

Table des matières

RESUME :	5
ABSTRACT:.....	6
ملخص:.....	7
NOMENCLATURE	8
ABREVIATION	10
INTRODUCTION GENERALE	11
Chapitre I : Contexte énergétique et technologique	
I.1 INTRODUCTION :.....	13
I.2 ENJEUX ECONOMIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX :	13
I.3 LES PILES A COMBUSTIBLE : ETAT DE L'ART	14
I.3.2 BREF HISTORIQUE [1, 2,3] :	14
I.3.2 LA FILIERE D'HYDROGENE :.....	15
I.3.3 LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES DES PACs :	16
I.3.3.1 <i>Les piles à oxyde solide (SOFC) :</i>	18
I.3.3.2 <i>les piles à sel (carbonate) fondu (MCFC) :</i>	18
I.3.3.3. <i>Les piles alcalines (AFC) :</i>	19
I.3.3.4. <i>Les piles à électrolyte acide :</i>	20
I.3.3.5. <i>La pile à acide phosphorique (PAFC) :</i>	20
I.3.3.6. <i>La pile E P S (PEMFC) :</i>	21
I.3.4. DOMAINES D'APPLICATIONS DES PILES A COMBUSTIBLE :.....	23
I.3.4. 1 . <i>Les applications transports :</i>	23
I.3.4.2. <i>Les applications stationnaires :</i>	25
I.3.4.3. <i>Les applications portables :</i>	26
I.4 LA PILE PEMFC (PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL) :	27
I.4 .1. GENERALITES SUR LA PEMFC :	27
I.4 .2. PRINCIPE :	28
I.4 .3.ARCHITECTURE DE LA PEMFC :	29
I.4.3.1. <i>Les électrodes (anode et cathode) :</i>	30
I.4 .3. 2. <i>L'électrolyte (membrane) :</i>	31
I.4 .3. 3. <i>Les plaques bipolaires ([30], [31]) :</i>	32
I.4 .3. 4. <i>Les couches de diffusion :</i>	34
I.5 AVANTAGES ET INCONVENIENTS :	35
I.5.1. LES AVANTAGES :	35
I.5.2. LES INCONVENIENTS :	36
I.6 TRAVAUX DE THESE :	37
I.7 .CONCLUSION :	38

Chapitre II : Caractérisation des phénomènes ayant lieu dans le catalyseur d'une PEMFC

II.1 INTRODUCTION	39
II.2 DESCRIPTION DES PHENOMENES AYANT LIEU DANS LE CATALYSEUR D'UNE PEMFC :	40
II.2.1 Transport d'eau :	40
II.2.2 Phénomènes ohmiques : Transport des protons	47
II.2.3 Phénomènes électrochimiques :	47
II.2.4 Phénomènes fluidiques :	48
II.2.5 La diffusion des gaz :	48
II.2.6 Phénomènes de perméation des gaz :	49
II.2.7 Phénomènes thermiques :	50
II.2.8 La courbe de polarisation :	51
II.3 OBJECTIFS STRATEGIQUES :	52
II.4 CONCLUSION	53

Chapitre III : Modélisation numérique et simulation

III.1 INTRODUCTION :	54
III.2 ANSYS-FLUENT : [48]	54
III.3 LA METHODE DES VOLUMES FINIS :	55
III.4 LES ETAPES DE SIMULATION :	55
III.4.1 LE MODELE PHYSIQUE :	56
III.4.2 LE MODELE MATHEMATIQUE : [49]	58
III.4.2.1 Modèle électrochimique :	58
III.4.2.2 Les équations de transport massique :	58
III.4.2.3 Equation d'Energie	60
III.4.3 LE MAILLAGE :	60
III.4.4 ZONES ATTRIBUES :	62
III.4.5 HYPOTHESES :	62
III.4.6. LES PARAMETRES PHYSIQUES :	63
III.4.7 LES CONDITIONS AUX LIMITES :	65
III.5 CRITERE DE CONVERGENCE :	65
III.5.1 VÉRIFIER LA DENSITE COURANTE RAPPORTÉE :	66
III.5.2 CALCULER LE FLUX COURANT A TRAVERS LES TERMINAUX :	66
III.5.3 MESURER LA CONSOMMATION DES ESPECES DU REACTIF :	67
III.6 CONCLUSION :	69

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 INTRODUCTION :	70
IV.2 LA COURBE DE RESIDU	70
IV.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS :	71
IV .3.1 VARIATION DE DENSITE DU COURANT (A/M ²) :	71
IV .3.2 VARIATION DE LA FRACTION MASSIQUE DE H ₂ :	72
IV .3.3 VARIATION DE LA FRACTION MASSIQUE D'O ₂ :	73
IV .3.4 VARIATION DE LA FRACTION MASSIQUE DE H ₂ O :	74

IV .3.5	VARIATION DE LA TEMPERATURE STATIQUE (K) :.....	75
IV .3.6	CONTOUR DE LA TEMPERATURE STATIQUE DU CATALYSEUR ET LA COUCHE DE DIFFUSION :.....	76
IV.4 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES PERFORMANCES :		76
IV.5 CONCLUSION :		78
CONCLUSION GENERALE :		79
Bibliographie.....		80

Listes des figures & Tableaux

Figure. I. 1.	Pile à combustible.....	14
Figure. I. 2.	Chaine idéale d'hydrogène : Production / Stockage/ Utilisation.	16
Figure. I. 3.	Schéma illustrative des types de PAC.....	17
Figure. I. 4.	pile à oxyde solide (SOFC) ; d'après Tannenberger	18
Figure. I. 5.	pile à sel fondu d'après Tannenberger	19
Figure. I. 6.	pile à électrolyte alcalin. D'après Tannenberger	20
Figure. I. 7.	pile à acide phosphorique. D'après Tannenberger	21
Figure. I. 8.	Bus Citaro Mercedes-Benz et Honda FCX Clarity.	23
Figure. I. 9.	Direct fuel Cell DFC®3000.....	25
Figure. I. 10.	Micro-générateurs et portables-PAC méthanol direct (portable).....	27
Figure. I. 11.	Schéma de principe d'une PEMFC.	28
Figure. I. 12.	Principaux constituants de la PEMFC.....	29
Figure. I. 13 .	Représentation schématique d'un point triple.	30
Figure. I. 14.	Montage d'une membrane entre les plaques bipolaires.	31
Figure. I. 15.	Une plaque bipolaire.....	32
Figure .I. 16.	Schéma d'une couche de diffusion.....	34
Figure .II. 1.	Description générale des phénomènes physico-chimiques Au sein d'une pile PEMFC.....	40
Figure .II. 2.	Phénomènes de transport d'eau au sein d'une cellule électrochimique type PEM.	41
Figure .II. 3.	Mécanismes de transport de l'eau dans une membrane.	42
Figure .II. 4.	Schématisation de la structure d'une de PEMFC.	43
Figure .II. 5.	Configuration de l'apport du gaz par les canaux de mono ou bipolaire.....	46
Figure .II. 6.	Vue d'une couche de diffusion obtenue par microscopie électronique à balayage.	49
Figure .II. 7.	Schéma de la diffusion de l'oxygène à la cathode.	49
Figure .II. 8	Courbe de polarisation.....	51
Figure. III. 1.	La géométrie à étudier (Seul-canal, contre-courant PEM).....	56
Figure. III. 2.	Le maillage.....	61
Figure. III. 3.	La géométrie après le maillage.....	61
Figure. III. 4.	Les valeurs de la densité du courant à chaque itération.	66
Figure .III. 5.	La densité du courant au niveau du terminal-a, c.	66

Figure .III. 6. Liste des débits massique des quatre espèces à travers les différentes zones.....67

Figure .IV. 1. Courbe de résidu70

Figure .IV. 2 Flux de courant à une section transversale sur tout le largueur de la cellule PEM.71

Figure .IV. 3. Contours de la fraction massique d'hydrogène le long de la cellule (coté anode),a):2D,b):3D....72

Figure .IV. 4 .Contours de la fraction massique d'oxygène le long de la cellule (coté cathode),a):2D,b):3D...73

Figure .IV. 5. Contours de la fraction massique de l'eau le long du canal.....74

Figure .IV. 6. Contours de température statique le long de la Longueur de Canal.....75

Figure .IV. 7. Contour de température (catalyseur, couche de diffusion)76

Figure .IV. 8. Évolution de la densité de courant en fonction de la température77

Tableau I. 1. Récapitulatif sur les différents types de piles à combustible.....22

Tableau. III. 1. Les mesures de la géométrie.....57

Tableau. III. 2. Attribution des conditions aux limites.62

Tableau. III. 3. Les paramètres physicochimiques64

Tableau. III. 4. Les conditions aux limites.65

Tableau .IV. 1. Variation de la densité de courant en fonction de la température.....77

Résumé :

La pile à combustible transforme l'énergie chimique en énergie électrique grâce à un empilement de différentes couches lamellaires. Des phénomènes présents aux multi interfaces spécialement au niveau de la couche catalytique agissent de manière plus ou moins directe sur les performances et la durée de vie de la pile. Nous avons défini les différents types de PAC, leurs principes de fonctionnements, puis nous avons choisi la PEMFC en particulier à cause de ses avantages et son future prometteur. Par contre, elle est handicapée par le coût des catalyseurs et de la membrane ainsi que la gestion de l'eau formée qui est critique.

L'objectif de cette étude est de fournir une vue interne des phénomènes physico-chimiques qui passent dans le cœur de la PEMFC pour les mieux comprendre, et voir la façon avec laquelle ils affectent les performances de cette dernière. Pour cela une simulation 3D a été mise au point à l'aide du logiciel de simulation « Ansys 14.5 » qu'il contient un module spécial pour la PEMFC « add-on-module PEMFC » pour extraire les résultats voulus.

Mots clés : PEMFC–catalyseur – phénomènes physico-chimique– simulation 3D – Ansys 14.5.

Abstract:

The fuel cell transforms the chemical energy in electric energy by a stacking of different lamellar layers. The phenomena present to the multi interfaces especially to the level of the catalytic layer that acts more or less on the performances and the life span of the battery. We have defined the different types of PACs their working principle, then we chose the PEMFC in particular because of its advantages and their promising future. On the other hand, the catalyst cost and the membrane as well as the water management, which is a critical point, handicap it.

The objective of this study is to provide an insight of the Physic-chemical phenomena that happens in the heart of the PEMFC for a better understand them, and to see in what way they affect it the performances. That is why a 3D simulation has been realized using the simulation software “Ansys 14.5” which contains a special module for the PEMFC “addon-modulates PEMFC” to extract the wanted results.

Key words: PEMFC – catalyst – physic-chemical phenomena – 3D simulation

ملخص:

خلية الوقود عبارة عن بطارية تقوم بتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية، تكون من عدة طبقات مختلفة وهي مقر عدة ظواهر خاصة على مستوى الطبقة المحفزة والتي تؤثر على الأداء ومدة الحياة الخاصة بها.

لقد ذكرنا في هذه المذكرة مختلف خلايا الوقود، مختلف مكوناتها وأساس عملها، ثم اخترنا خلية الوقود ذات "غشاء ناقل للبروتونات" PEMFC وهذا لكترة محسنها، لكن مازال ثمنها باهظاً وذلك لارتفاع ثمن مكوناتها وشكلالية إدارة الماء مما أدى إلى عرقلة تطورها.

الهدف من هذه الدراسة هو تقديم نظرة داخلية لفهم الظواهر الفيزيوكيميائية التي تحدث في قلب الخلية لها، ومنها بعمل محاكاة ثلاثة الأبعاد بواسطة برنامج ANSYS الذي يحتوي على نظام خاص بالخلية PEMFC.

الكلمات مفاتيح: بطارية- PEMFC - الطبقة المحفزة- الظواهر الفيزيوكيميائية- محاكاة ثلاثة الأبعاد ANSYS

Nomenclature

V_0	Tension	(V)
R_0	Résistance équivalente de contact à la conduction des électrons	(Ω)
R_M	Résistance de la membrane	(Ω)
i	Densité de courant	($A \cdot cm^{-2}$)
r_M	La résistance spécifique de la membrane	($\Omega \cdot cm$)
l	L'épaisseur de la membrane	(μm)
A	La surface active de la pile	(cm^2)
V_{act}	Tension d'activation	(V)
R	Constante des gaz parfaits	($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
T	Température	(K)
n	Nombre d'électrons échangés lors de la réaction	
F	Constante de Faraday (96485000)	($C \cdot mol^{-1}$)
$i_{a,c}$	Densité de courant	($A \cdot cm^{-2}$)
$i_{a,c}^0$	Densité de courant d'échange local	($A \cdot cm^{-2}$)
$[\] []_0$	Concentration locale des espèces, valeur de référence	($kg \cdot mol \cdot m^{-3}$)
$\gamma_{a,c}$	Dépendance de concentration	
$\alpha_{a,c}$	Coefficient de thermo-résistance (à l'anode ou à la cathode).	(K^{-1})
$\eta_{a,c}$	Surtension (à l'anode ou à la cathode).	(V)
m_i	Teneur massique des constituants	
ρ	Massé volumique de l'espèce	($kg \cdot m^{-3}$)
u, v, w	Vecteurs de vitesse suivant (x,y,z)	($m \cdot s^{-2}$)

S_i	Terme source des espèces	
β	Coefficient isentropique ou perméabilité	
μ	Viscosité du mélange	(Kg. m ⁻¹ .s ⁻¹)
ε	Fraction volumique de phase gazeuse dans la région poreuse	
c_p	Capacité calorifique	(J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
k^{eff}	Conductivité ionique effective dans les milieux poreux.	
S_Q	Terme source de l'équation d'énergie.	
q	Le débit massique.	(kg/s)
M	La mass molaire.	(kg/kmol)

Abréviation

PAC	Pile A Combustible
MCI	Moteur à Combustion Interne
R&D	Research and Development
PEFC	polymer electrolyte fuel cell
PEMFC	proton exchange membrane fuel cell
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell
TC	Triple Contact
MCFC	Molten carbonate Fuel Cell
PTFE	Poly Tetra Fluoro Ethylene
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
AFC	Alkaline Fuel Cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
AME	Assemblage Membrane Electrode
GDL	Gaz Diffusion Layer
EDP	Equations aux Dérivées Partielles
MVF	Méthode des Volumes Finis
CFD	computationnel fluide Dynamics
CCL	Cathode Catalyst Layer
MPL	Micro-porous Layer

Introduction générale

Le développement des nouvelles énergies est un défi majeur, suite aux changements climatiques dus à la pollution d'une part, et d'une autre part, l'épuisement des énergies fossile. Les technologies de l'hydrogène et en particulier les piles à combustible (PAC) à basse températures prévalent de nombreux avantages pour être les sources d'énergie de demain. Elles peuvent être utilisées dans plusieurs domaines comme le transport automobile, les applications stationnaires (cogénération, groupe électrogène) et les applications portables (téléphones, ordinateurs portables).

Bien que les PAC de type PEM (pile à membrane échangeuse de protons) représentent de plusieurs avantages capables de provoquer l'évolution du domaine énergétique, il reste plusieurs problèmes à résoudre avant qu'elle soit utilisables. La présence de plusieurs phénomènes physico-chimiques qui se produisent dans le cœur de la pile (réactions électrochimiques, phénomènes hydrauliques, thermiques, mécaniques, électriques...) rend cette dernière très complexe et difficile à maîtriser.

Dans ce contexte, la modélisation mathématique et la simulation se positionnent comme des outils précieux pour la compréhension, la prédition et l'amélioration du comportement des systèmes PAC. Ce mémoire s'inscrit dans ce cadre.

Les travaux présentés dans ce mémoire constituent une contribution à la modélisation des phénomènes qui auront lieu dans la PAC du type PEM. Ils concernent la simulation d'une partie d'une cellule élémentaire PEMFC et voir le comportement des gaz, et les réactions chimiques.

Ce mémoire est présenté sous la forme de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous effectuons un état de l'art sur la PAC. Le chapitre commence par une mise au point des enjeux environnementaux et économiques, puis une présentation historique de la pile. Ensuite, on parle un peu sur l'hydrogène, (rôle, source, utilisation). Après cela, on mentionne les différentes types de PAC et leurs domaines d'application, puis on consacre une partie complète sur la PEMFC dans laquelle on explique le principe de fonctionnement, et les différents composants. Enfin, on discute sur les nombreux avantages et inconvénients de cette dernière.

Le deuxième chapitre est consacré à la définition des phénomènes physico-chimiques ; transport d'eau (nous avons approfondi dans ce phénomène car il consiste le problème majeur de ces piles), les pertes ohmiques, les phénomènes électrochimiques due aux réactions chimiques au niveau des

électrodes, et aussi les phénomènes thermiques et fluidiques. Puis en arrive à la courbe de polarisation qui définit l'impact de chaque phénomène mentionné sur les performances de la PEMFC

Le troisième chapitre est consacré à la préparation de la simulation, le choix du logiciel, sont principe de calcule, pour ça nous avons utilisé « Ansys 14.5 » comme un simulateur qui travaille par la méthode des « Volume finie » et nous avons choisi une géométrie 3D qui a été réaliser en utilisons le logiciel « Gambit 2.3.16». Puis en a défini les paramètres du problème ; ensuite le modèle mathématique qui inclue les équations gouvernantes de problème entamé. Après l'extraction des résultats en passe à la vérification de ces derniers.

Dans le quatrième et dernier chapitre, on a la visualisation des résultats, l'interprétation des différentes figures et courbes qui donne une vue interne des phénomènes qui passe dans chaque composant de la pile.

Chapitre I :

CONTEXTE ENERGETIQUE

ET

TECHNOLOGIQUE

I.1 Introduction :

L'énergie a une importance telle que nous en sommes devenus dépendants. L'économie de plusieurs pays producteurs de pétrole comme l'Algérie est basée sur les hydrocarbures, alors que ceux-ci tendent à disparaître. Il est donc devenu indispensable de trouver une source d'énergie alternative.

La solution est le recours aux énergies nouvelles telles que les énergies renouvelables, du fait qu'elles sont inépuisables, et même si ses sources d'énergie existent depuis la nuit des temps, mais leurs exploitations techniques ne sont révélées qu'à la fin du dix-neuvième siècle pour certains pays. Le choix de l'hydrogène comme vecteur énergétique n'est plus une question à débattre, car mis à part ces quelques inconvénients, totalement maîtrisable par le développement de la technologie, il convient absolument à ce que l'hydrogène devient le vecteur énergétique du futur et cela grâce à la pile à combustible.

I.2 Enjeux économiques et environnementaux :

Le développement de nos sources de production d'énergie s'est déroulé principalement dans un souci d'efficacité en oubliant souvent les conséquences sur l'environnement. Depuis peu, des mesures internationales ont été prises afin de réduire les rejets de gaz à effet de serre, comme le CO_2 (dioxyde de carbone). L'une des mesures les plus importantes concerne les accords de Kyoto en 1997, qui engagent les pays signataires à réduire leurs émanations de gaz à effet de serre à des niveaux inférieurs à 5,2 % comparativement à ceux de 1990 et ce, entre les années 2008 et 2012.

Dans les décennies à venir, nous devrons répondre à une demande d'énergie en hausse alors que les réserves en ressources fossiles sont limitées et qu'il est nécessaire de réduire les émissions de gaz à effet de serre, de CO_2 en particulier.

La solution serait donc de remplacer petit à petit les carburants actuels par l'hydrogène. Lors de sa combustion avec de l'air dans un MCI, l'hydrogène rejette de l'eau avec des oxydes nitreux (NO_x) compte-tenu de la présence d'azote dans l'air mais le CO_2 n'est pas formé. Une alternative au MCI est la pile à combustible. Une PAC fonctionnant à l'hydrogène convertit directement l'énergie chimique du combustible en électricité et chaleur en ne produisant que de l'eau. Il s'agit de la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau.

I.3 Les piles à combustible : état de l'art

Une pile à combustible est un générateur d'énergie électrique. Elle transforme directement l'énergie chimique du combustible en énergie électrique. C'est un système qui ne produit pratiquement pas de nuisances sonores, puisqu'il ne comporte pas de composants mécaniques en mouvement, comme les turbines et les moteurs. De plus, le courant électrique est produit tant que la pile est alimentée conjointement en combustible (hydrocarbures, alcools, biomasse, gaz naturel, hydrogène) et en comburant (oxygène de l'air). Aujourd'hui, la pile à combustible a atteint une maturité technique la rendant opérationnelle dans plusieurs domaines d'applications.

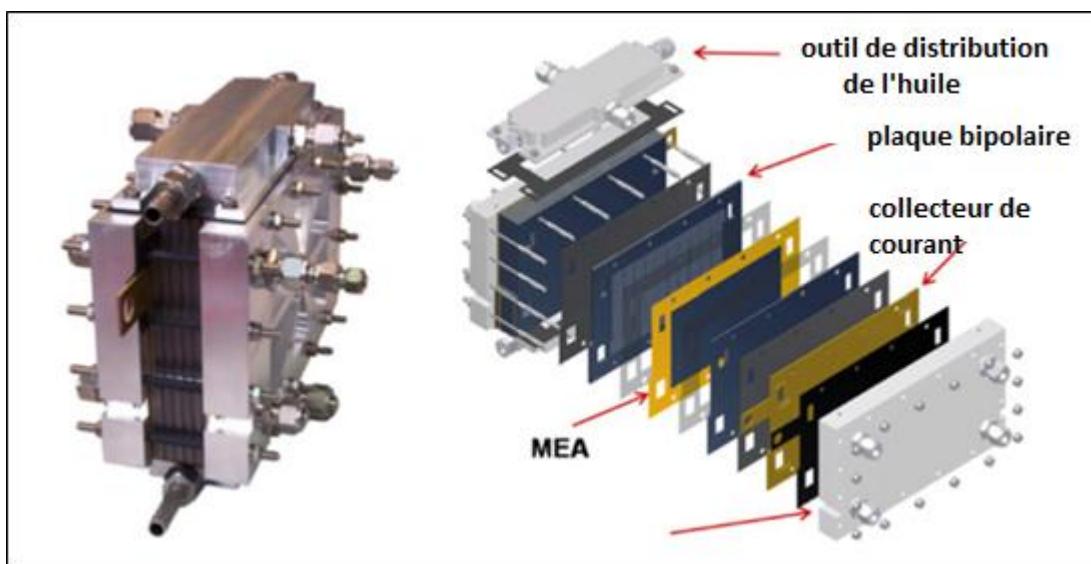


Figure. I. 1 .Pile à combustible.

I.3.2 Bref historique [1, 2,3] :

- **1671** : Robert Boyle dissout des tournures de fer dans de l'acide chlorhydrique dilué et rapporte que les 'vapeurs' dégagées sont hautement inflammables.
- **1766** : Le chimiste britannique Henry Cavendish parvient à isoler une étrange substance gazeuse qui en brulant dans l'air, donne de l'eau : "L'Hydrogène".
- **1781** : Appelé jusqu'alors "gaz inflammable", ce gaz fut nommé "Hydrogène" en **1783** par le grand chimiste français Antoine Lavoisier qui a effectué la synthèse de l'eau.
- **1782** : Les frères de Montgolfier gonflèrent des petits ballons avec de l'hydrogène pour les voir s'envoler.

- **Le 1er décembre 1783** : Jacques Charles poursuivit ces travaux et découla avec un ballon gonflé à l'hydrogène et parcourut 35 Km.
- **1804** : Le français Louis Joseph Gay-Lussac et l'allemand Alexander Von Humboldt démontrent conjointement que l'eau est composée d'un volume d'oxygène pour deux volumes d'hydrogène.
- **1839** : L'anglais William R. Grove découvre le principe de la pile à combustible : il s'agit d'une réaction chimique entre l'hydrogène et l'oxygène avec production simultanée d'électricité, de chaleur et d'eau en utilisant des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte.
- **1898** : James Dewar produit pour la première fois de l'hydrogène liquide.
- **1900** : Le premier "Zeppelin" effectue son vol inaugural, rempli d'hydrogène.
- **1931** : Harold Urey découvre le deutérium.
- **1939–1953** : L'anglais Francis T. Bacon fait progresser les générateurs chimiques d'électricité qui permettent la réalisation du premier prototype industriel de puissance.
- **Au début des années 1950**, l'idée d'utiliser de l'hydrogène dans un réacteur pour la propulsion d'avion.
- **1960** : À partir de cette date, la NASA utilise la pile à combustible pour alimenter en électricité ses véhicules spatiaux (capsules Apollo et Gemini).

I.3.2 La filière d'Hydrogène :

L'hydrogène (H) est l'élément le plus abondant dans l'univers. Il compose 75% de la masse de toute la matière dans les étoiles et les galaxies. Un atome d'hydrogène a seulement un proton et un électron. Cependant l'hydrogène comme gaz (H_2) n'existe pas naturellement sur terre et se présente sous formes composées. Combiné avec l'oxygène, c'est l'eau (H_2O).

Combiné avec le carbone, il forme les composés organiques tels que le méthane (CH_4), le charbon ou le pétrole. La plupart de l'énergie que nous utilisons aujourd'hui vient des carburants fossiles. Seulement sept pour cent viennent des sources d'énergie renouvelable.

Dans une optique de raréfaction des carburants fossiles, l'hydrogène apparaît comme un vecteur énergétique prometteur. Puisque le gaz d'hydrogène n'existe pas naturellement sur terre, il faut le produire.

Il y a plusieurs manières de faire cela. Si l'hydrogène est produit à partir de l'électrolyse de l'eau, l'électrolyseur étant alimenté à partir d'une source d'énergie renouvelable (panneau solaire, éolienne ou turbine hydroélectrique), il n'y aura pas d'émissions de dioxyde de carbone. Le développement des

piles à combustible conduira à différents modes de production liés aux méthodes locales de production énergétique. En raison de l'abondance de gaz naturel, de la disponibilité du méthanol et du propane, et du manque d'une infrastructure de production et de distribution de l'hydrogène, on prévoit que les carburants hydrocarbures seront les carburants dominants pour les applications stationnaires de piles à combustible. Tant que ces carburants sont disponibles à faible coût, le reformage hydrocarbure est la méthode la plus simple et la plus efficace pour produire de l'hydrogène. [4]

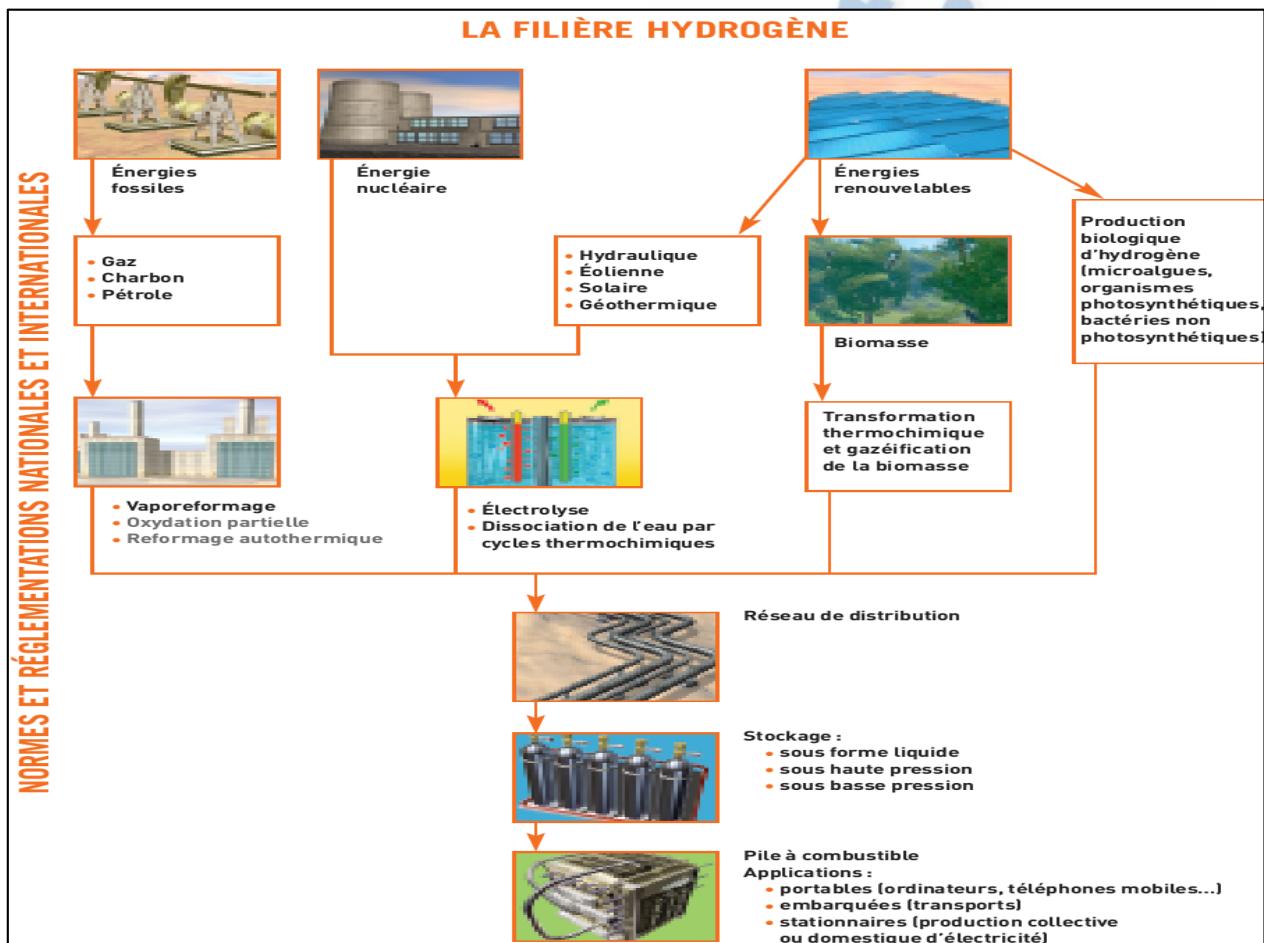


Figure I. 2. Chaine idéale d'hydrogène : Production / Stockage/ Utilisation.

I.3.3 Les différentes technologies des PACs :

Depuis le début des programmes spatiaux américains de R&D sur les piles à combustible, plusieurs types de classifications ont été utilisés. Il existe actuellement cinq technologies de piles à combustible classées selon la nature de leur électrolyte dont résulte leur température de fonctionnement, basse (<150°C), moyenne (200°C), haute (650°C-1000°C). [5]-[6]-[7]

On les désigne couramment à l'aide de sigles anglais indiquant l'électrolyte utilisé (exception : DMFC qui veut dire *Direct Methanol Fuel Cell*, un type particulier de *Polymer Electrolyte Fuel Cell*(PEFC)).

❖ *Les piles fonctionnant à basse température :*

- Pile à membrane polymère échangeuse de protons, Proton Exchange Membrane Fuel Cell : PEMFC
- Pile alimentée directement par méthanol, Direct Methanol Fuel Cell : DMFC.
- Pile alcaline, Alkaline Fuel Cell : AFC.
- Pile à acide phosphorique, Phosphoric Acid Fuel Cell : PAFC.

❖ *Les piles fonctionnant à haute température :*

- Pile à carbonate de fondu, Molten Carbonate Fuel Cell : MCFC.
- Pile à oxyde solide, Solid Oxide Fuel Cell : SOFC.

Un autre facteur à considérer est l'utilisation du combustible. S'il est directement alimenté dans la pile, il sera question de pile à alimentation directe. Si le combustible doit subir une transformation chimique, par exemple le reformage du méthane à la vapeur, pour devenir utilisable, il est alors question de pile à alimentation indirecte.

Dans ce qui suit, chaque type de pile sera décrit séparément et une section complète sera allouée à la pile à membrane échangeuse de protons(PEMFC).

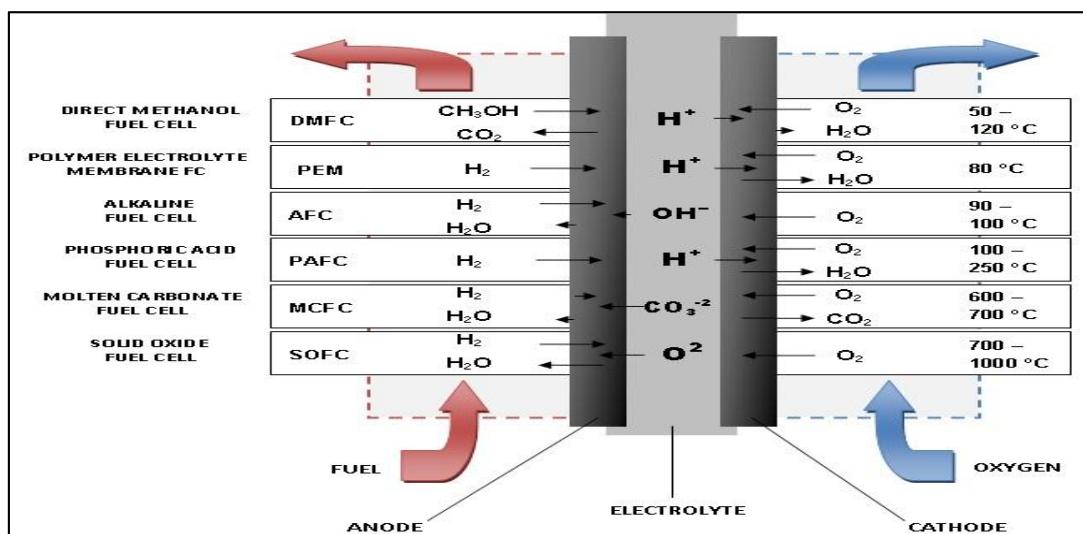
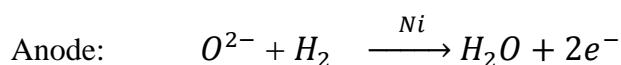
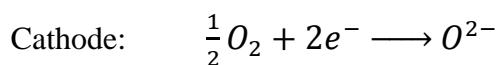


Figure. I. 3.Schéma illustratif des types de PAC.

I.3.3.1 Les piles à oxyde solide (SOFC) :

L'électrolyte est ici une céramique (zircone ZrO_2 , dopée par de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3) à très haute température (1000-1100°C) qui transporte l'oxygène de la cathode à l'anode sous forme O^{2-} . Des oxydes, tels que $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$, sont utilisés comme catalyseurs cathodiques.

Les demi-réactions s'écrivent donc ainsi :



Le fonctionnement est illustré par la Figure. I.4.

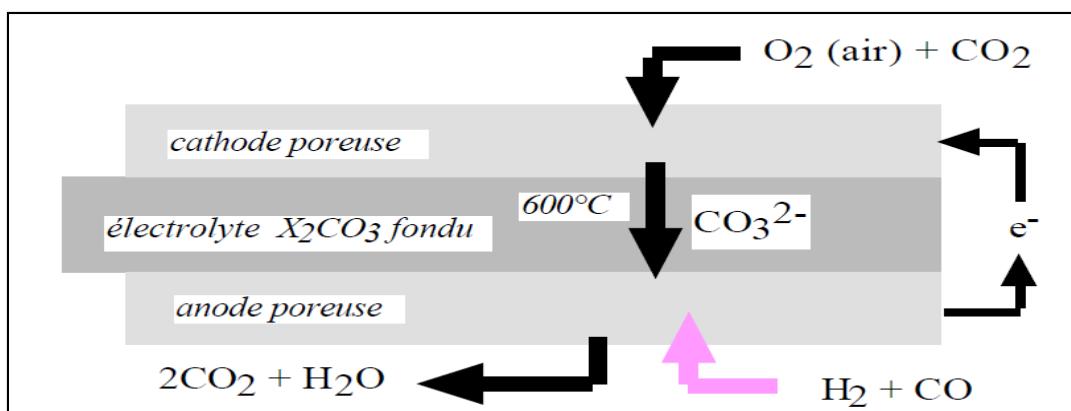
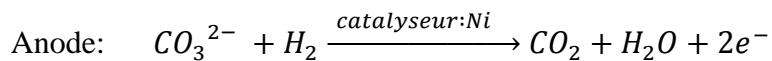
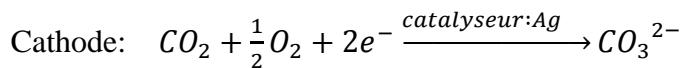


Figure. I. 4. pile à oxyde solide (SOFC) ; d'après Tannenberger [8].

I.3.3.2 les piles à sel (carbonate) fondu (MCFC) :

L'électrolyte est un mélange eutectique de carbonate fondu à haute température (500-750°C) qui transporte l'oxygène de la cathode à l'anode sous forme CO_3^{2-} , à l'aide du gaz carbonique présent dans le comburant.

Les demi-réactions s'écrivent donc ainsi, sur catalyseurs non nobles :



Le fonctionnement est illustré par la Figure. I.5.

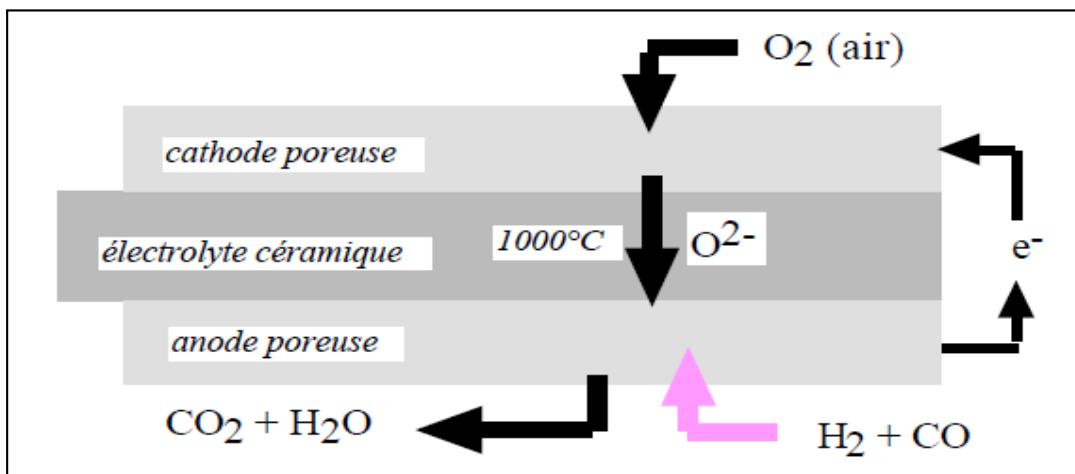
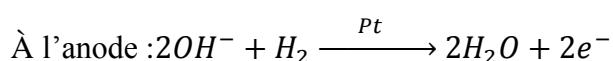
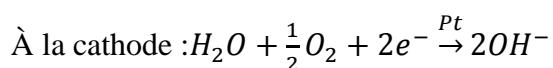


Figure. I. 5. pile à sel fondu d'après Tannenberger [8].

I.3.3.3. Les piles alcalines (AFC) :

Ces piles, l'électrolyte permet le passage d'ions hydroxyles OH^- , de la cathode à l'anode. Il s'agit d'une solution aqueuse de potasse concentrée (KOH 6 à 13 M suivant la température) dont la température reste comprise entre 80 et 200°C. Les électrodes sont en nickel poreux. On a donc :



Le fonctionnement est illustré par la Figure. I. 6.

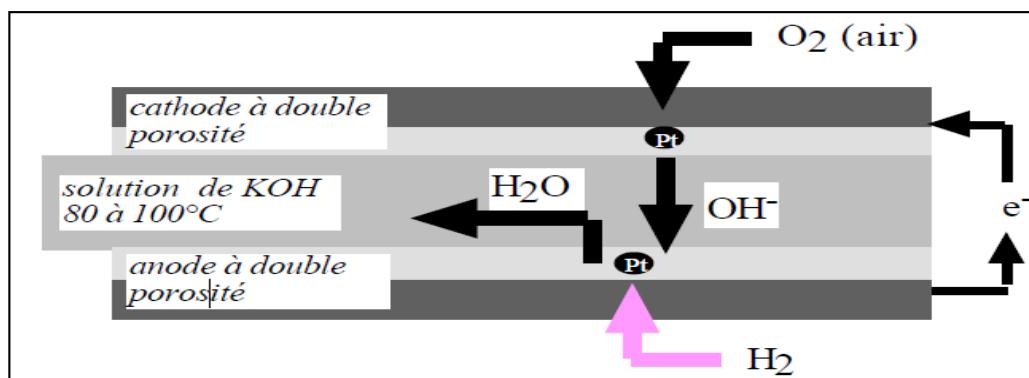


Figure. I. 6.pile à électrolyte alcalin. D'après Tannenberger [8].

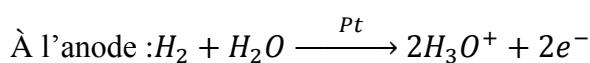
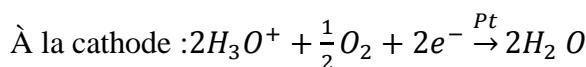
I.3.3.4. Les piles à électrolyte acide :

L'électrolyte acide transporte les protons de l'anode à la cathode. Ces piles fonctionnent à températures modérées (80 à 250°C) mais utilisent le platine comme catalyseur. Les premiers prototypes utilisaient une solution d'acide sulfurique comme électrolyte. Cela reste globalement le cas de la pile directe au méthanol, mais pour l'hydrogène, on a choisi l'acide phosphorique et bien sûr les membranes perfluorosulfonées pour le remplacer.

I.3.3.5. La pile à acide phosphorique (PAFC) :

L'électrolyte est de l'acide phosphorique très concentré (97%) qui a une très faible tension de vapeur et permet un fonctionnement jusqu'à 250°C. Les électrodes, destinées à séparer le gaz de la solution, sont hydrophobes (en général un tissu de carbone comprenant du PTFE).

On a les demi-réactions suivantes :



Le principe général est illustré sur la Figure.I.7.

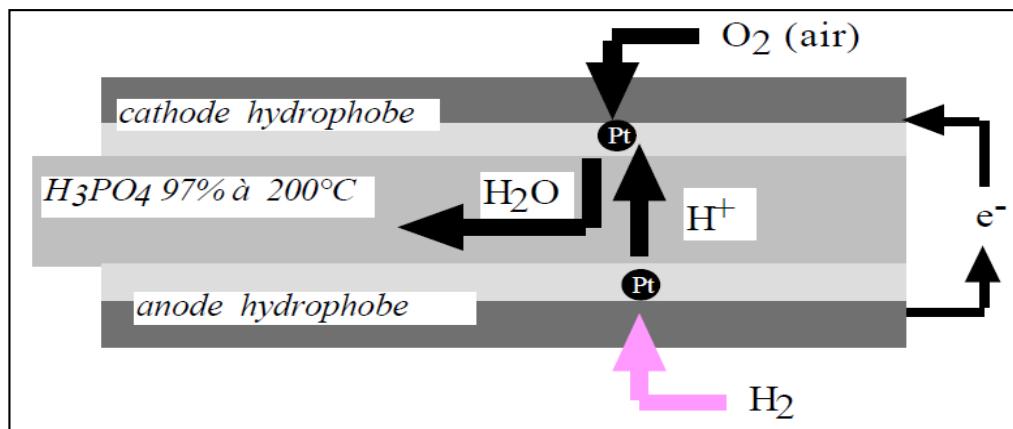


Figure. I. 7. pile à acide phosphorique. D'après Tannenberger [8].

I.3.3.6. La pile E P S (PEMFC) :

Les piles à combustible à Électrolyte Polymère Solide constituent le sujet de cette étude, on trouvera dans la partie I.4. Ci-dessous, une description détaillée de son principe de fonctionnement.

Tableau I. 1. Récapitulatif sur les différents types de piles à combustible.

	AFC	PAFC	PEMFC	DMFC	MCFC	SOFC
	BASSE TEMPERATURE					
TEMPERATURE	50à250°C	150à220°C	70à100°C	70à90°C	600à800°C	700à1050°C
ELICTROLYTE	Potasse(KOH) liquide	Acide phosphorique liquide	Membrane en polymère solide	Membrane en polymère solide	Sel de carbone fondu liquide	Céramique Solide
COMBUSTIBLE POSSIBLE	Hydrogène	Hydrogène Gaz naturel (reformage)	Hydrogène	Méthanol	Hydrogène, gaz naturel Méthanol...	Hydrogène, gaz naturel Méthanol...
GAMME DE PUISSANCE	1W à100Kw	200KWà100MW	1Wà10MW	1W à plusieurs KW	500KW à 10MW	1KW à 100MW
RENDEMENT ELECTRIQUE	55-60%	35-45% +75avec cogénération	30-45%		50-60%	50-55% 70% en cogénération
APPLICATION	Spatial Défense Equipement portable.	Stationnaire Cogénération, transport	Spatial Transport Stationnaire Equipement portable	Transport Equipement portable	Stationnaire Transport Cogénération Production Décentralisée	Stationnaire Cogénération
PRINCIPALEAUX CONSTRUCTEUR	ZEVO IFC	IFC(ONCI) FUJI SIEMENS	BALLARD NUEVERA H-POWER AXANE HELION	SIEMENS HITACHI SMART FUEL CELL	MC-POWER ERC	SIEMENS WESTIGH- OUSE SULZER
ETAT DE MARCHE	COMERCIA- LISEE	COMMERCIALISEE R&D	COMMERCIALISEE R&D	COMMERCIALISEE R&D	R&D	R&D expérimental

I.3.4. Domaines d'applications des piles à combustible :

La PAC peut être utilisée dans quasiment toutes les applications où de l'énergie électrique est demandée. Nous distinguons principalement trois familles d'applications [9] :

- ✓ Les applications de transport dans lesquelles les piles sont utilisées pour l'entraînement ou la fourniture d'électricité pour les appareils de bord dans des systèmes mobiles embaqués (automobile, ferroviaire, aéronautique, spatiale, sous-marine).
- ✓ Les applications stationnaires où les piles fournissent de l'énergie électrique et thermique dans des réseaux ou dans des installations décentralisées.
- ✓ Les applications portables qui couvrent un grand champ d'appareils électriques (ordinateurs et téléphones portables, caméscopes, etc.).

I.3.4. 1 .Les applications transports :

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible depuis le début des années 90. Parmi les différentes piles étudiées, à l'heure actuelle, celle à membrane polymère protonique PEMFC est sans doute la mieux adaptée aux applications automobiles et la plus prometteuse grâce à sa faible température de fonctionnement, sa simplicité de fabrication, sa meilleure réactivité et son bon rendement [10, 11].



Figure. I. 8. Bus Citaro Mercedes-Benz et Honda FCX Clarity.

Actuellement, cette technologie est bien maîtrisée. De nombreux prototypes ont vu le jour depuis 1993. Malgré l'existence de plusieurs prototypes présentés avec de l'hydrogène stocké à bord (sous forme liquide, gazeuse ou dans un hydrure métallique), le combustible qui sera très probablement utilisé dans une première phase est un combustible hydrogéné (méthanol, hydrocarbure) alimentant un reformeur embarqué, et ce pour des raisons de sécurité, de réglementation et de logistique de distribution.

Au cours de la période 2009-2015, les constructeurs prévoient de vendre à prix bas pour ouvrir le marché et emmagasiner de l'expérience, comme l'a annoncé le directeur de la recherche de Daimler, « le prix d'un tel véhicule sera aux environs de celui d'un diesel hydride ». La commercialisation du bus Mercedes-Benz Citaro par le constructeur Mercedes-Benz propulsée à l'hydrogène est prévue en 2015 (cf. Figure. I.8) [12, 13].

Mais jusqu'à maintenant, c'est Honda qui a pu mettre en évidence l'utilisation à grande échelle de ce type de véhicule avec sa très innovante Berline FCX Clarity (Figure. I.8), qui n'émet pas de CO₂ en roulant grâce à la pile à combustible (élue voiture verte de l'année 2009 au niveau mondial). Dans les trois ans à venir, Honda compte vendre environ 200 unités de ce modèle, au Japon et aux Etats-Unis [14].

La technologie des PEMFC appliquée pour le transport ne deviendrait financièrement rentable qu'à partir de 2020. A l'horizon de 2035 ce sera le marché mondial qui sera visé, avec une production annuelle supérieure à 50 millions de véhicules, soit 10 % du marché global.

Plusieurs prototypes de bus ont été construits à partir 1993. L'allemand DaimlerChrysler a présenté en 1997 un prototype de bus 'Nebus' de Mercedes-Benz. Fin 2003, il a lancé la livraison de 30 pré série Citaro dans 10 villes d'Européennes. En Juillet 2008, Beijing a lancé pour les jeux Olympiques trois autobus à pile à combustible et qui vont rester fonctionnels le long d'une ligne fixe comme démonstration publique des véhicules à énergie verte [15-16].

I.3.4.2. Les applications stationnaires :

Le marché mondial potentiel des piles à combustibles, pour la seule application stationnaire est estimé à 45 milliards d'euros à l'horizon de 2030. Quant au coût visé, il se situe autour de 1000 Euro/kW pour le système complet y compris l'installation. Au niveau actuel du développement de cette technologie, divers constructeurs essentiellement américains sont déjà engagés sur ce marché. La pile à combustible commence à intéresser de nombreux industriels de ce secteur, en particulier en France, Japon, Etats-Unis, etc. L'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications : la production collective (200 kW à quelques MW) et la production domestique ou individuelle (2 à 7 kW).

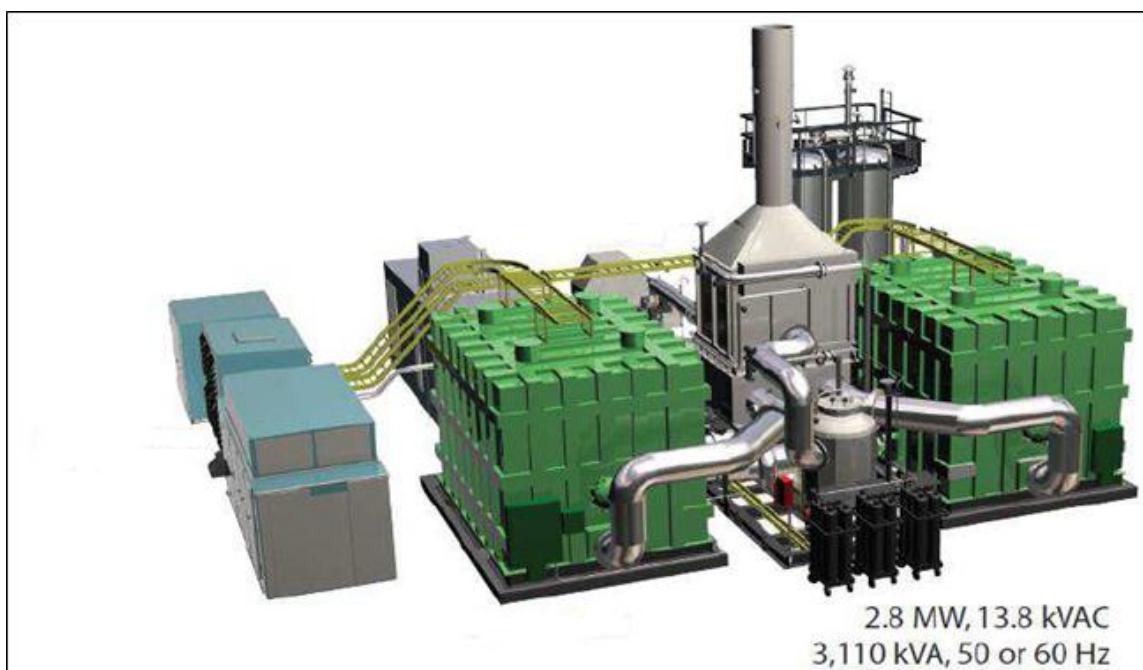


Figure. I. 9. Direct fuel Cell DFC®3000.

Plusieurs projets de démonstration existent déjà dans ce domaine. La plus grande centrale électrique de démonstration au niveau mondial a été construite par l'université de Technologie de Chine méridionale qui fonctionne sur le principe des piles à combustible type PEMFC. Au sein de la centrale, le gaz naturel est transformé d'abord en hydrogène, ensuite l'hydrogène entre dans les groupes générateurs des piles à combustible afin de produire le courant électrique et l'eau chaude. Cette centrale de démonstration fonctionne en continue. Le rendement énergétique atteint 90 %.

Fuel Cell Energy DFC® 3000 est parmi les grandes centrales des piles à combustible(MCFC), capable de fournir l'énergie électrique 24h/7j avec un rendement énergétique de 47%. Le système est particulièrement adapté pour des applications dans les hôpitaux, les universités, usines de traitement des eaux usées (cf. Figure I.9).

Le projet HYPER (Installation Permitting Guidance for Hydrogen and Fuel Cells Stationary Applications) en 2008 a été financé par la CE (European Commission) et 15 partenaires de la communauté Européenne ainsi que la Russie et les Etats-Unis [17]. Ce projeta comme objectif de générer de nouvelles connaissances dans le domaine de la sécurité de l'hydrogène, et l'application des PEMFC dans le stationnaire.

Dans le domaine domestique ou individuel (habitat), plusieurs projets sont en cours de réalisation. Une dizaine de prototypes sont en situation de tests, afin de passer à la commercialisation. La société américaine Plug Power LLC lance un générateur de 7 KW (Home-Gen 700). Ces appareils basés sur la technologie de pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) fournissent de l'électricité et de la chaleur à 60 °C (chauffage et eau chaude). Ils sont alimentés par des combustibles classiques : un reformeur transforme le combustible hydrocarboné (généralement du gaz naturel) en hydrogène [18].

I.3.4.3.Les applications portables :

Cette famille inclut essentiellement le téléphone mobile (qui nécessite une puissance de l'ordre de 400 mW et l'ordinateur portable (en moyenne 10 W). En effet, ces domaines connaissent une forte croissance. Ce marché bien plus hétérogène est celui des applications portables ou de niche. Comme dans les applications spatiales ; ce n'est pas le coût qui est déterminant ici, mais la commodité d'usage [20, 21].

Panasonic vient de présenter deux modèles de DMFC, pour remplacer la batterie d'un portable par un réservoir de méthanol en plastique comme on remplacerait la cartouche d'un stylo à plume. L'autonomie ne sera alors limitée que par la taille du réservoir d'hydrogène ou de méthanol (l'utilisateur rechargea son portable comme il recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes). Chaque recharge donnera 3 à 5 fois plus d'autonomie qu'un accumulateur actuel pour le même encombrement. Cette technologie pourrait se généraliser dans les années à venir. Motorola étudie avec un laboratoire américain une pile à combustible pour téléphone portable alimenté pour une semaine par une cartouche de méthanol de la taille d'une cartouche d'encre d'un stylo [22].

Les piles à combustible EFOY de Smart Fuel Cell (SFC) ont été développées spécifiquement pour la mise à disposition fiable de courant destiné aux applications mobiles et portables dans la plage de puissance allant jusqu'à 250 W. La gamme s'est établie avec succès dans le monde entier, sur de nombreux marchés des domaines des loisirs, des applications industrielles sophistiquées hors réseau ainsi que des applications de défense, etc. [23].

Les piles à combustible de la série EFOY Pro sont vendues à des utilisateurs pour servir à des applications mobiles et stationnaires hors réseau. Dans ces domaines, elles livrent de l'énergie à 100 % fiable, toujours disponible, pour de nombreuses installations de l'ingénierie de circulation, de la technique de sécurité et de surveillance, pour des capteurs, des systèmes de mesure et radio hors réseau et pour des véhicules électriques [24].

Figure. I. 10. Micro-générateurs et portables-PAC méthanol direct (portable) [19]



I.4 La pile PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) :

I.4 .1. Généralités sur la PEMFC :

Au début des années 1960, les PEMFCs ont été inventées par Willard Thomas Grubb et Lee Niedrach de General Electric. Des membranes en polystyrène sulfoné étaient initialement utilisées comme électrolyte, mais elles ont été remplacées en 1966 par la membrane perfluorosulfonée, Nafion®, fabriquée par la société Dupont de Nemours, supérieure en performance et durabilité [25]. Malgré les succès dans les programmes spatiaux Gemini de la NASA, les applications des piles à combustible

PEMFC étaient limitées en raison de leur coût élevé. Malgré une forte réduction des coûts de fabrication, les PEMFC restent toujours très onéreuses, notamment à cause de l'utilisation du platine, nécessaire à l'augmentation des cinétiques des réactions électrochimiques, et du coût des membranes échangeuses d'ions [25].

I.4 .2.Principe :

La PEMFC est une pile à combustible fonctionnant à basse température ($< 100^{\circ}\text{C}$), permettant ainsi un démarrage rapide et une grande souplesse de fonctionnement. Le principe est relativement simple et peut être décrit comme une électrolyse inverse : il s'agit d'une combustion électrochimique d'hydrogène et d'oxygène avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, (cf. Figure. I. 11) [26] :

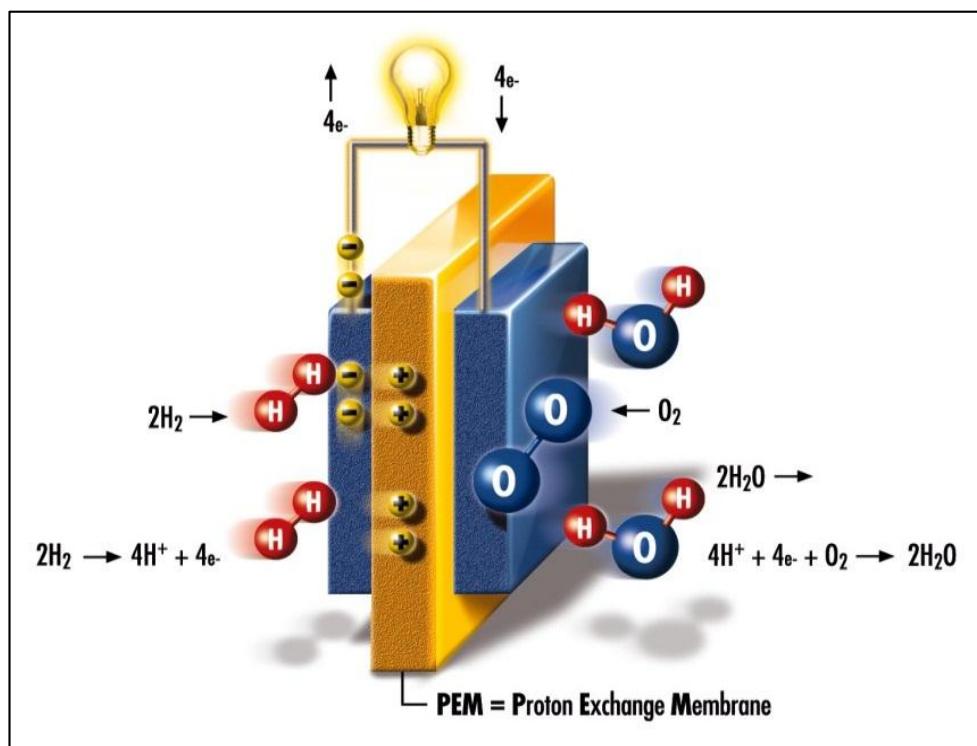
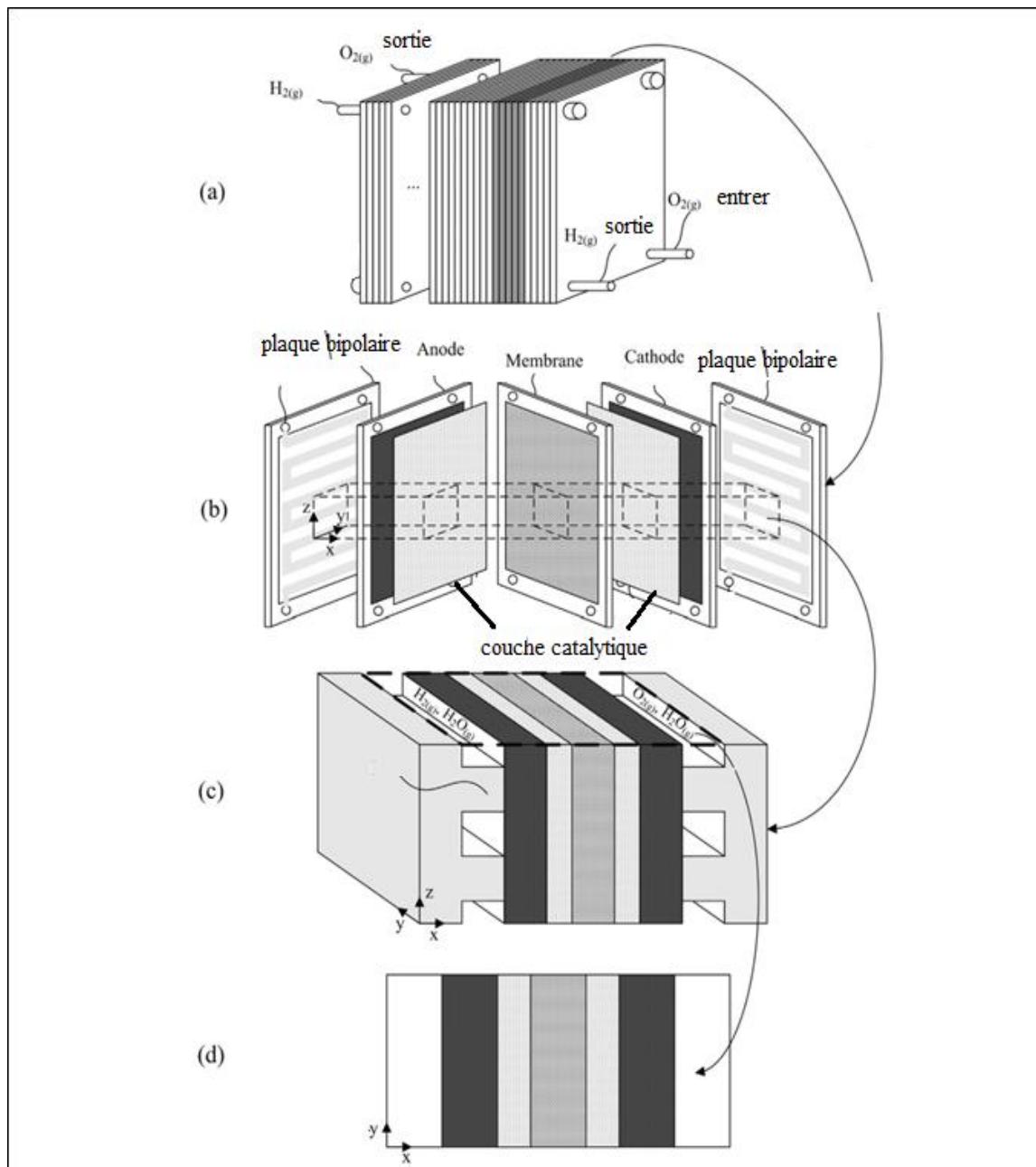


Figure. I. 11. Schéma de principe d'une PEMFC.

I.4 .3. Architecture de la PEMFC :

L'élément de base principal du cœur de la pile est la cellule élémentaire. Celle-ci est constituée d'un empilement regroupant les électrodes (anode et cathode), l'électrolyte (membrane), les couches de diffusion et les plaques bipolaires [27]. (cf. Figure.I.12).



a) empilement des PACs b)une pac c)géométrie de l'anode et la cathode d)représentation en 2D des couches de la pac

Figure. I. 12. Principaux constituants de la PEMFC.

1.4.3.1. Les électrodes (anode et cathode) :

Les électrodes sont le siège des réactions chimiques d'oxydoréduction qui mettent en jeu à la fois l'oxygène, les protons en solution (H^+) et le platine (catalyseur solide). Elles créent ainsi une zone de triple contact au niveau du site réactionnel. Les électrodes ont une triple fonction [28] :

- ✓ Supporter le catalyseur finement divisé et permettre son contact avec les gaz.
- ✓ Permettre aux protons de se déplacer depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène, vers les sites de réduction de l'oxygène.
- ✓ Évacuer les électrons des sites catalytiques anodiques et les redistribuer sur les sites catalytiques cathodiques.

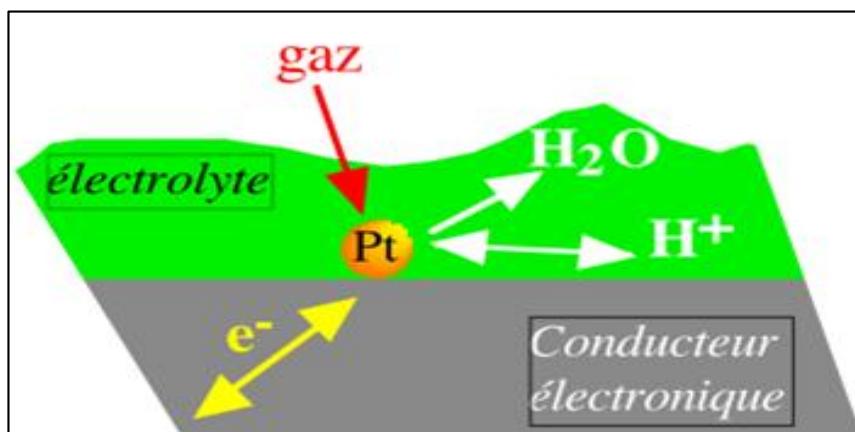


Figure. I. 13 .Représentation schématique d'un point triple.

Le catalyseur :

Le catalyseur le plus utilisé pour les électrodes est le platine pur ou allié à un élément de transition (Chrome, Manganèse, Nickel, Cobalt, Fer). En effet, le platine est le seul métal qui possède l'activité électro-catalytique suffisante vis-à-vis de la réduction d'oxygène et de l'oxydation de l'hydrogène.

De plus, il résiste durablement à la corrosion dans un tel environnement chimique très acide. Afin de favoriser la création de la zone du triple contact, les électrodes doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- ✓ Être poreuses pour permettre la diffusion des gaz jusqu'aux sites des réactions. Elles sont généralement en feutre de carbone ou en papier carbone.

- ✓ Être imprégnées d'une pâte constituée de catalyseur contenant du carbone platiné sur la face en contact avec l'électrolyte. La partie de l'électrode imprégnée de pâte constitue la zone active et la partie non imprégnée constitue la zone diffusionnelle.
- ✓ Avoir un caractère hydrophobe pour faciliter l'évacuation de l'eau. Un matériau de type PTFE (Téflon) est généralement ajouté. L'évacuation de l'eau est primordiale pour une PAC afin d'éviter le noyage qui représente une source de dysfonctionnement.
- ✓ Être de bons conducteurs électroniques pour assurer la collecte des électrons et leur conduction vers les plaques bipolaires.
- ✓ Être flexibles pour augmenter la surface de contact avec l'électrolyte.

Le platine convient parfaitement pour une alimentation en gaz très purs (hydrogène et oxygène). Côté hydrogène, on fonctionne avec une qualité dite 99,999% c'est dire qu'il n'y a que 10ppm de gaz autre que l'hydrogène (on peut trouver du gaz de qualité 99,9995% mais le prix est en conséquence). Côté anode on utilise, sauf pour les applications anaérobies de l'air ambiant. La qualité ne peut être garantie et il y a toujours présence de monoxyde de carbone (CO) qui est un véritable poison pour le platine. Les molécules de CO s'adsorbent à la surface du platine et bloquent l'accès à l'hydrogène. Pour y remédier on utilise un mélange platine-ruthénium à proportions à peu près égales. Une autre solution serait de fonctionner à température plus élevée mais nous avons vu que pour le moment, les membranes ne le permettent pas. Le soufre est également un poison pour le catalyseur et les hydrocarbures utilisés à l'entrée d'un reformeur pour générer l'hydrogène doivent être soigneusement désulfurés.

I.4 .3. 2. L'électrolyte (membrane) :

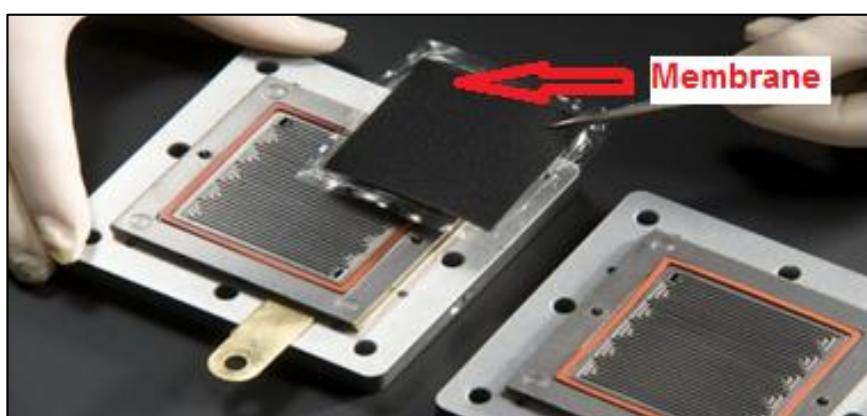


Figure. I. 14. Montage d'une membrane entre les plaques bipolaires.

L'électrolyte (cœur de la cellule) est une membrane conductrice protonique. Il est pris entre deux électrodes intégrées entre les couches de diffusion. L'ensemble de tous ces éléments est assemblé entre deux plaques bipolaires. Son rôle principal est de permettre le transfert des protons H^+ de l'anode vers la cathode tout en évitant le passage des électrons [29]. Cette fonction est d'une grande importance puisque ce sont ses propriétés de conduction qui conditionnent la recombinaison électrochimique de l'hydrogène avec l'oxygène, et donc les performances de la cellule. Les pertes ohmiques qui limitent le fonctionnement à hautes densités de courant sont principalement associées à la résistance électrique de la membrane qui est fonction de son épaisseur et de sa conductivité.

L'électrolyte sert aussi de séparateur entre les deux demi réactions chimiques d'oxydo-réduction. De ce fait, il doit être imperméable pour l'hydrogène et l'oxygène afin d'éviter le mélange des deux gaz. Il doit présenter aussi de bonnes propriétés de résistances mécanique et chimique face aux contraintes thermiques de pression et d'hydratation. En outre, il doit avoir la capacité de maintenir une teneur en eau élevée à haute température car cela conditionne les propriétés de conduction :

- ❖ il doit rester bien hydraté pour permettre le déplacement des protons H^+ mais en même temps il ne faut pas qu'il soit trop humidifié pour éviter le phénomène de noyage. En effet, une sur-humidification de la membrane conduit à son noyage et bloque par conséquent la diffusion des protons. En revanche, son assèchement augmente sa résistance électrique et provoque par suite une chute de rendement. Pour cette raison, la gestion de l'eau dans ce composant est l'un des problèmes majeurs dans les PAC.

I.4 .3. 3. Les plaques bipolaires ([30], [31]) :



Figure. I. 15. Une plaque bipolaire.

Les plaques bipolaires comportent des canaux de distribution qui fournissent le combustible sur l'une des surfaces et le comburant sur l'autre surface. Elles ont plusieurs fonctions :

- ✓ La collecte des électrons libérés au niveau des électrodes afin d'assurer la conduction du courant électrique.
- ✓ La séparation des gaz à l'anode et à la cathode.
- ✓ L'évacuation de l'eau produite, de la chaleur et des excès de gaz.
- ✓ La tenue mécanique de la cellule.

Ces plaques sont l'objet de nombreuses études, à la fois sur les matériaux à employer et sur les procédés de fabrication, car elles doivent répondre à de nombreux critères technico-économiques [32].

✓ Conductivité électrique :

Pour que les électrons puissent être transportés entre le cœur de la cellule et le circuit électrique externe, les plaques d'alimentation en gaz doivent être bonnes conductrices de courant. Ce critère est déterminant dans le choix du matériau employé.

✓ Conductivité thermique :

Les plaques bipolaires doivent avoir une bonne conductivité thermique pour évacuer la chaleur produite par la réaction électro-chimique.

✓ Résistance mécanique :

Pour qu'une cellule soit étanche, il faut serrer l'AME et les GDL entre les plaques bipolaires. Dans le cas d'un stack, plusieurs cellules sont comprimées les unes à côté des autres. De plus, la pile peut être mise sous pression lors de son fonctionnement. C'est pourquoi le matériau employé pour fabriquer les plaques bipolaires doit avoir une bonne résistance mécanique.

✓ Stabilité chimique et résistance à la corrosion :

Avec un électrolyte acide, un potentiel élevé à la cathode, la présence d'oxygène, de la chaleur et de l'humidité, toutes les conditions sont réunies pour faciliter la corrosion, à laquelle les plaques bipolaires doivent résister pour que le système fonctionne durablement.

✓ Imperméabilité aux gaz :

Si les plaques bipolaires sont poreuses ou perméables aux gaz, les réactifs fuient au lieu d'atteindre les électrodes et les performances de la pile en trouvent diminuées.

✓ Facilité d'usinage :

En vue d'une commercialisation à grande échelle, la réalisation des plaques, et notamment l'usinage des motifs de canaux parfois complexes, doit être rapide et peu coûteuse.

I.4 .3. 4. Les couches de diffusion :

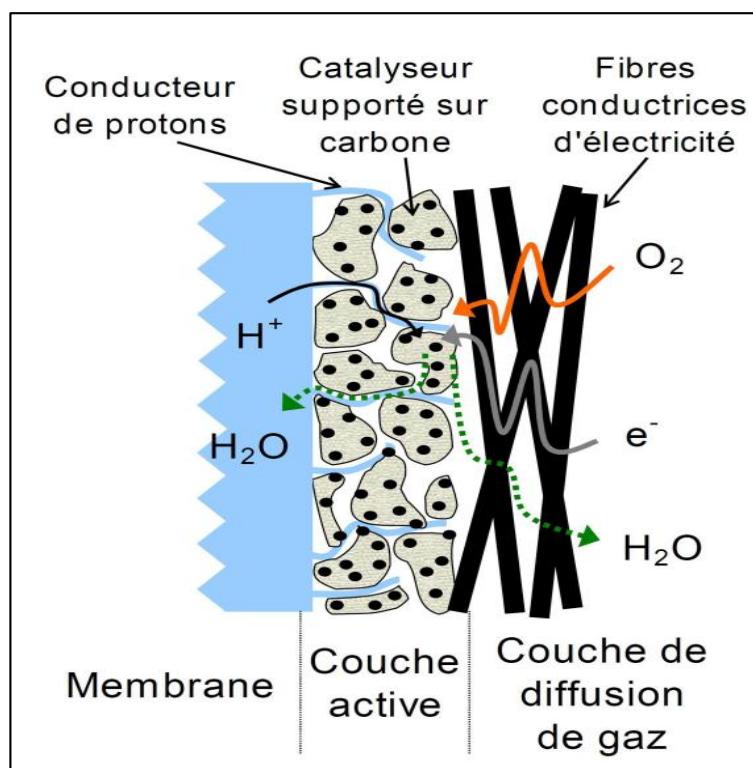


Figure I. 16. Schéma d'une couche de diffusion.

Les couches de diffusion ont pour rôle :

- ✓ D'assurer l'approvisionnement de la couche active de l'électrode (couche de réaction) en gaz réactif généralement hydraté.
- ✓ D'effectuer la conduction électrique entre la couche active et les plaques bipolaires.
- ✓ D'évacuer l'eau produite du côté cathode afin d'éviter une accumulation d'eau liquide qui augmente la résistance au transport des gaz et limite ainsi leur diffusion.

Les composants des couches de diffusion doivent garantir une alimentation uniforme en gaz afin d'éviter les points chauds (dus au caractère isotherme de la réaction électrochimique) qui peuvent provoquer des fissures dans l'électrode. Ils doivent avoir aussi une bonne inertie chimique du fait qu'ils sont dans un milieu très corrosif.

I.5 Avantages et inconvénients :

I.5.1. Les avantages :

Les piles à combustibles sont souvent présentées comme la solution du futur dans les domaines de production d'énergie électrique. Cet attrait est justifié par leurs nombreux avantages :

- ✓ Hauts rendements énergétiques :

Actuellement, le rendement de conversion en énergie électrique varie selon le type de pile et est généralement supérieur à 50 %. L'énergie non convertie en énergie électrique émise peut être valorisée.

- ✓ Faibles émissions sonores :

Le cœur d'une pile n'émet pas de bruit, son fonctionnement est silencieux contrairement aux moteurs ou aux turbines à gaz. Seuls la ventilation, le convertisseur et la circulation des fluides sont audibles (compresseurs, pompes, ventilateurs) : un atout pour réduire la pollution sonore des villes.

- ✓ Peu d'émissions polluantes :

L'émission dégagée par un véhicule équipé d'une pile à combustible est quasiment nulle. En effet, le système en lui-même n'émet pas de CO₂ mais c'est dans la fabrication de l'hydrogène que l'on dégage des éléments polluants.

✓ Diverses températures de fonctionnement :

Pour les applications mobiles, la température à l'intérieur du moteur n'atteint que 80 °C au maximum, alors que la température du cœur d'un moteur diesel est de plus de 1000 °C. La température d'échappement des gaz de la pile est de 110 °C contre 800 °C pour un moteur traditionnel. Ces avantages des PAC augmentent d'autant plus le nombre et la diversité d'applications des piles à combustible.

✓ Pas ou peu d'entretien :

La pile à combustible ne provoque aucun mouvement : Il n'y a donc pas d'usure et elle ne nécessite aucun entretien. Ces données restent cependant théoriques compte tenu de la courte existence des piles à combustible. C'est pour cela que de nombreuses expériences sont en cours.

I.5.2. Les inconvénients :

✓ La sécurité :

Il y a peu d'éléments qui peuvent être considérés comme dangereux dans les constituants d'une PAC. Seul l'hydrogène est une matière première explosive.

✓ Le stockage (les fuites) :

Les fuites de l'hydrogène sont un problème inquiétant lors de sa production. Ces fuites sont inévitables, et on imagine facilement leur importance dans le cas d'une production à grande échelle.

✓ Le stockage (l'inflammabilité) :

L'hydrogène est un gaz classé « extrêmement inflammable ». Il peut exploser à partir d'un apport d'énergie d'inflammation très faible. En effet, une étincelle suffit si elle apporte une énergie de 0,02 milli-joule (MJ).

✓ Le prix de l'hydrogène :

Le prix reste élevé en comparaison avec les autres hydrocarbures mais il pourrait réduire considérablement en fonction de ces différents facteurs (quantité, source hydrocarbure, transport).

✓ Prix très élevé :

À cause des matériaux qui la compose ; Exemple : -Catalyseur composé en platine un métal noble, rare et très cher.

I.6 Travaux de thèse :

Parmi ces différents types les piles à combustible couramment développées, c'est la filière dite «à membrane échangeuse de protons » qui a été retenue par presque tous les acteurs de programmes automobiles dans le monde [32]. Généralement appelée PEMFC (pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell), elle intéresse également les industriels pour des applications stationnaires (jusqu'au mégawatt), portables (jusqu'à 100 W) et transport (jusqu'à quelques centaines de kW). Cette technologie retient l'attention pour ses avantages. Parmi ceux-ci, on peut citer les quatre atouts suivants : sa membrane solide (peu de fuites dues aux vibrations, durée de vie potentiellement élevée), sa puissance pour l'heure la plus élevée des technologies la rendant assez compacte et économique, son, temps de démarrage court et son fonctionnement à basse température [33].

À base de ces critères, nous choisissons d'accentuer notre étude sur les piles à combustibles de type PEM, plus précisément sur les phénomènes qu'ayant lieu dans le catalyseur de cette pile.

I.7 .Conclusion :

La pile à combustible à la particularité de s'appuyer sur un procédé électrochimique simple, mais elle reste complexe à mettre en œuvre. Cette technologie est portée par l'espoir que suscite l'hydrogène. En effet, l'hydrogène constitue une partie de la plus abondante ressource naturelle de la terre. Son utilisation au moyen de la pile à combustible a l'avantage non négligeable de ne rejeter que de la chaleur et de l'eau pure. Elle constitue alors un générateur totalement propre.

La PEMFC est l'un des types les plus prometteuses à cause de ses avantages mais son fonctionnement est très complexe car beaucoup de phénomènes physico-chimiques sont couplés et antagonistes.

Le chapitre suivant est totalement consacré à l'étude des phénomènes ayant lieu au niveau du catalyseur d'une PEMFC.

Chapitre II :

**CARACTERISATION DES
PHENOMENES AYANT
LIEU DANS LE
CATALYSEUR D'UNE
PEMFC**

II.1 Introduction

Les piles à combustible suscitent actuellement un grand intérêt car elles sont un moyen de production électrique sans émission de gaz à effet de serre. Les piles à membrane échangeuse de protons (ou PEMFC pour Proton Exchange Membrane fuel Cell) sont le type de pile le plus couramment utilisé. Leurs applications sont multiples, autant dans le domaine de l'automobile que le domaine des générateurs stationnaires ou portables. Le cœur de ces piles est constitué de deux électrodes, l'anode alimentée en hydrogène et la cathode alimentée en oxygène, séparées par une membrane de polymère conducteur protonique de 20 à 100 μm d'épaisseur. Les électrodes sont quant à elles constituées d'un matériau carboné à très grande surface spécifique (en général du noir de carbone dont les grains ont un diamètre d'environ 50 nm) supportant des catalyseurs (le plus souvent des nanoparticules de Pt de 2 à 5 nm de diamètre) et imprégné du polymère conducteur protonique.

Les réactions électrochimiques souhaitées n'ont lieu que sur les catalyseurs qui sont à la fois en contact avec le gaz réactif, le carbone conduisant les électrons jusqu'au collecteur électrique et le polymère permettant la conduction du proton jusqu'à la membrane. Malheureusement la réaction chimique idéale précédemment présentée va s'accompagner de pertes supplémentaires que nous nous proposons de décrire dans les paragraphes suivants.

La figure II.1 présente un schéma d'une cellule électrochimique qui permet de localiser les différents phénomènes physico-chimiques au sein d'une pile à combustible de type PEMFC :

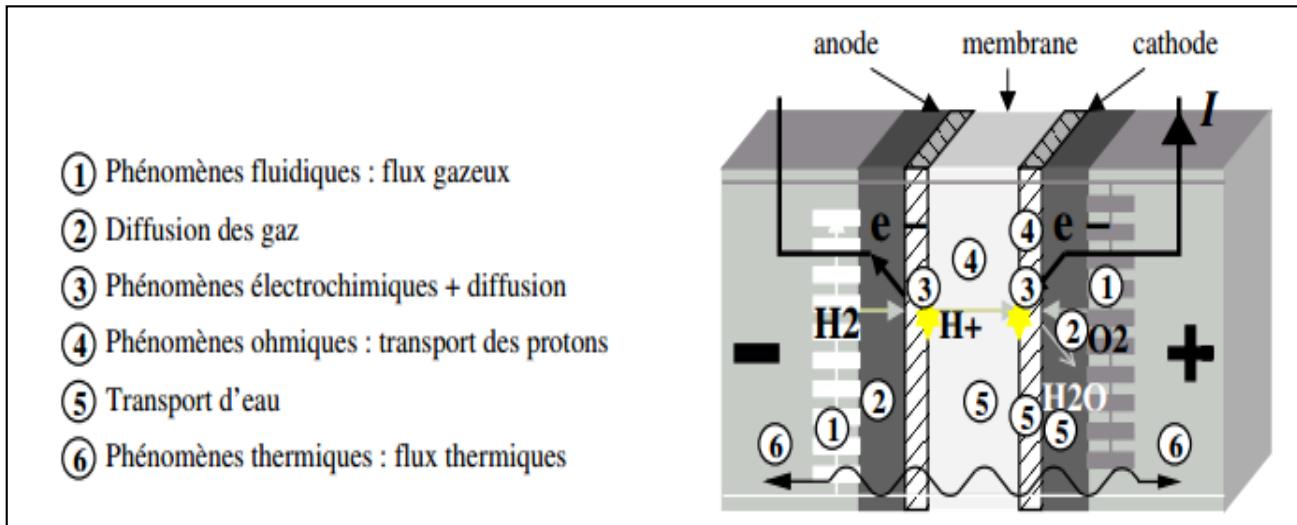


Figure .II. 1.Description générale des phénomènes physico-chimiques Au sein d'une pile PEMFC [35].

II.2 Description des phénomènes ayant lieu dans le catalyseur d'une PEMFC :

Dans cette partie du mémoire on va présenter les différents phénomènes ayant lieu dans une PEMFC tout en voyant la raison de leurs manifestations, et de déterminer leurs impact sur les performances de celle-ci.

II.2.1 Transport d'eau :

La répartition d'eau dépend à la fois des conditions de fonctionnement (débits, pressions, hydratations des gaz réactifs, courant et température) et de tous les phénomènes liés au transport de l'eau dans chaque composant (membrane, couche active, GDL et plaque mono ou bipolaire). Dans les sections suivantes nous allons décrire les phénomènes de transport d'eau dans les différents constituants de l'AME ainsi que les plaques bipolaires pour donner une vision précise de sa répartition.

Le transport d'eau s'effectue à la fois dans l'épaisseur et dans le plan d'un AME dans une PEMFC. Dans l'épaisseur, le flux d'eau est principalement gouverné par les propriétés de transport vis à vis de l'eau des différents composants, notamment de la membrane avec deux mécanismes antagonistes : la rétrodiffusion et l'électroosmose (cf. Figure II.2). Dans le plan, l'eau est essentiellement transportée par l'écoulement du gaz tout le long des canaux.

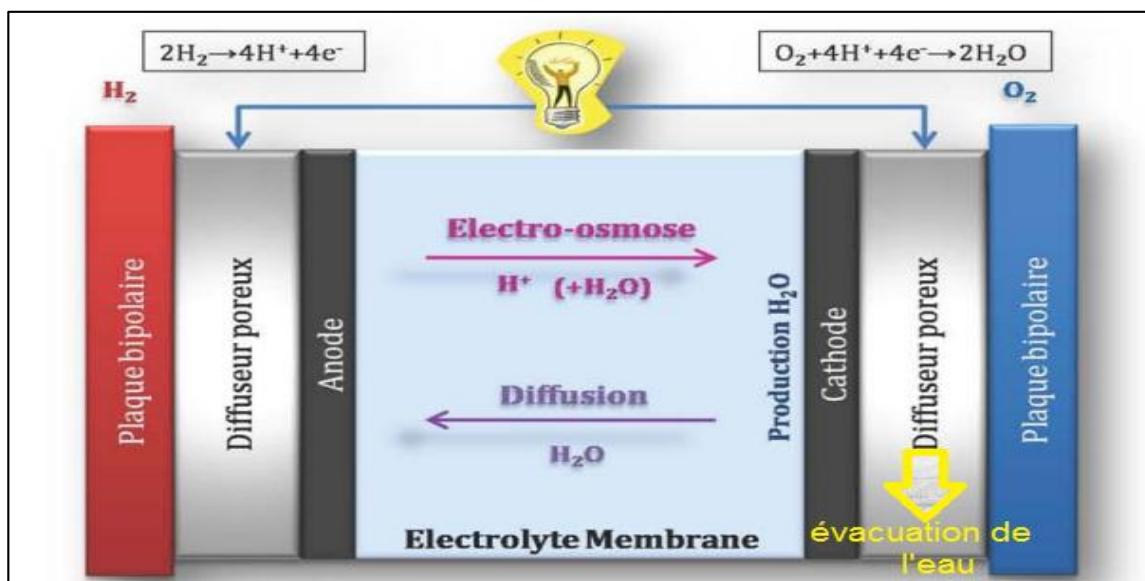


Figure .II. 2. Phénomènes de transport d'eau au sein d'une cellule électrochimique type PEM.

II.2.1.1 Transport d'eau dans la membrane :

Le transport de l'eau dans la membrane s'effectue par deux voies distinctes :

- lorsque la pile débite un courant, les protons migrent de l'anode vers la cathode emportant avec eux un certain nombre de molécules d'eau. Ce phénomène est appelé électroosmose. L'électro-osmose, comme la production d'eau issue de la réaction électrochimique conduit à une accumulation d'eau à l'interface membrane/cathode.

- lorsque la pile se trouve dans un état stationnaire, l'eau se déplace au sein des électrodes jusqu'aux interfaces avec l'air pour la cathode et l'hydrogène pour l'anode. Le flux d'eau traversant l'anode est appelé rétrodiffusion de l'eau.

La quantité d'eau passant d'une électrode à l'autre est donc le flux net résultant de ces deux flux. Lorsque la rétrodiffusion prédomine l'électroosmose, le flux net d'eau se dirige donc de la cathode vers l'anode, en entraînant l'eau produite. Dans ce cas-là, l'eau présente à la cathode participe à l'hydratation du côté anodique, le gradient de concentration d'eau s'aplatit entre les deux électrodes.

En revanche, si le flux d'électroosmose est plus important que le flux de rétrodiffusion, un assèchement se produit au niveau de l'anode, le profil de concentration est alors beaucoup plus marqué. Par conséquent, il semble souhaitable d'avoir un flux de rétrodiffusion moyen plus important que le flux d'électroosmose moyen pour atteindre une répartition d'eau plus homogène. Les conditions de fonctionnement peuvent être ajustées afin de favoriser la rétrodiffusion par rapport à l'électroosmose.

Ainsi, le transport de l'eau dans la membrane peut se résumer à l'aide du schéma présenté sur la Figure II.3.

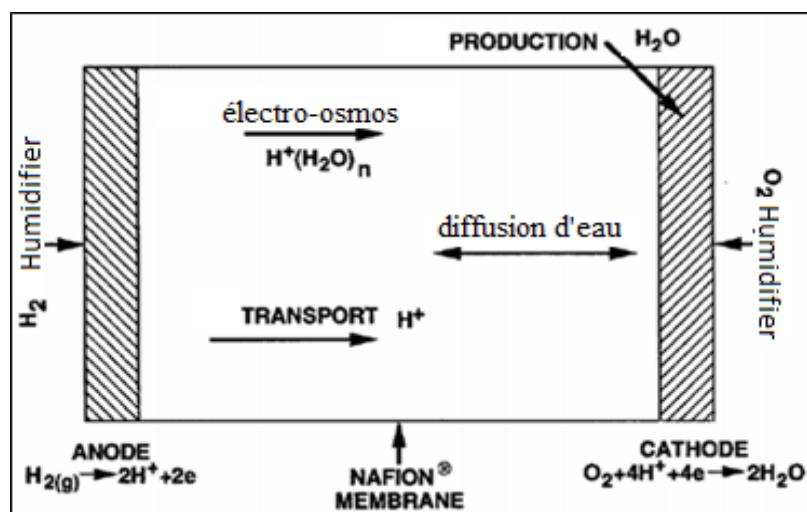


Figure .II. 3.Mécanismes de transport de l'eau dans une membrane.

II.2.1.2 Transport d'eau dans les électrodes :

Toutes les réactions électrochimiques dans une PEMFC ont lieu dans les électrodes, plus précisément au niveau de la couche catalytique. Ces réactions font intervenir les gaz réactifs, les produits de réaction (eau), les électrons et les ions. Il est donc nécessaire que cette couche permette de transporter toutes ces espèces (cf. Figure .II.4). Pour ce faire il faut qu'elle soit poreuse, conductrice d'électrons et que le déplacement des protons soit possible. Il est indispensable que cette couche contienne un catalyseur servant à augmenter la vitesse des réactions électrochimiques au sein de la pile.

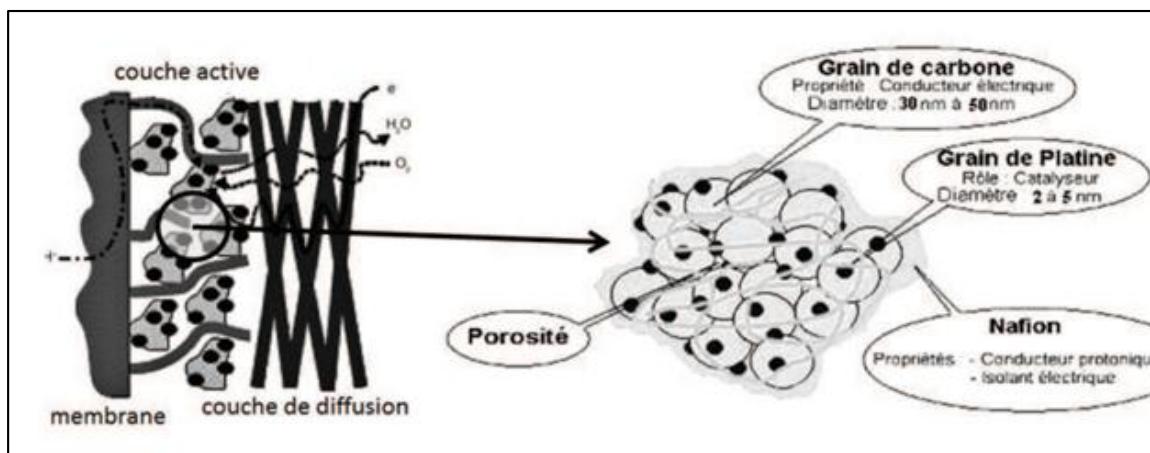


Figure .II. 4. Schématisation de la structure d'une de PEMFC.

La présence d'eau est nécessaire pour assurer un fonctionnement correct des électrodes car l'ionomère (la membrane) en contact avec les sites actifs doit être hydraté pour conduire les protons. Dans le cas contraire, l'assèchement des électrodes conduit à une augmentation de la résistance au transfert protonique et donc à une utilisation partielle de la surface de catalyseur disponible. Dans la majorité des cas l'hydratation des électrodes est assurée par l'humidification des gaz réactifs et la production d'eau. La diminution de l'humidité des gaz réactifs et de la quantité d'eau produite conduit donc à un mauvais fonctionnement des électrodes.

En revanche, l'accumulation d'une quantité excessive d'eau provoque ce qui est communément appelé un noyage, c'est-à-dire que les sites catalytiques ne sont plus accessibles aux gaz réactifs et s'arrêtent alors de fonctionner ou de produire du courant. Par conséquent, les performances chutent. Ce noyage peut avoir lieu dans les pores de la couche active, au niveau des sites catalytiques, mais également dans la couche de diffusion, que ce soit dans la couche microporeuse ou dans le support à base de fibres de carbone. Malgré le caractère hydrophobe de la couche microporeuse et de la GDL, l'eau liquide peut subsister dans la structure poreuse. La présence d'eau liquide est due à une humidification élevée à l'entrée de la cellule et/ou à la saturation du gaz induite par un faible débit par rapport à la quantité d'eau produite. L'eau liquide peut être présente dans toute l'électrode ou uniquement dans les couches de diffusion, mais aussi dans les canaux des plaques mono ou bipolaires. En effet, il existe un gradient de température entre la couche active et la plaque mono ou bipolaire. L'AME est ainsi refroidie. Les gaz peuvent alors être saturés en vapeur d'eau dans les canaux ou dans la couche de diffusion sans l'être dans la couche active. Le noyage de l'électrode, conséquence de la saturation du gaz par l'eau, conduit à une perte de performance. À pression constante, l'augmentation de la pression partielle de l'eau, induite par la saturation, se traduit par une diminution de la pression partielle des gaz réactifs et donc de leur activité.

Par ailleurs, le volume de la porosité occupé par l'eau liquide, n'est plus disponible pour le transport des réactions. Ainsi, la chute de performance est induite par une diminution de l'activité de gaz réactif au niveau du catalyseur, résultant à la fois d'une diminution de concentration dans les canaux (pression partielle) et de limitations au transport dans l'électrode. Ceci est dû à la diminution de la pression partielle du gaz réactif, notamment du côté cathodique. Ce problème est moins marqué pendant le fonctionnement à haute température car pour une même densité de courant, la quantité d'eau produite est la même quelle que soit la température. Cependant, la quantité d'eau pour atteindre la saturation est plus importante à haute température (augmentation de la pression de vapeur saturante de l'eau). Ainsi, il est plus difficile d'atteindre la saturation à haute température pour une densité de courant, une stœchiométrie et des humidités relatives d'entrée fixées.

Non seulement les performances des électrodes dépendent de leur état d'hydratation mais c'est également le cas des mécanismes de dégradation. Des expériences ont montré que la diminution de la quantité de platine au cours du fonctionnement dépend de l'humidité relative et donc de la teneur en eau dans les électrodes : pour un même nombre de cycles démarrage/arrêt, les électrodes perdent plus facilement du platine à l'état hydraté qu'à l'état sec. Ceci se traduit par une diminution des performances des électrodes quantifiable par la résistance au transfert de charges.

II.2.1.3 Transport d'eau dans la couche de diffusion :

Le transport de l'eau dans les GDL est l'un des processus les très complexe car il met en jeu des écoulements souvent diphasiques dans un milieu poreux plus ou moins homogène. Pour faciliter l'évacuation de l'eau, les GDL sont couramment traitées industriellement à base d'un matériau hydrophobe, le Téflon (PTFE). L'optimisation de ce traitement et sa pertinence sont discutées dans de nombreuses études.

Des études expérimentales ont montré qu'il existe une charge optimale en PTFE. Lorsqu'il est présent en trop faible quantité, l'eau s'accumule dans la GDL et n'est pas évacuée vers les canaux. Mais en trop grande quantité, il risque de diminuer la porosité de la couche de diffusion, rendant plus difficile la circulation des gaz et diminuant la conductivité électrique de l'ensemble. De plus, l'eau formée dans la couche active ne rentre pas dans la GDL, du fait de sa trop grande hydrophobie, et n'est pas évacuée vers les canaux, ce qui provoque le noyage de l'électrode. La charge optimale en PTFE se situe autour de 20% [45].

Plusieurs expériences ont été faites pour observer l'écoulement de l'eau liquide dans l'épaisseur de la cellule pour décrire la façon dont elle est évacuée vers les canaux. Dans le cas de GDL traitées au

PTFE, des gouttelettes émergent des pores sur toute la surface et grossissent progressivement jusqu'à être emportées par le flux de gaz, ou par d'autres gouttes déjà en mouvement. Lorsque la GDL n'est pas hydrophobe, l'eau s'écoule le long des fibres puis apparaît dans le canal le long des parois et s'y écoule sous forme de film. Ce mécanisme est moins efficace car toute la surface active n'est pas utilisée pour évacuer l'eau, mais seulement la surface de la GDL en contact avec les dents, entre les canaux. L'eau peut donc s'accumuler dans la GDL.

Les nombreuses caractéristiques physiques de la GDL interviennent également dans la gestion de l'eau et doivent être ajustées car, tout comme la charge en PTFE, elles peuvent avoir à la fois des effets positifs et négatifs. Ainsi la porosité doit être suffisante pour permettre une bonne diffusion des gaz, mais une taille de pores trop importante facilite l'accumulation de l'eau. L'épaisseur joue aussi un rôle important. D'après les résultats expérimentaux présentés par Prasanna et al [46], la GDL doit être fine pour éviter la diminution de la concentration en oxygène due à la diffusion et opposer une faible résistance électrique. Mais, selon ces auteurs, une GDL plus épaisse est moins sujette à l'engorgement et présente une meilleure tenue mécanique.

Lors du montage d'une cellule, les GDL sont comprimées à cause du serrage des plaques bipolaires, modifiant à la fois leur épaisseur et leur porosité. Les mécanismes de diffusion des gaz et d'écoulement d'eau restent les mêmes, mais par conséquence ce dernier ralentit fortement par la diminution de perméabilité due à la compression. Il est donc important de tenir compte de la compression lors de la définition des caractéristiques de la GDL.

II.2.1.4 Transport d'eau dans les plaques bipolaires :

Les plaques mono ou bipolaires, support mécanique des électrodes, assurent tout d'abord l'alimentation des AME par la distribution du dihydrogène à l'anode et du dioxygène ou de l'air à la cathode. L'autre rôle indispensable joué par les plaques mono ou bipolaires est la collection du courant électrique. Enfin, elles permettent d'évacuer la chaleur par l'acheminement du fluide de refroidissement, l'eau produite à la cathode et l'excès de gaz réactif. Celui-ci est acheminé ensuite vers le système de recyclage.

L'accumulation d'eau liquide dans les canaux des plaques mono ou bipolaires empêche l'accès des gaz réactifs aux sites électro-actifs et sature le gaz en vapeur d'eau. L'évacuation d'eau peut être améliorée en réduisant les risques de condensation par l'ajustement de l'humidification et des débits des gaz. L'évacuation de l'eau et l'homogénéité de sa répartition sur la surface de l'AME peuvent aussi

être améliorées grâce à l'optimisation de la géométrie des plaques mono ou bipolaires qui dépend entre autre du nombre de canaux en parallèle, de leurs largeurs, de leurs profondeurs et de la distance entre canaux adjacents.

A l'heure actuelle, trois types de configuration pour l'apport du gaz sont couramment utilisés pour la fabrication des plaques mono ou bipolaires (cf. Figure .II.5 : a) dans le cas des canaux parallèles, la perte de charge est très faible, l'écoulement du gaz réactif passe essentiellement dans les canaux (il ne passe pas sous les dents au travers des électrodes). Lors d'un noyage, condensation sous les dents de la plaque, l'évacuation de l'eau par le gaz est peu efficace dans cette configuration ; b) dans le cas des canaux en serpentins, le gaz circule tout le long du canal de l'entrée vers la sortie. Par conséquent, la perte de charge est beaucoup plus importante que dans la configuration précédente. De plus, cette perte de charge, pour deux points côté à côté séparés par une dent, est plus importante que pour deux points situés dans le canal à la même distance. Par conséquent, une partie du gaz passe sous la dent entre deux passes adjacentes au travers de l'électrode. Ce flux convectif permet ainsi une distribution du gaz réactif sur une surface effective plus grande et une évacuation de l'eau plus efficace sous les dents.

Grâce à cette caractéristique, les canaux en serpentins sont largement utilisés dans la conception des cellules PEMFC. Néanmoins, l'inconvénient de cette configuration est que le parcours du gaz est très long. La concentration du gaz réactif évolue fortement du fait de sa consommation, notamment du côté de la cathode, et par l'augmentation de la pression partielle de l'eau. Ceci engendre une perte de performance électrochimique ; c) le cas des canaux interpénétrés est plutôt une version extrême des canaux en serpentins. Le gaz est obligé de passer sous la dent pour arriver à la sortie de la plaque. Cette configuration permet une évacuation d'eau efficace mais elle engendre néanmoins une perte de charge très forte. [40]

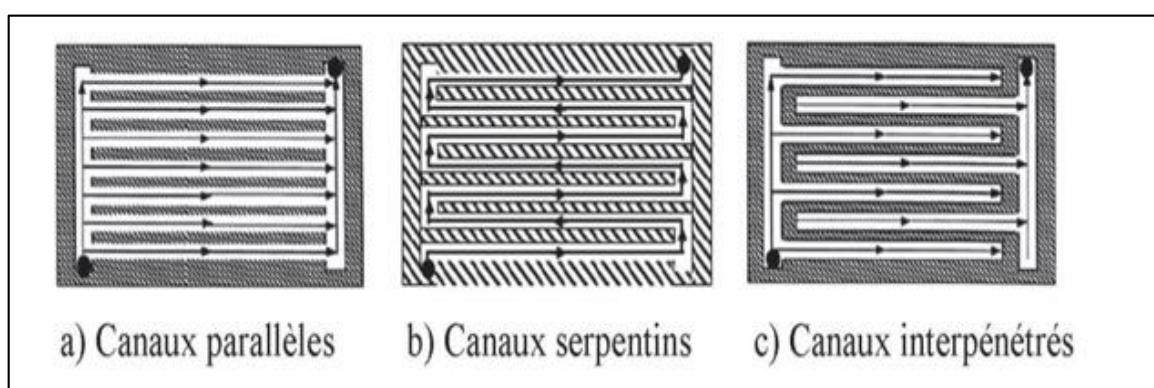


Figure .II. 5. Configuration de l'apport du gaz par les canaux de mono ou bipolaire

II.2.2 Phénomènes ohmiques : Transport des protons

Ces phénomènes sont liés à la circulation des protons de l'anode vers la cathode qui s'effectue par la migration de l'eau contenue dans l'électrolyte sous l'action du champ électrique anode-cathode. Les pertes sont liées à la conductivité protonique de l'électrolyte.

Ce phénomène crée une chute de tension qui se détermine principalement par la résistivité de la membrane polymère solide au transfert de protons, qui est supérieure à toutes les autres. En effet, il s'agit, dans la membrane électrolyte polymère, d'une conduction ionique. Or, les ions ayant une mobilité bien plus faible que les électrons, la résistance de la membrane est bien plus grande [36, 37].

Ceci peut être exprimé par l'utilisation de la loi d'Ohm,

$$V_0 = R_0 i \quad (\text{II.1})$$

R_C est la résistance équivalente de contact à la conduction des électrons, R_M est la résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons, elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$R_M = \frac{r_M \cdot l}{A} \quad (\text{II.2})$$

Où l est l'épaisseur de la membrane (μm), r_M est la résistance spécifique de la membrane ($\Omega \cdot \text{cm}$) [38, 39], A est la surface active de la pile (cm^2).

II.2.3 Phénomènes électrochimiques :

Les gaz qui traversent la couche de diffusion atteignent une zone appelée active ou catalyse. C'est dans cette zone que le mécanisme réactionnel des deux demi-réactions d'oxydoréduction s'applique réalisant ainsi la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. Lors de cette transformation, des pertes dues à la cinétique chimique des réactions apparaissent. La condition nécessaire au mécanisme réactionnel est la mise en présence au même point du gaz réactif, du proton, des électrons et du catalyseur. Ce lieu est appelé le lieu du "triple contact" ou "triple phase". La couche active de l'électrode présente peu de caractère hydrophobe. Elle est généralement considérée comme noyée. Ainsi, il provoque une résistance à la progression du gaz comme dans la couche de diffusion. Par conséquent, le potentiel électrochimique subit une chute de tension causée par les pertes électrochimiques. Ces dernières regroupent les pertes ohmiques ainsi que celles d'activation et de concentration :

- La perte d'activation est due à la vitesse de la réaction électrochimique. En effet, une certaine énergie d'activation est nécessaire pour démarrer la réaction, similaire à l'étincelle nécessaire pour

démarrer un moteur à explosion. Son expression est donnée par la loi de Tafel, qui montre une relation logarithmique avec la densité de courant i :

$$V_{act} = \frac{R_g T}{\alpha n F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (\text{II.3})$$

Où i_0 est la densité de courant d'échange qui représente la valeur minimale fournie par la pile ($i > i_0$).

II.2.4 Phénomènes fluidiques :

Les gaz circulent dans les canaux, qui sont généralement gravés dans les plaques bipolaires, pour atteindre le cœur de la cellule électrochimique. La conception des canaux est particulièrement importante pour assurer une répartition homogène des gaz sur toute la surface de l'électrode en minimisant les pertes de charge. Les gaz sont en général humidifiés avant d'être injectés dans les canaux, mais peuvent être également humidifiés de façon interne grâce à la présence de l'eau. Ainsi, la pression partielle du gaz est généralement inférieure à la pression totale des gaz qui est régulée. Néanmoins, ces phénomènes hydrauliques n'ont pas été pris en compte dans ce mémoire : les pertes de charge sont notamment supposées faibles et donc négligées.

II.2.5 La diffusion des gaz :

Les gaz sortant des canaux diffusent à travers une première partie de l'électrode, appelée « couche » ou « zone de diffusion ». Le matériau de l'électrode est un milieu poreux les pores de ce matériau sont partiellement remplis d'eau et opposent de fait une résistance à la diffusion des gaz. En effet, même si cette couche de l'électrode est hydrophobe, la présence d'eau à l'état liquide est très probable en pratique, particulièrement côté cathode où l'eau est produite. Notons que la présence de cette eau peut être vue comme un noyage de la couche de diffusion de l'électrode ; elle réduit l'espace disponible pour une diffusion rapide des gaz, et augmente ainsi la résistance au transport des gaz. Ces phénomènes de diffusion ont pour

Conséquence de diminuer et limiter la concentration des gaz au niveau des sites réactifs de l'électrode.

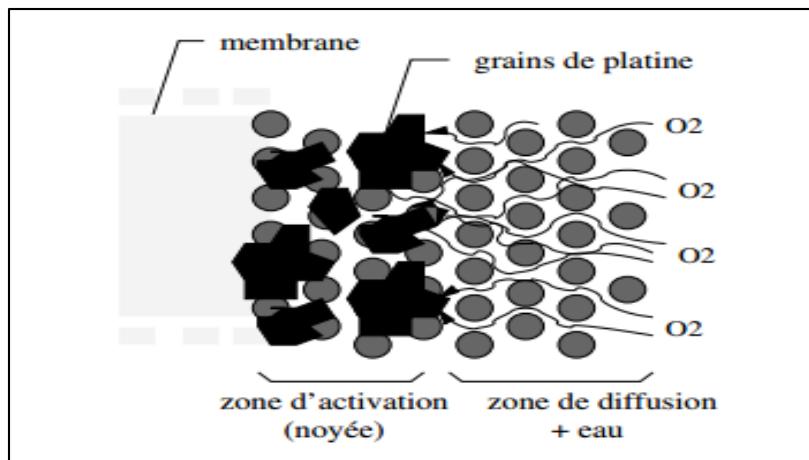


Figure .II. 6. Vue d'une couche de diffusion obtenue par microscopie électronique à balayage.

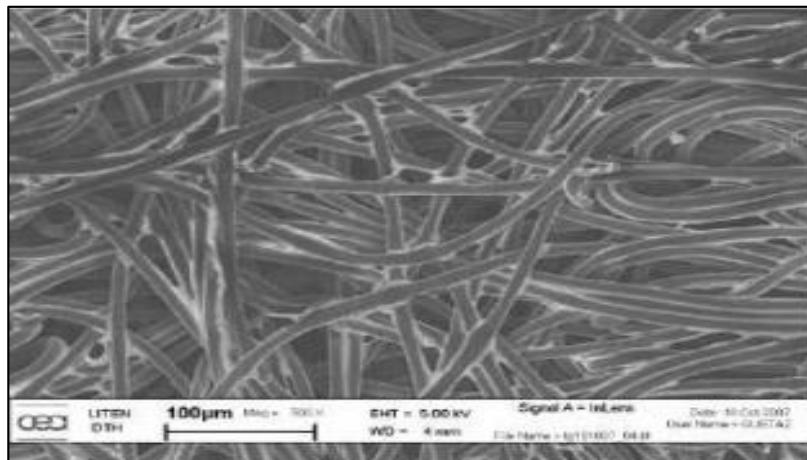


Figure .II. 7. Schéma de la diffusion de l'oxygène à la cathode. [35]

II.2.6 Phénomènes de perméation des gaz :

Ces phénomènes, que nous pouvons l'appeler « crossover », sont des phénomènes parasites [41] [42] [43]. La membrane est censée être complètement étanche aux électrons et aux gaz. Si l'étanchéité aux électrons est très grande, elle l'est malheureusement moins aux gaz, même s'il faut relativiser car les débits de fuite sont très faibles (quelques mA/cm^2 au plus en équivalent électrique). Ces phénomènes s'amplifient avec le vieillissement du composant. Le crossover de l'hydrogène est beaucoup plus important que celui de l'oxygène, ou encore que celui de l'azote dans le cas d'une pile à combustible H_2/air , au regard de la taille des deux molécules.

Ces phénomènes de « crossover » sont a priori maximaux pour les faibles densités de courant. Cela paraît assez logique dans le cas d'une pile à combustible car les concentrations en gaz diminuent près de la membrane au fur et à mesure que le courant augmente du fait que les gaz sont consommés.

Plusieurs phénomènes peuvent se produire à l'issue du crossover :

- L'hydrogène et l'oxygène se rencontrent au sein de la membrane et réagissent, engendrant la création de radicaux libres au sein de la membrane très agressifs pour elle. [42]
- L'hydrogène (situation réciproque possible avec l'oxygène, mais moins probable) traverse la membrane et réagit avec l'oxygène au niveau des sites catalytiques de l'électrode positive par « combustion catalytique » pour former de l'eau en générant de la chaleur. Il n'y a aucun captage possible des électrons échangés entre les deux espèces au niveau des sites catalytiques.
- L'hydrogène (situation réciproque possible avec l'oxygène, mais moins probable) traverse la membrane et ne réagit pas avec l'oxygène. Cela peut conduire potentiellement à une accumulation d'hydrogène dans l'oxygène dangereuse principalement en mode électrolyseur.

II.2.7 Phénomènes thermiques :

Les phénomènes thermiques jouent un rôle important dans les PEMFC. En effet, la température est un paramètre déterminant pour les réactions chimiques : plus la température est grande plus la cinétique des réactions est grande. L'électrolyte doit être assez chaud pour être bon conducteur ionique. Cependant, pour assurer un fonctionnement correct de la pile, il est nécessaire de travailler en dessous d'une certaine température (selon le type de pile) afin d'éviter un assèchement de la membrane.

La chaleur produite au niveau des couches actives se décompose en un flux de chaleur traversant les électrodes et un autre flux traversant la membrane par les phénomènes de conduction et de transport de matière. Une quantité importante de la chaleur produite est évacuée au niveau de Chaque composant (plaqué bipolaire, couche de diffusion, électrode, membrane) par les phénomènes de convection et d'évaporation de l'eau. Le flux de chaleur évacué est influencé aussi bien par la température extérieure de refroidissement que par le débit de l'eau produite ou injectée.

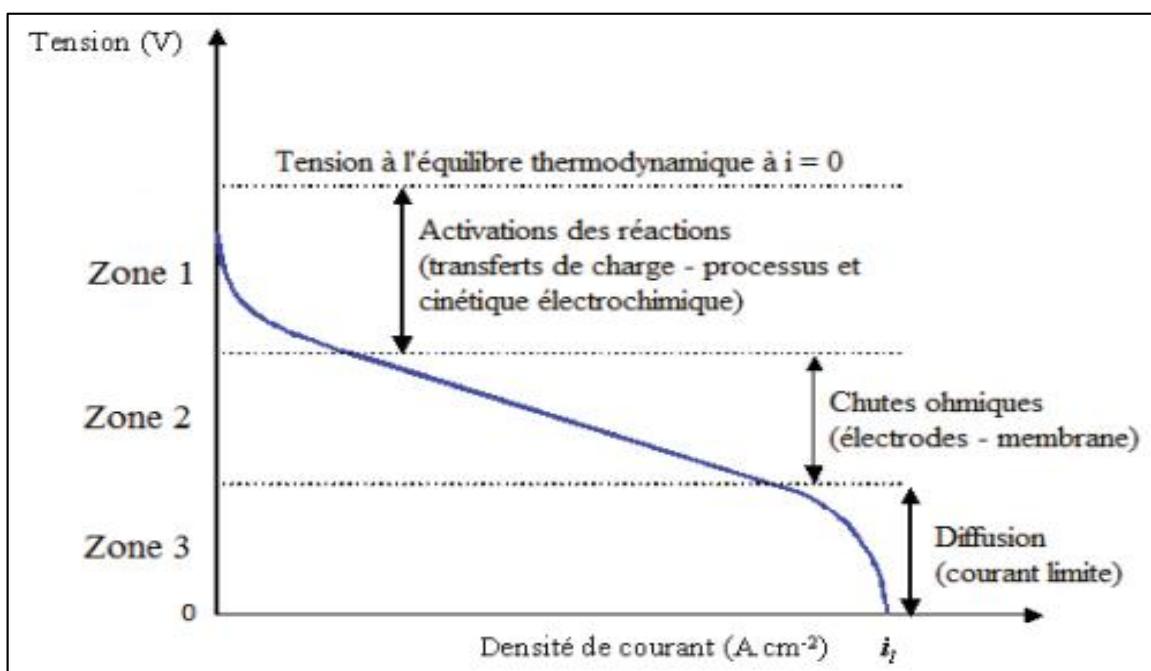
Deux moyens classiques de refroidissement sont actuellement envisagés :

- Par voie naturelle, la chaleur est évacuée par radiation et convection au niveau des surfaces externes et par la circulation des gaz en excès à la cathode. La convection peut être améliorée par l'adjonction d'un refroidissement par air pulsé (ventilateurs) pour des piles à combustible de faible puissance.
- Circuit de refroidissement interne est dédié par air, eau ou fluide caloporteur.

II.2.8 La courbe de polarisation :

La courbe de polarisation correspond à la réponse courant-tension. Il s'agit du moyen le plus simple pour évaluer les performances d'une pile. Elle est obtenue en enregistrant la tension de la pile en faisant varier la densité de courant, ou inversement à mesurer le courant produit à différentes tensions. La courbe de polarisation peut être enregistrée de façon dynamique, c'est-à-dire avec une vitesse de variation du courant ou de la tension, ou bien de façon statique c'est-à-dire en maintenant un courant ou une tension pendant une durée déterminée.

Schématiquement une courbe de polarisation présente trois parties où un phénomène de perte prédomine sur les autres :



– Zone 1 : la zone d'activation prédomine à faible densité de courant. Une barrière de potentiel doit être franchie pour permettre le transfert de charge entre le réactif ou l'ion et le catalyseur. Elle dépend de l'activité des espèces impliquées dans les réactions électrochimiques, et principalement des pressions partielles des réactifs et des produits, de l'activité du catalyseur et de la surface développée par celui-ci. Les pertes dans cette zone sont principalement dues à la surtension cathodique car la réduction de l'oxygène est une réaction dont la cinétique est limitant par rapport à l'oxydation de l'hydrogène.

– Zone 2 : la zone correspond principalement à la chute ohmique induite par l'ensemble des résistances des matériaux de l'AME, de la cellule de test et des différentes interfaces. Le plus souvent, la résistance de la membrane est prédominante.

– Zone 3 : dans cette zone où la densité de courant est élevée, le phénomène limitant est alors le transport des réactifs jusqu'aux sites catalytiques. Le flux maximal de réactif est atteint à l'une des deux électrodes et la concentration des réactifs au niveau de la surface électro-active devient très faible. Généralement, ces pertes sont liées à la limitation au transport d'oxygène amplifiée par la présence d'eau produite qui gêne l'arrivée du réactif. Nous insistons sur le fait qu'il s'agit d'une description simplifiée permettant d'appréhender simplement la réponse d'une pile à combustible. Son utilisation permet de comprendre facilement l'impact des principaux paramètres de fonctionnement de la pile sur les performances à la simple vue d'une courbe de polarisation. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que tous les phénomènes de pertes interviennent en tout point de fonctionnement de la pile. Ils sont fortement couplés les uns autres et tous ces phénomènes sont loin d'être bien compris et bien décrits. De plus, il faut souligner que le fonctionnement de la pile est très hétérogène. La réalité est donc complexe, une analyse plus fine et des recherches sont encore nécessaires pour ne pas conduire à des conclusions qui peuvent être erronées.

II.3 Objectifs stratégiques :

Avant de pouvoir diffuser les piles à combustible sur une grande échelle, il est nécessaire d'en améliorer les performances, la compacité, la durée de vie mais surtout d'en diminuer le coût de production. Actuellement, trois axes sont particulièrement développés :

- ✓ La recherche de nouveaux matériaux pour la conception des éléments constituants de la pile.
- ✓ Les études phénoménologiques concernant les transferts de masse et de chaleur dans le cœur de pile.
- ✓ L'optimisation du fonctionnement global du système (auxiliaires, automatisation du fonctionnement).

II.4 Conclusion

Nous avons vu au travers de ce chapitre les différents phénomènes pouvant être rencontrés dans une pile à combustible de type PEMFC (phénomènes de transport d'eau, thermiques, fluidiques, électrochimiques, ohmique...), Cependant de nombreux obstacles restent à franchir parmi lesquels la gestion de l'eau qui constitue le principal frein à la commercialisation de ce type de pile. En effet, nous avons vu l'importance de la présence d'eau sur le fonctionnement des piles à combustible et la nécessité d'atteindre un difficile équilibre entre hydratation optimum de la membrane et noyage de la pile afin que celle-ci fournisse des performances maximales quelles que soient les conditions de fonctionnement.

Chapitre III :

MODELISATION NUMERIQUE

ET

SIMULATIONS

III.1 Introduction :

La possibilité des PACs pour une conversion d'énergie propre et effective est reconnue généralement. La membrane échangeuse du proton-(PEM) est parmi les types les plus prometteurs de PAC. La modalisation joue un rôle important dans le développement de la cellule du combustible puisqu'elle permet la compréhension de l'influence des différents paramètres sur la performance de la cellule qui autorise une simulation systématique, dessin et optimisation des systèmes de piles à combustible.

Dans le présent travail, une simulation numérique à trois dimensions a été exécutée sur la PEMFC. La simulation a été obtenue en utilisant le logiciel de simulation « ANSYS 14.5, « FLUENT » - module PEMFC »

III.2 ANSYS-FLUENT : [48]

ANSYS, Inc. est un éditeur de logiciels spécialisé en simulation numérique. L'entreprise a son siège à Canonsburg en Pennsylvanie aux États-Unis. Ses produits majeurs sont des logiciels qui mettent en œuvre la méthode des éléments finis, afin de résoudre des modèles préalablement discrétisés. La société possède de nombreuses filiales à travers le monde, notamment en Europe et en Asie.

- **ANSYS CFX et Fluent** : Ces deux logiciels permettent d'effectuer des simulations de la dynamique des fluides. Ils portent le nom des compagnies qui les ont développés, rachetées par ANSYS Inc. respectivement en février 2003 et en février 2006. *Fluent* est un solveur : il ne comporte pas de mailler (le maillage doit être réalisé avec un logiciel de maillage, *Gambit* par exemple, qui est également édité par ANSYS. Le paramétrage du modèle se fait par une interface graphique. Il dispose d'une interface de scripts pour automatiser les processus de calcul. L'un des intérêts de ce logiciel de simulation généraliste, est qu'il dispose d'un nombre relativement important de modèles, pouvant faire face à divers aspects de la mécanique des fluides : écoulements diphasiques (miscible, non miscible, cavitation, solidification), turbulence (LES, KE, Kw, SA, Reynolds stress...), combustion (pré-mélangé et non pré-mélangé), transport de particules, écoulements en milieux poreux, maillages mobiles et dynamiques avec reconstruction du maillage, entre autres. Les schémas numériques temporels et spatiaux peuvent être modifiés pour améliorer la convergence. Fluent est

parallélisé et permet de tirer parti de systèmes multiprocesseurs aussi bien au sein d'une seule machine qu'en réseau (cluster, dual-core, plateforme multi-CPU).

- **Gambit** : Un logiciel de maillage édité par la société ANSYS depuis 2006 (l'éditeur historique du logiciel était la société *Fluent*). Ce mailleur permet de créer sa propre géométrie avec un grand degré de liberté et une grande précision, ou d'importer celle-ci depuis un fichier CAO. Il assure également le maillage automatique de surfaces et de volumes en parallèle de l'introduction de conditions aux limites. Gambit est souvent considéré comme un mailleur de référence par les modélisateurs utilisant Fluent.

III.3 La méthode des volumes finis :

Les trois méthodes numériques les plus utilisées dans les codes de calculs sont les volumes finis, les différences finies et les éléments finis.

La méthode des volumes finis consiste à discréteriser le domaine de l'écoulement en une multitude de volumes de contrôle (cellules) puis d'effectuer des bilans (de masse, d'énergie, de quantité de mouvement,...) sur ces petits volumes. Pour cette raison, la formulation fait apparaître des intégrations de volume.

L'avantage de cette méthode est que tout ce qui sort d'un volume, rentre dans un autre, cette méthode est donc conservative et aussi cette méthode permet de simuler des écoulements dans des géométries complexes, à partir de différents types de maillages plus ou moins fins.

III.4 Les étapes de simulation :

Une pile à combustible est constituée de plusieurs couches, chaque couche à son rôle dans le fonctionnement de la pile :

- ✓ Entrée Anodique : Un gaz riche en hydrogène est fourni à l'entrée anodique. Un gaz appauvri en hydrogène sort.
- ✓ Entrée Cathodique : Un gaz riche en oxygène (air) est fourni à l'entrée cathodique. Un gaz appauvri en oxygène et contenant une grande quantité d'azote sort.
- ✓ GDL Anodique : Les concentrations d'eau, d'hydrogène changent au niveau de la couche de diffusion de gaz sont liées aux phénomènes production/consommation.

- ✓ GDL Cathodique : La concentration d'eau et d'oxygène change au niveau de la couche de diffusion de gaz sont liées aux phénomènes production/consommation.
- ✓ Catalyst Anodique : L'hydrogène est consommé sur les sites catalytiques anodiques.
- ✓ Catalyst Cathodique : L'oxygène est consommé et l'eau est produite sur les sites catalytiques cathodiques.
- ✓ Membrane : Les protons et l'eau sont transportés à travers la membrane. En même temps, la membrane est un isolant pour les électrons.

III.4.1 Le modèle physique :

Le modèle que nous allons étudier est en effet une partie d'une pile à combustible, dans notre cas nous avons séparé un canal de chaque plaque bipolaire avec les autres couches (catalyseur, membrane, couche de diffusion) pour voir les multi-phénomènes qui passe dans cette dernière.

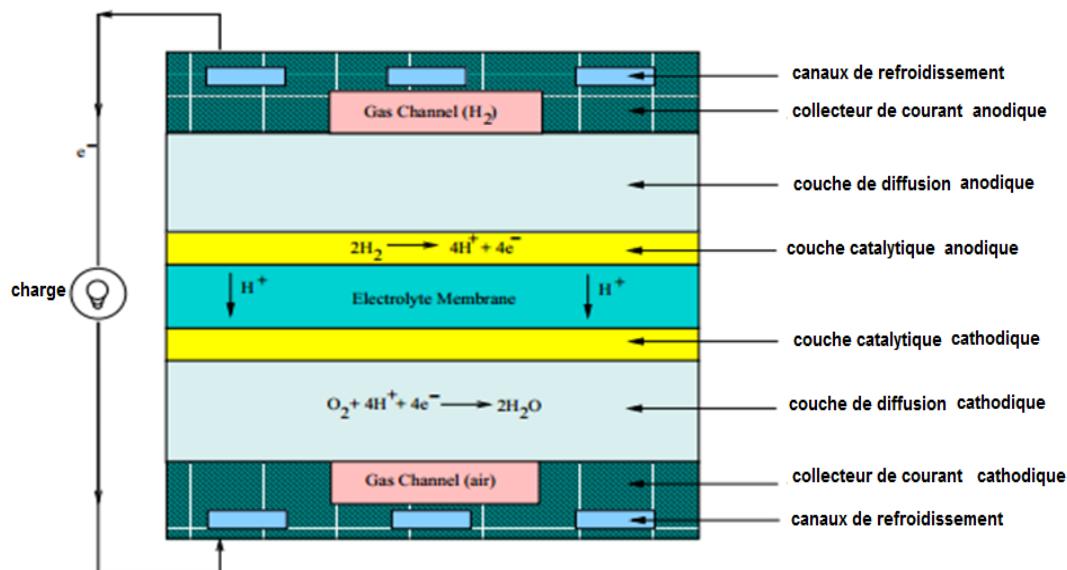


Figure. III. 1. Le modèle physique à étudier (Seul-canal, contre-courant PEM)

La mise en place du modèle dans Fluent nécessite deux étapes majeures. La première consiste à produire le schéma et le maillage de la cellule en employant un logiciel approprié au code CFD à savoir GAMBIT, version 2.3.16. On spécifie les différentes zones de la cellule en leur attribuant respectivement les caractéristiques physiques appropriées. La seconde étape consiste à exporter le

schéma de la cellule vers Fluent et à définir les conditions aux limites de l'écoulement afin de procéder à la simulation.

tout les paramètres de la géométrie sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau. III. 1. Les mesures de la géométrie.

Les composants	La hauteur (mm)	Largeur (mm)	Longueur (mm)	Le type
Anode-channel	0.6	0.8	125	Fluide
Cathod-channel	0.6	0.8	125	Fluide
Couche de diffusion anode	0.21	2.4	125	Fluide
Couche de diffusion cathode	0.21	2.4	125	Fluide
Cataliseur-a	0.012	2.4	125	Fluide
Cataliseur-c	0.012	2.4	125	Fluide
membrane	0.036	2.4	125	Fluide
Current colector-c	1.2	2.4	125	Solide
Current colector-a	1.2	2.4	125	Solide

III.4.2 Le modèle mathématique : [49]

III.4.2.1 Modèle électrochimique :

La modélisation électrochimique tient compte des différentes réactions dans les zones catalytiques de la cellule. Ce sont les réactions de réduction de l'oxygène à la cathode et d'oxydation de l'hydrogène à l'anode.

À l'intérieur des zones catalytiques, les densités de courant d'échange (A.cm^{-2}) sont définies de façon générale comme suit

$$i_a = i_a^0 \left(\frac{[H_2]}{[H_2]_0} \right)^{\gamma_a} \left(e^{\alpha_a F \eta_a / RT} - e^{-\alpha_a F \eta_a / RT} \right) \quad (\text{III.1})$$

$$i_c = i_c^0 \left(\frac{[O_2]}{[O_2]_0} \right)^{\gamma_c} \left(-e^{\alpha_c F \eta_c / RT} + e^{-\alpha_c F \eta_c / RT} \right) \quad (\text{III.2})$$

« $i_{a,c}^0$ » est la densité de courant local, « $[]_0$ » les concentrations locales d'espèces (kg mol.m^{-3}), « γ » dépendance à la concentration (adimensionnel), « α » le coefficient de transfert, « η » surtension électrique ou pertes d'activation, « F » la constante de Faraday (C.kg mol^{-1}).

Les équations (précédentes) (III.1) et (III.2) sont une formulation générale de la fonction de Butler-Volmer.

III.4.2.2 Les équations de transport massique :

Le transport des différentes espèces chimiques doit être pris en compte dans le système d'équations décrivant la dynamique des fluides dans les canaux et les zones poreuses. On considère pour cela, la teneur massique des différents constituants à l'anode (H_{2sec}) et à la cathode (O_2, H_2O, N_2). La teneur massique des différents constituants est définie de telle sorte que la somme de ces termes soit égale à 1 c'est-à-dire que l'espèce prépondérante, en l'occurrence la teneur en azote est déduite des autres espèces.

$$m_{H_2} = 1 \text{ à l'anode pour le composé unique} \quad (\text{III.3})$$

$$m_{N_2} = 1 - m_{O_2} - m_{H_2O_c} \text{ à la cathode.} \quad (\text{III.4})$$

L'indice « m » désignera la globalité des constituants gazeux introduits. L'indice « c » désignera la cathode et « a » désignera l'anode suivant le lieu de spécification de l'équation et suivant le constituant.

Equation de continuité :

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = S_m \quad (\text{III.5})$$

Où S_m deviennent respectivement à l'anode et à la cathode :

$$S_{m,a} = S_{H_2} + S_{H_2O,a} \quad (\text{III.6})$$

$$S_{m,c} = S_{O_2} + S_{H_2O,c} \quad (\text{III.7})$$

Les composantes de l'équation de quantité de mouvement dans le repère O, x, y, z s'écrivent dans un volume élémentaire représentatif (VER) avec des valeurs moyennes de la vitesse aussi connues par la notion de vitesse apparente. Pour simplifier l'écriture, les symboles de valeurs moyennes sont omis.

$$\left. \begin{aligned} u \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} &= -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial z} \right) + s_{px} \\ u \frac{\partial(\rho v)}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho v)}{\partial z} &= -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) + s_{py} \\ u \frac{\partial(\rho w)}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho w)}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial w}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial w}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial w}{\partial z} \right) + s_{pz} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.8})$$

Les termes sources présents dans ces équations modélisent le comportement du milieu poreux composant la zone active ou de diffusion. Ils sont basés sur la loi de Darcy.

$$\left. \begin{aligned} S_{px} &= -\frac{\mu u}{\beta} \\ S_{py} &= -\frac{\mu v}{\beta} \\ S_{pz} &= -\frac{\mu w}{\beta} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.9})$$

La perméabilité β est supposée isotrope dans le milieu poreux constitutif des zones de diffusion et de réaction. Sa valeur est fixée à $1,0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$.

Si β est très petit, les termes convectifs et diffusifs dans les équations de Navier-Stokes deviennent négligeables. Les pertes de pression ainsi créées dans les zones poreuses sont proportionnelles à la vitesse du mélange dans la cellule.

III.4.2.3 Equation d'Energie

Le bilan énergétique effectué dans un milieu poreux fait intervenir la notion de porosité ainsi que la notion de conductivité thermique effective k^{eff} . Cette approche est basée sur l'hypothèse de la condition d'équilibre thermique local.

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho c_p \vec{u} T) = \nabla \cdot (k^{eff} \nabla T) + S_Q \quad (\text{III.10})$$

III.4.3 Le maillage :

Après la création de la géométrie, il reste une étape essentiel à faire c'est le maillage ;

Le maillage est la subdivision du domaine d'étude en grilles longitudinales et transversales dont l'intersection représente un nœud. La discrétisation du domaine est obtenue par un maillage constitué d'un réseau de points (nœuds). Ainsi un élément de volume (volume de contrôle) est défini autour de chaque nœud.

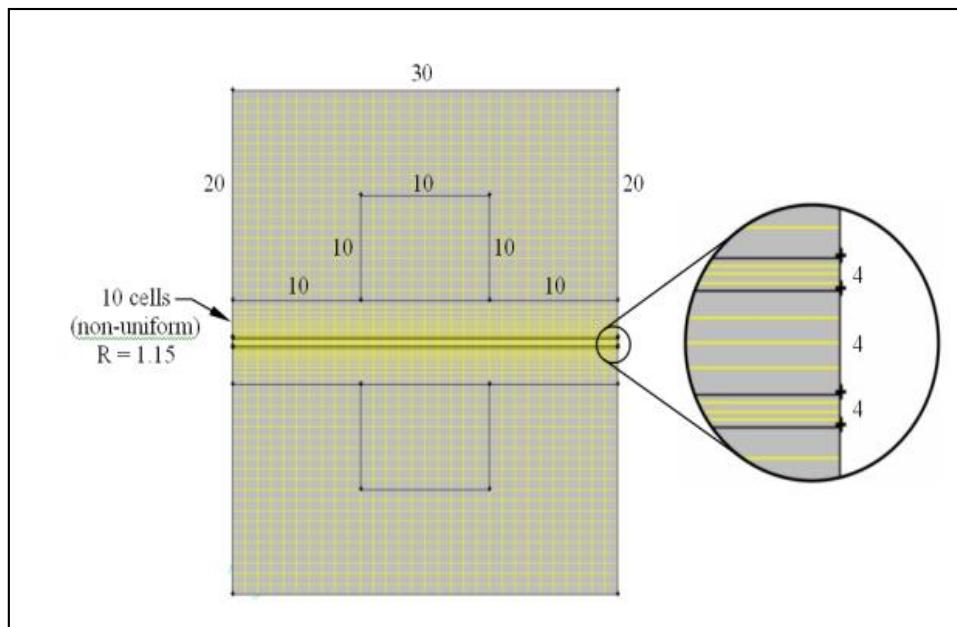


Figure. III. 2. Le maillage.

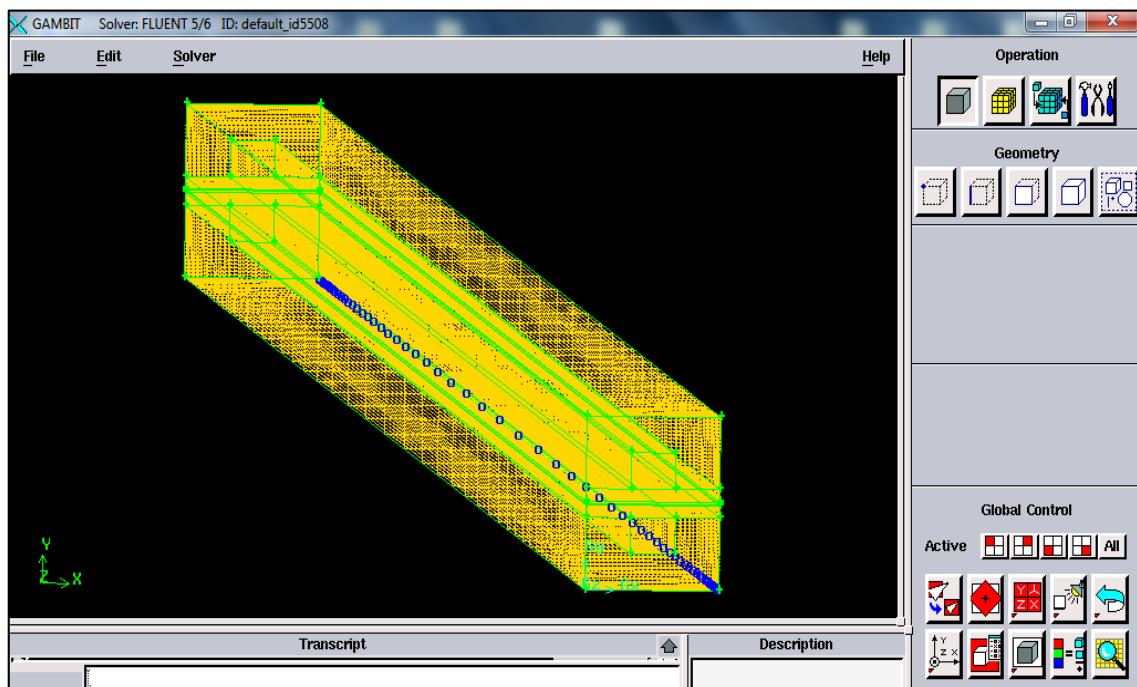


Figure. III. 3. La géométrie après le maillage.

III.4.4 Zones attribuées :

Tableau. III. 2. Attribution des conditions aux limites.

Anode-side inlet	inlet-a	MASS FLOW INLET
Cathode-side inlet	inlet-c	MASS FLOW INLET
Anode-side outlet	outlet-a	PRESSURE OUTLET
Cathode-side outlet	Outlet-c	PRESSURE OUTLET
Anode terminal	Wall-terminal-a	WALL
Cathode terminal	Wall-terminal-c	WALL
Anode-side Flow channel walls	Wall-ch-a	WALL
Cathode-side Flow channel walls	Wall-ch-c	WALL
Fuel cell ends	Wall-ends	WALL
Anode-side diffusion layer walls	Wall-gdl-a	WALL
Cathode-side diffusion layer boundaries	Wall-gdl-c	WALL
Lateral boundaries of the fuel cell	Wall-sides	WALL

III.4.5 HYPOTHESES :

La résolution complète avec Fluent des conditions fluidiques et thermiques dans la cellule nécessite la définition des paramètres et le choix des options suivantes :

Les hypothèses adoptées pour la modélisation sont :

- ✓ domaine 3D ;
- ✓ L'écoulement dans les canaux est considéré laminaire.
- ✓ Les canaux de refroidissement sont négligeables.
- ✓ Le régime est stationnaire.
- ✓ Les pertes de charge dans les canaux de distribution des gaz sont négligeables (les pressions des gaz sont considérées uniformes dans les conduites d'alimentation).
- ✓ Les électrodes, les couches catalytiques et la membrane sont homogènes et isotropes.

- ✓ Les couches de catalyseur anodique et cathodique sont considérées comme interfaces minces (de l'ordre de 12 μm).
- ✓ La membrane est entièrement humidifiée de telle sorte que la conductivité ionique soit constante.
- ✓ La température des différents points de la pile est constante (353K).
- ✓ Les deux côtés de gaz (O_2 et H_2) sont humidifiés avant leur entrée dans la pile afin de réduire la résistance protonique de la membrane.
- ✓ propriétés des fluides basées sur le mélange ;
- ✓ vitesses d'entrée des canaux différentes suivant les mélanges de gaz et normale à la section ; termes sources suivant les équations de production/consommation et de l'énergie ;

III.4.6. Les paramètres physiques :

Toutes les informations sur les paramètres utilisés dans la simulation sont illustrées dans le tableau III.3

Tableau. III. 3. Les paramètres physicochimiques [49].

Propriété	valeur
Voltage de circuit ouvert	(V) 0.95
la référence d'Échange de la densité du courant de l'anode	(A/m ³) 1.5e ⁺⁰⁹
la référence d'Échange de la densité du courant de la cathode	(A/m ³) 4000000
La concentration de référence pour l'anode	1
La concentration de référence pour la cathode	1
Coefficient d'échange de l'anode	2
Coefficient d'échange de la cathode	2
la référence de diffusion pour l'Hydrogène	(m ² /s) 3e ⁻⁰⁵
la référence de diffusion pour l'Oxygène	(m ² /s) 3e ⁻⁰⁵
la référence de diffusion pour la vapeur	(m ² /s) 3e ⁻⁰⁵
la référence de diffusion pour d'autres espèces	(m ² /s) 3e ⁻⁰⁵
la conductivité effective des plaques bipolaire	(1/ohm-m) 5.9×10 ⁻⁷
La porosité de la couche de diffusion	0.5
La Résistance visqueuse de la couche de diffusion	(1/m ²) 1e ⁺¹²
la conductivité effective de la couche de diffusion	(1/ohm-m) 5000
La porosité de la couche de la couche catalytique	0 .5
rapport surface/volume de la couche catalytique	(m ⁻¹) 200000
la conductivité effective de la couche catalytique	(1/ohm-m) 5000
La porosité de la Membrane	0.5
le poids équivalent de la Membrane	(kg/k.mol) 1100
Coefficient du Conduction Protonique de la Membrane	1

III.4.7 Les conditions aux limites :

Tableau. III. 4.les conditions aux limites.

Zones	Température (K)	Débit massique (kg/s)	Potentiel électrique(V)		
Inlet-a (anode)	353	5×10^{-6}	/	O ₂ fraction massique	0
				H ₂ fraction massique	0.8
				H ₂ O fraction massique	0.2
Inlet-c (Cathode)	353	6×10^{-7}	/	O ₂ fraction massique	0.2
				H ₂ fraction massique	0
				H ₂ O fraction massique	0.1
Outlet-a	353	/	/	/	/
Outlet-c	353	/	/	/	/
Terminal-a	353	/	0	/	/
Terminal-c	353	/	0.75	/	/

III.5 Critère de convergence :

Les critères pour décider quand une solution a convergé varient selon l'exactitude des résultats désirée. Les chercheurs familiers avec le logiciel a suggéré une vérification de la convergence de trois parties [47] :

III.5.1 Vérifier la densité courante rapportée :

En outre, c'est nécessaire à vérifier pour voir que les valeurs de la solution ne changent pas avec les itérations supplémentaires. Pour notre cas le résiduel montre que la valeur de la densité de courant s'arrête à changer après 421 itération $r_{\text{rés}} = 0.323937 \frac{a}{\text{cm}^2}$

```

421  1.3315e-08  3.2446e-08  8.7984e-09  2.6568e-08  2.0573e-14
      U_cell = 0.750000 (U) ... U_open = 0.950000 (U)
      I_anode = 0.323937 (A/cm^2) ... I_cathode = 0.323937 (A/cm^2)
422  6.6473e-09  8.7641e-09  2.9786e-09  4.3406e-09  1.3494e-14
      U_cell = 0.750000 (U) ... U_open = 0.950000 (U)
      I_anode = 0.323937 (A/cm^2) ... I_cathode = 0.323937 (A/cm^2)
423  4.8377e-09  1.5157e-08  4.3263e-09  1.2958e-08  1.6097e-14
      U_cell = 0.750000 (U) ... U_open = 0.950000 (U)
      I_anode = 0.323937 (A/cm^2) ... I_cathode = 0.323937 (A/cm^2)
424  1.0655e-08  2.0041e-08  5.7550e-09  1.5574e-08  2.4852e-14
      U_cell = 0.750000 (U) ... U_open = 0.950000 (U)
      I_anode = 0.323937 (A/cm^2) ... I_cathode = 0.323937 (A/cm^2)
425  1.3167e-08  2.9058e-08  7.6902e-09  2.6088e-08  2.0856e-14
      U_cell = 0.750000 (U) ... U_open = 0.950000 (U)
      I_anode = 0.323937 (A/cm^2) ... I_cathode = 0.323937 (A/cm^2)
426  6.5322e-09  6.0752e-09  2.4921e-09  4.0559e-09  1.3602e-14
      U_cell = 0.750000 (U) ... U_open = 0.950000 (U)
      I_anode = 0.323937 (A/cm^2) ... I_cathode = 0.323937 (A/cm^2)
427  4.9401e-09  1.3535e-08  4.2543e-09  1.2976e-08  1.6265e-14
      U_cell = 0.750000 (U) ... U_open = 0.950000 (U)
      I_anode = 0.323937 (A/cm^2) ... I_cathode = 0.323937 (A/cm^2)

```

Figure. III. 4. Les valeurs de la densité du courant à chaque itération.

III.5.2 Calculer le flux courant à travers les terminaux :

Integral Y Current Flux Density	(a/m ²)(m ²)
wall-terminal-a	-0.97138238
Integral Y Current Flux Density	(a/m ²)(m ²)
wall-terminal-c	-0.97139382

Figure .III. 5. La densité du courant au niveau du terminal-a, c.

Pour confirmer que les résultats est juste il faut divisée la valeur obtenue sur la surface de la membrane « a_r » et ensuite la comparés avec la valeur rapporter par le résiduel « $rés$ ».

$$\frac{\text{densité}_{\text{terminal}}{}_{a,c}}{a_r} = rés \rightarrow \frac{0.9713}{0.0003} = 3237,6666 \frac{a}{m^2} = 0.3237 \frac{a}{cm^2} \approx 0.3239 \frac{a}{cm^2}$$

III.5.3 Mesurer la consommation des espèces du réactif :

```
//report> species-mass-flow
species: (h2 o2 h2o n2) kg/s

zone 22 (inlet-a): (0 9.9999998e-07 4.999999e-07 3.4999999e-06)
zone 19 (inlet-c): (4.8000002e-07 0 1.2e-07 0)
zone 20 (outlet-a): (-2.6257543e-10 -9.1934872e-07 -4.2954507e-07 -3.4998082e-06)
zone 21 (outlet-c): (-4.6958662e-07 -8.9748927e-11 -2.8116717e-07 -1.9171484e-10)
zone 16 (wall-ch-a): (0 0 0 0)
zone 56 (wall-ch-c-shadow): (0 0 0 0)
zone 33 (wall-ends:033): (0 0 0 0)
zone 34 (wall-ends:034): (0 0 0 0)
zone 35 (wall-ends:035): (0 0 0 0)
zone 36 (wall-ends:036): (0 0 0 0)
zone 37 (wall-ends:037): (0 0 0 0)
zone 13 (wall-gdl-a): (0 0 0 0)
zone 53 (wall-gdl-c:029-shadow): (0 0 0 0)
zone 1 (wall-sides:001): (0 0 0 0)
zone 23 (wall-sides:023): (0 0 0 0)
zone 25 (wall-sides:025): (0 0 0 0)
zone 26 (wall-sides:026): (0 0 0 0)
zone 27 (wall-sides:027): (0 0 0 0)

net species-mass-flow: (1.0150819e-08 8.056151e-08 -9.0712253e-08 1.828138e-14)
```

Figure .III. 6. Liste des débits massique des quatre espèces à travers les différentes zones.

Les quatre nombres qui suivent chaque zone représentent le flux de l'hydrogène, l'oxygène, l'eau et le nitrogène (kg/s). Le « net species-mass-flow » ou le « débit-massique-total » est le montant total de chaque espèce qui entre et sort la simulation.

Ce paramètre peut être utilisé pour calculer le courant total produit en utilisons l'équation suivante :

$$i = \frac{q n F}{M} \quad (\text{III.7})$$

Avec :

- i : le courant (A).
- q : le débit massique (kg/s).
- n : le nombre des électrons échangé.
- F : la constante de Faraday (C/kmol).
- M : la masse molaire. (kg/kmol).

En utilisons le débit massique d'oxygène et du nombre des électrons transféré par molécule de l'oxygène qui sont 4 et une masse molaire de 32, on peut calculer le courant :

$$i = \frac{8.056151 \times 10^{-8} \times 4 \times 96485000}{32} = 0,97162 \text{ A}$$

Cette valeur devrait être comparée à la valeur absolue de la densité courante rapportée précédente (figure III.5) de 0.97139. Il y a un intervalle dans lequel on peut juger le résultat obtenu, la différence doit être inférieure à 0,1 A, et dans notre cas on a une variation de 0,003 qui confirme que la solution dans ce cas-là a convergé.

En faisons la même chose pour l'hydrogène avec 2 électrons transférés et une masse molaire de 2 ; on trouve :

$$i = \frac{1,0150819 \times 10^{-8} \times 2 \times 96485000}{2} = 0,97940 \text{ A}$$

La même chose on a une variation de 0,008 donc la solution a convergé.

III.6 Conclusion :

Après la définition et la réalisation de la géométrie, nous avons procédé à la définition des conditions aux limites et les paramètres physiques de la PEMFC, ensuite la procédure de calcul dans « FLUENT » et le modèle mathématique suivie pour la résolution du problème.

Les critères de convergence étant assurés, il nous appartient maintenant d'interpréter les résultats afin d'en tirer les conclusions et les conséquences. Le chapitre suivant sera dédié exclusivement à la partie résultats.

Chapitre IV :

RESULTS

ET

DISCUSSIONS

IV.1 Introduction :

Comme chaque simulation numérique, la simulation sous ANSYS FLUENT comporte trois étapes principales :

- **Pré-processeur :** ceci inclut la création et le maillage de la géométrie, dans notre travail, nous avons choisis le GAMBIT.
- **Calcul de la solution :** La simulation implique la solution des équations non linéaire qui sont couplées ensemble. L'intégration numérique de ces équations est effectuée par la méthode des volumes finis dans chaque cellule du domaine de calcul. Cela implique la définition de plusieurs paramètres physiques, propriété du matériau et les conditions aux limites ainsi que les conditions initiales avant de commencer le calcul.
- **Post processeur :** ceci implique le calcul de plusieurs paramètres comme : la densité de courant, la distribution des températures et les différents type de graphique comme le contour le graphique de ces quantité sur la surface où le volume choisis. Le post processing permet aussi de vérifier si les résultats sont physiquement acceptables.

Les détails de ces étapes adoptées dans notre étude sont déjà démontrés dans le chapitre précédent.

IV.2 La courbe de résidu

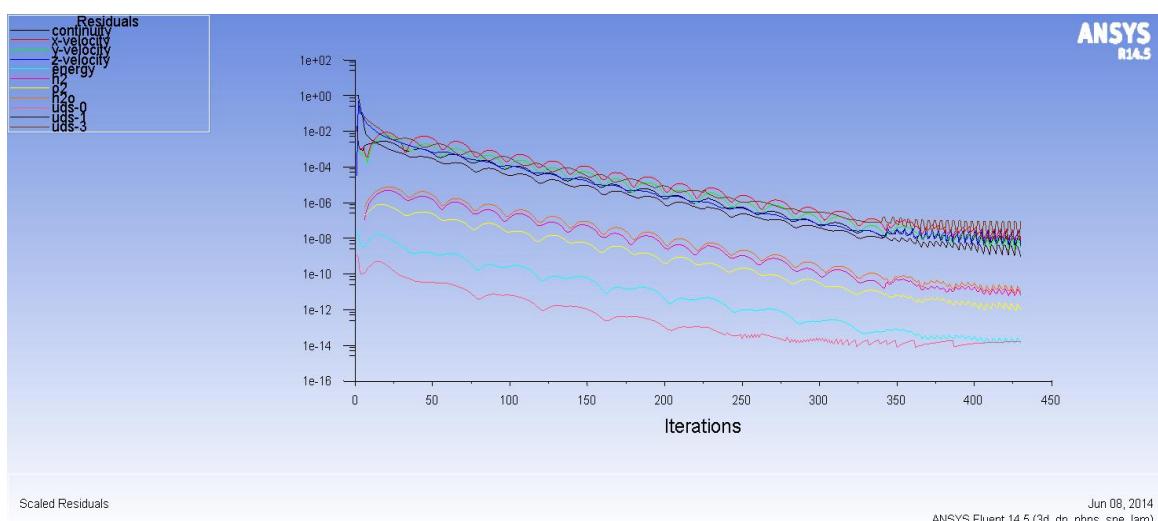


Figure .IV. 1. Courbe de résidu.

IV.3 Résultats et discussions :

IV .3.1 Variation de densité du courant (A/m²) :

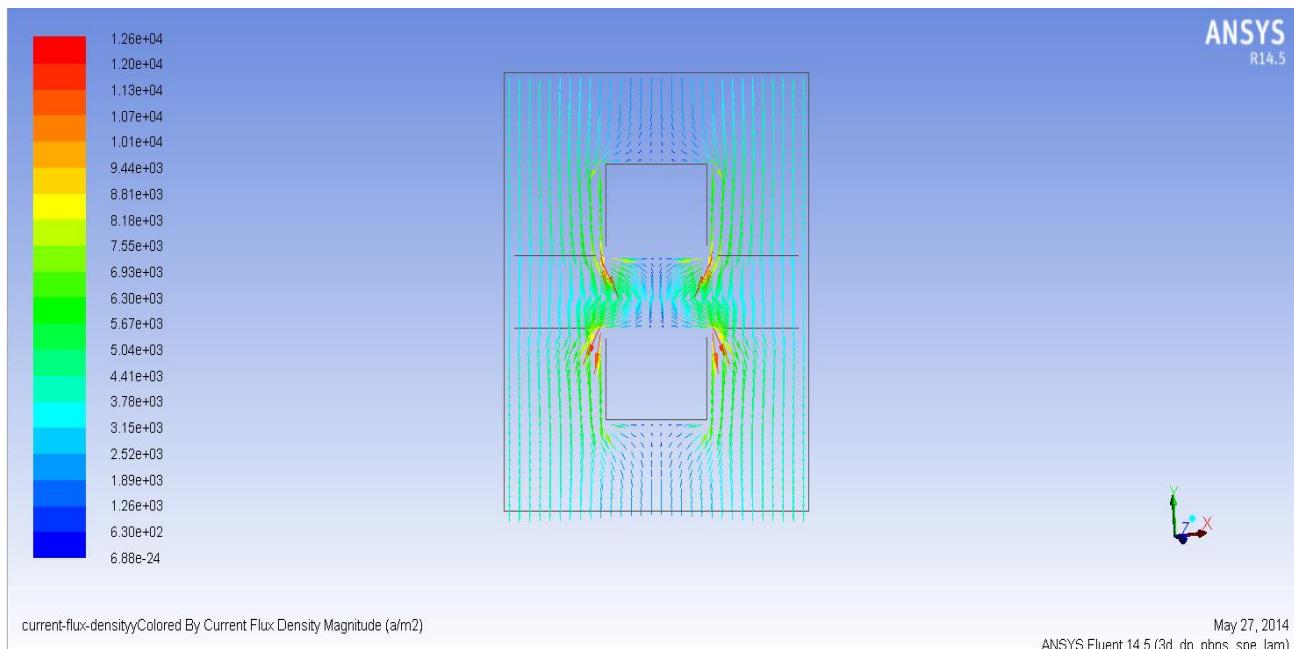
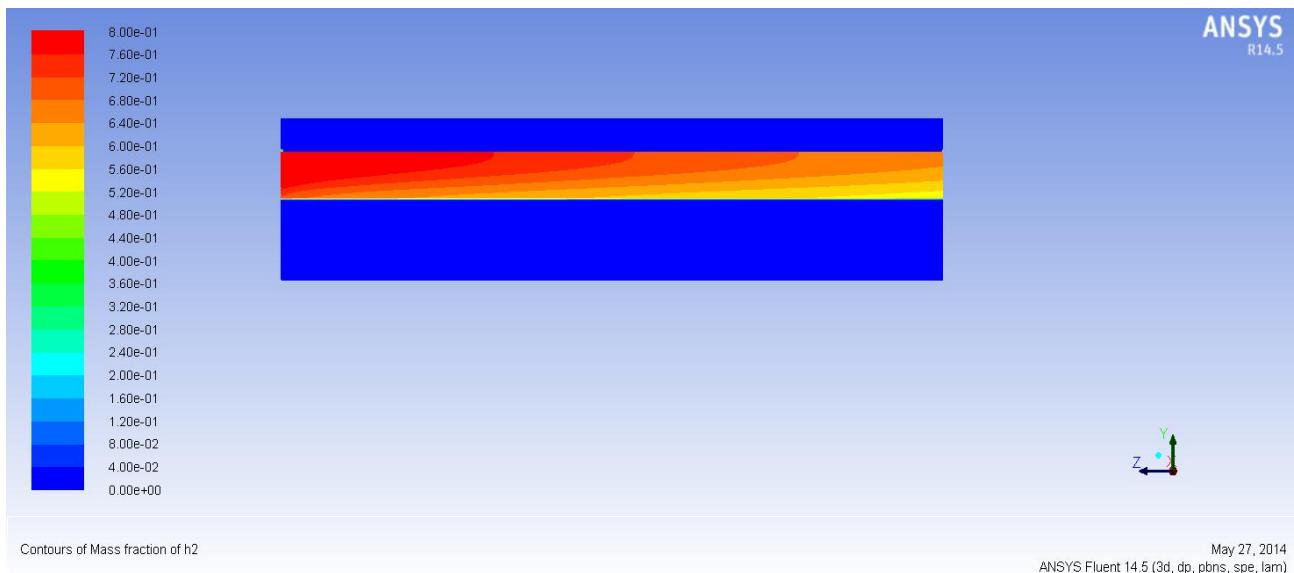


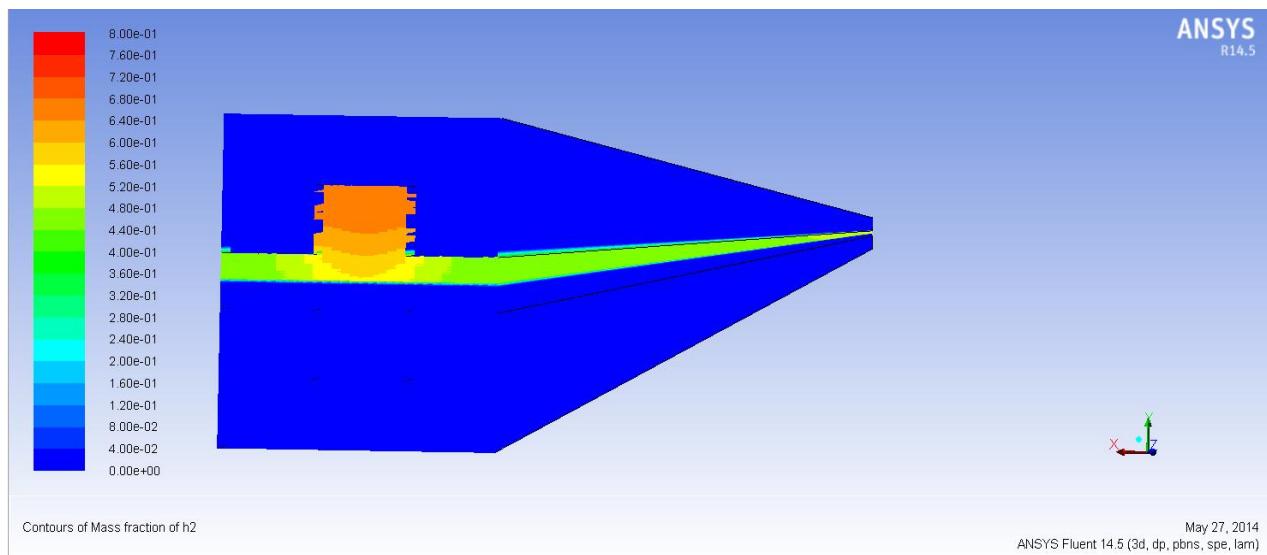
Figure .IV. 2 Flux de courant à une section transversale sur tout le largueur de la cellule PEM.

La figure IV.2 présente la variation de la densité du courant au niveau de la PEMFC, on remarque que la valeur maximale de densité de courant de l'ordre de $1,26 \times 10^4 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$ se produit dans les régions situées entre les canaux c.à.d. les catalyseurs qui sont les éléments responsables de la pile pour la production électrique.

IV .3.2 Variation de la fraction massique de H₂ :



(a)



(b)

Figure .IV. 3. Contours de la fraction massique d'hydrogène le long de la cellule (coté anode), (a) :2D__(b) :3D.

La figure IV.3 présente la variation de la fraction d'hydrogène tout au long du canal. Le flux dans le canal du côté anode (partie supérieure) est de gauche à droite. Nous remarquons que la fraction massique d'H₂ diminue progressivement dans la direction de l'écoulement. Cela est dû à sa consommation par le catalyseur pour la production électrique.

IV .3.3 Variation de la fraction massique d'O₂:

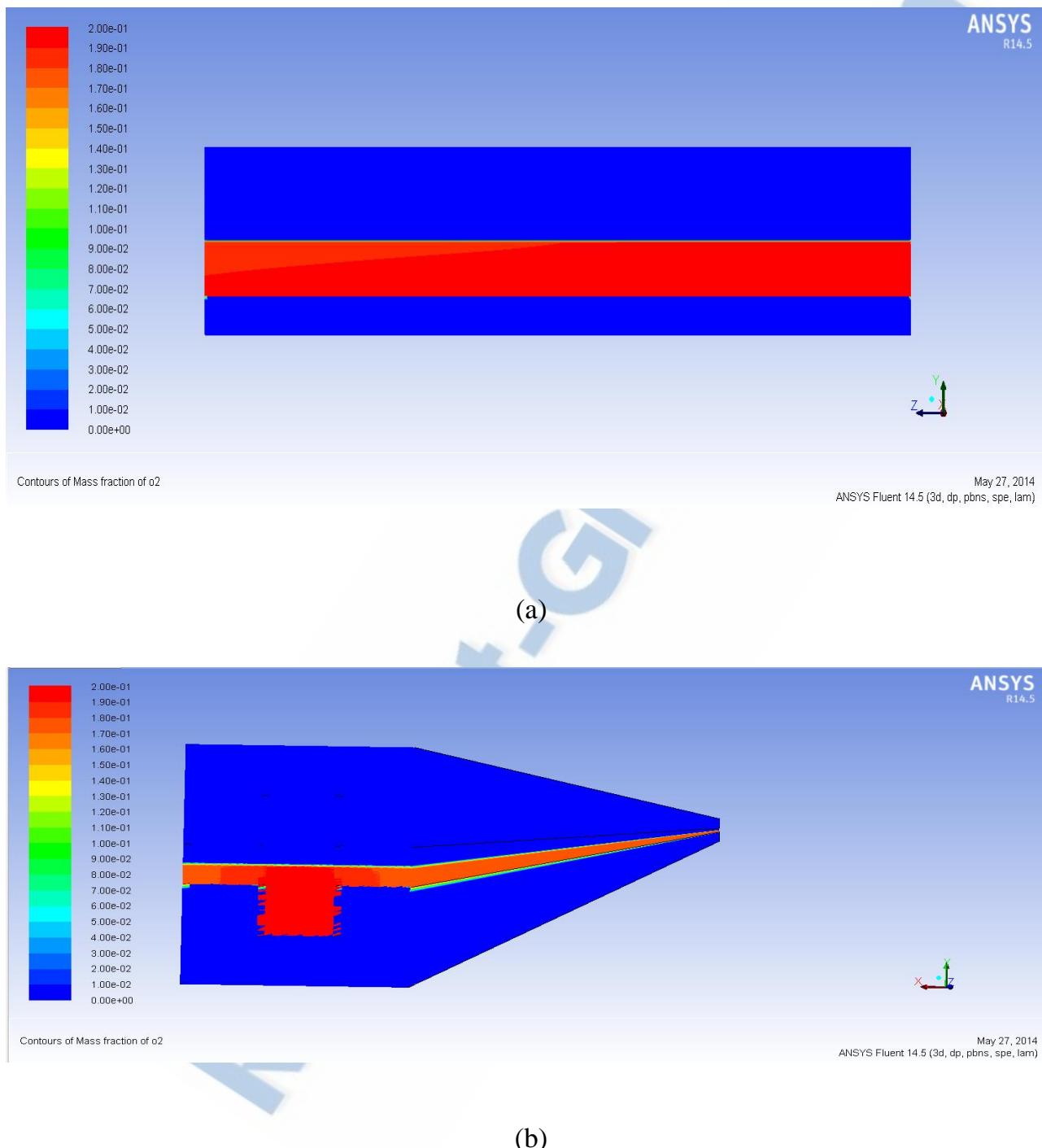


Figure .IV. 4 .Contours de la fraction massique d'oxygène le long de la cellule (coté cathode), (a) :2D__(b) :3D.

La figure IV.4 présente la variation de la fraction d'oxygène tout au long du canal. Le flux dans le canal du côté cathode (partie inférieure) est de droite à gauche. Comme prévu, la fraction massique en oxygène diminue dans la direction d'écoulement. Cependant on constate que la consommation d'oxygène est moins importante que celle de l'hydrogène. L'explication est toute simple, elle est due au fait que une molécule d'eau a besoin de 2 fois plus de H₂ que O₂.

IV .3.4 Variation de la fraction massique de H₂O :

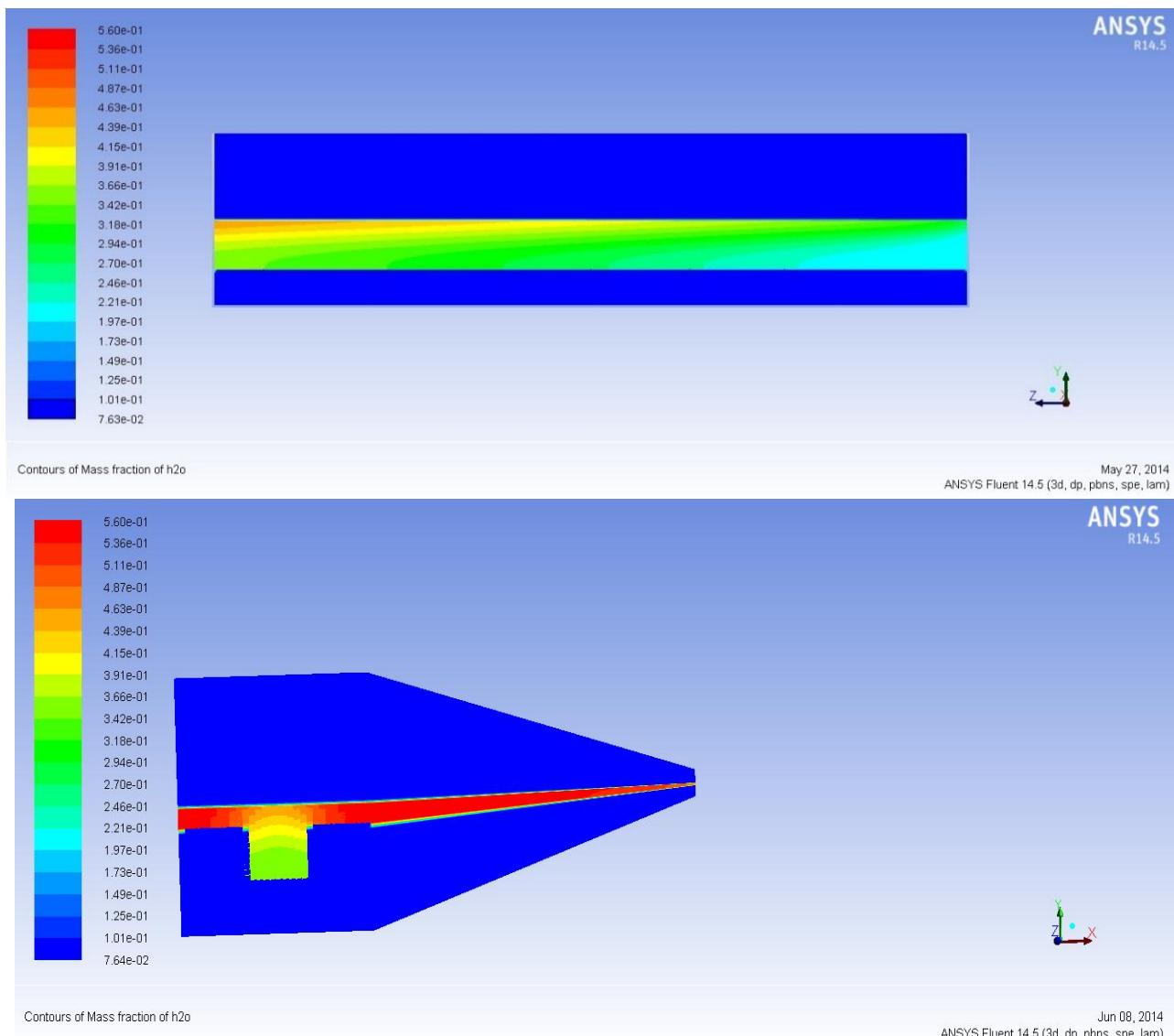


Figure .IV. 5. Contours de la fraction massique de l'eau le long du canal.

La figure IV.5 présente les fractions molaires de la vapeur d'eau dans la partie inférieur (cathode) y compris le canal de distribution, GDL, catalyseur.

La concentration de vapeur d'eau croît tout au long du canal, au fur et mesure que la vapeur d'eau est produite. Elle atteint la plus forte teneur à la surface de la couche catalyseur du côté cathodique et cela est dû à la réaction chimique au niveau du catalyseur qui produit de la vapeur d'eau. Cette dernière qui sera véhiculé par la suite via la membrane vers le côté anodique par le phénomène d'électro-osmose pour maintenir une humidité optimale des réactifs pour un bon fonctionnement.

IV .3.5 Variation de la température statique (K) :

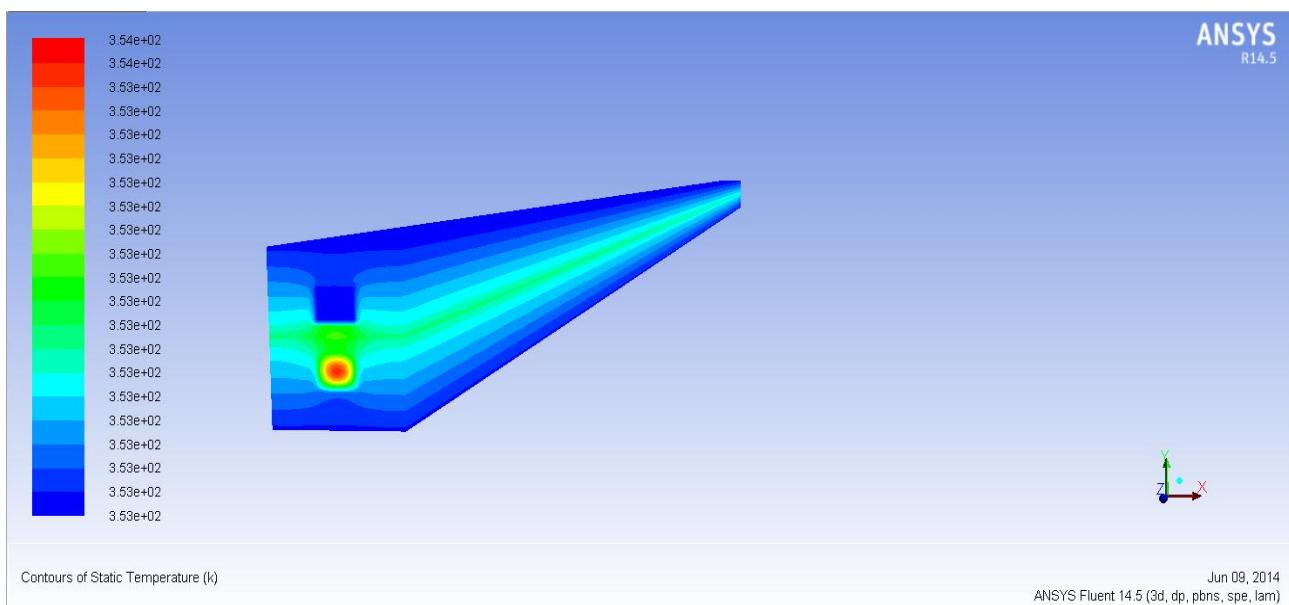
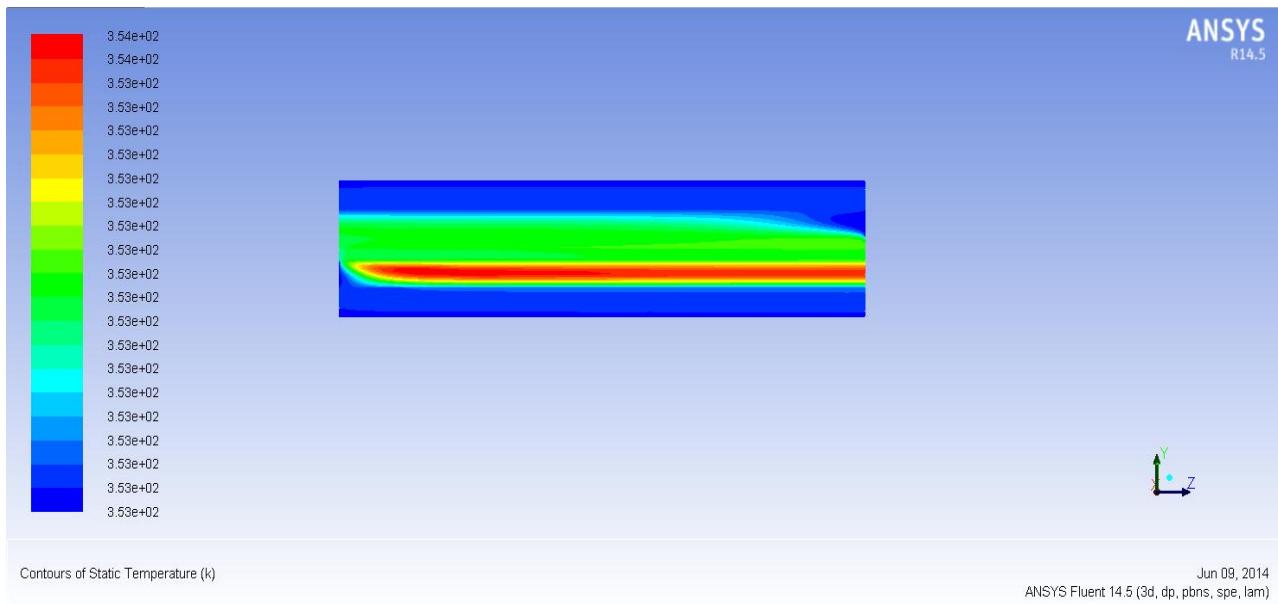


Figure .IV. 6. Contours de température statique le long de la Longueur de Canal.

La figure IV.6. Montre variation de température le long du canal et en observe une variation entre la température d'entrer et la sortie au niveau de la cathode, la température des gaz qui entrent est inferieures de la température de la sortie parce que le gaz de la sortie a été mélanger avec la vapeur d'eau produit au niveau de la cathode.

IV .3.6 Contour de la température statique du catalyseur et la couche de diffusion :

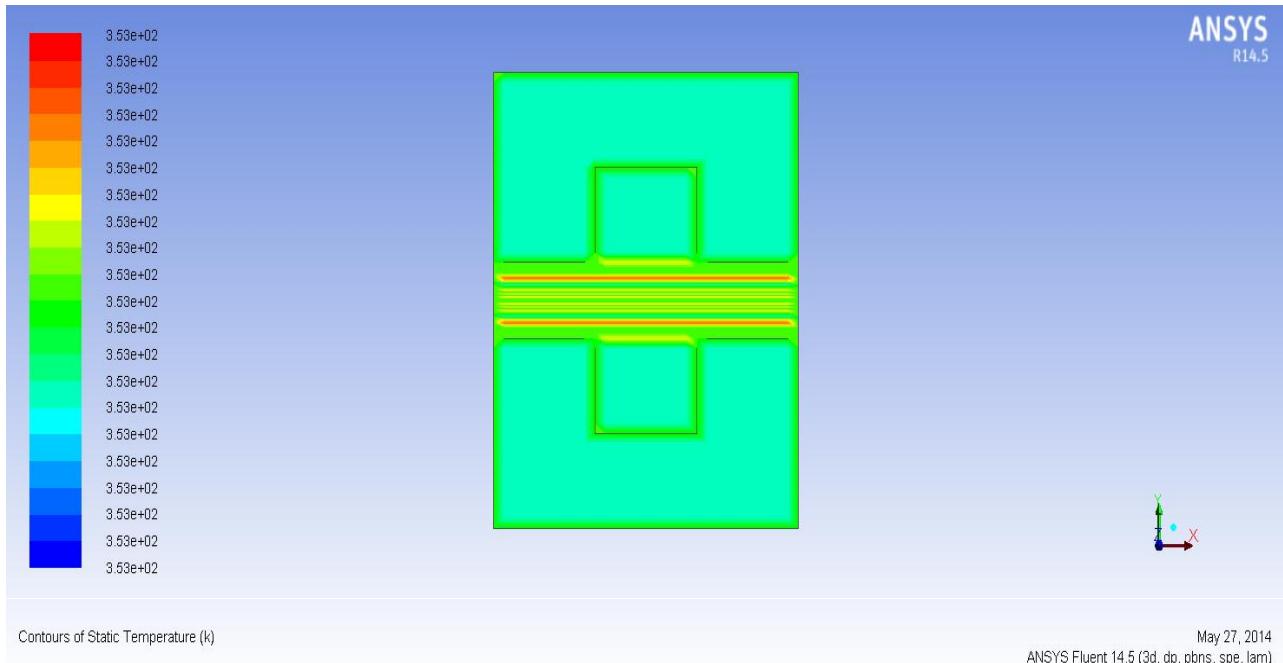


Figure .IV. 7. Contour de température (catalyseur, couche de diffusion)

La figure IV.8 montre que la température aux niveaux des couches catalytiques (anodique et cathodique) est supérieure à la température des autres composants et cela est dû aux réactions électrochimiques au niveau de ces derniers.

Et on observe aussi une augmentation de température au niveau de la membrane du au transport des protons.

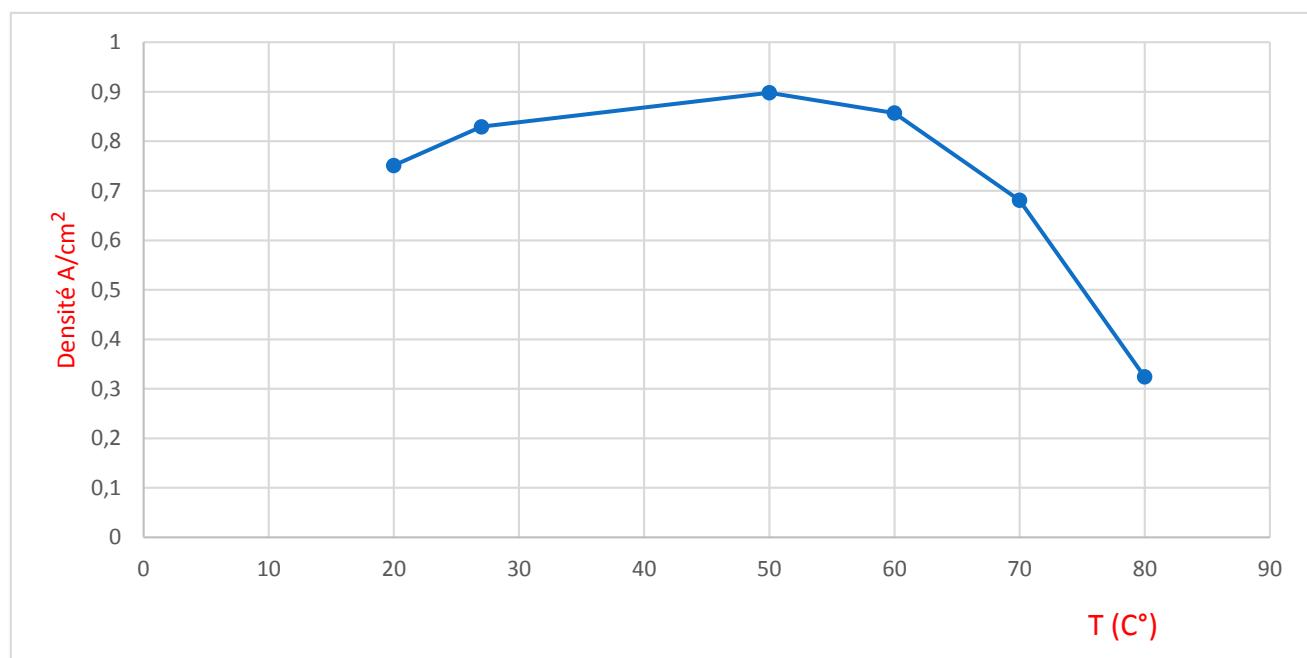
IV.4 Influence de la température sur les performances :

Maintenant que nous avons vu les différents phénomènes, nous allons voir l'influence de la température de fonctionnement sur les performances électrique de la piles, donc en va varier la température entre 293 K à 353 K.

Tableau .IV. 1. Variation de la densité de courant en fonction de la température

Température (C°)	Densité de courant (A/cm ²)
20	0,7514
27	0,8294
50	0,8982
60	0,8573
70	0,6811
80	0,3243

Ces résultats nous a permis de tracer la courbe suivante :

**Figure .IV. 8. Évolution de la densité de courant en fonction de la température**

Depuis ces résultats on remarque que la pile débite une densité de courant maximal autour de 40 et 60 C°, par contre elle diminue si on augmente ou diminue la température, et cela due à l'effet qu'une température élevée favorise les réactions électro-chimiques au sein du catalyseur, mais en conséquence la membrane a tendance de sécher ce qui engendre une augmentation de sa résistance protonique qui conduit à une diminution de production du courant.

On constate d'après cette courbe que la température joue un rôle très pondérant dans le fonctionnement de la PEMFC, et pour un fonctionnement optimal il faut que la température soit entre 40 et 60 C° ce qui nous impose de mettre en point un système thermique qui nous permet de garder une telle température.

IV.5 Conclusion :

L'étude des phénomènes ayant lieu dans une pile à combustible PEMFC nous a permis de rendre compte des différents phénomènes de transports ayant lieu en régime permanent et à une température quasi constante de $T = 353K$. En effet, les réactions électrochimiques devant créer le courant électrique sont à l'origine d'un phénomène de transport de masse du H₂, O₂ et H₂O. D'un autre côté, des phénomènes thermiques se produisent impliquant une élévation de température soit-elle minime.

Après la visualisation des phénomènes, nous avons varié la température de fonctionnement de la pile et depuis ces résultats nous avons conclu que les performances de la pile sont inversement proportionnelles à la température de fonctionnement de cette dernière. Il y a lieu de constater qu'une température constante au sein du dispositif assure un bon fonctionnement. Pour cela un système de refroidissement peut s'avérer nécessaire.

Conclusion générale :

A travers cette étude consacrée aux piles à combustibles il nous a été donné d'approfondir les concepts et phénomènes en relation avec ce mode de production d'énergie électrique. En effet, une recherche bibliographique mature nous a permis d'identifier un système réputé d'être le plus performant à savoir la pile à combustible échangeuse de protons.

A l'occasion d'une simulation numérique par « Ansys » les différentes techniques liées à l'usage de ce logiciel ont été revues et maîtrisées. Un modèle de PAC incorporé dans « Ansys » a été exploité afin d'analyser les performances de cette dernière en fonction de plusieurs paramètres dont les paramètres thermiques.

En conclusion, il y a lieu de mentionner que la PEMFC fait intervenir des phénomènes électro-chimiques qui consiste en la consommation de l'hydrogène et de l'oxygène pour en produire de l'eau et de l'électricité. Des effets connexes apparaissent notamment une génération de chaleur mais aussi des phénomènes d'écoulement des produits dérivés en l'occurrence l'eau. En règle générale une température optimale de fonctionnement de la pile autorise un courant maximal généré par cette dernière. Toutefois, certaines hypothèses simplificatrices doivent être reconSIDérées afin de prendre en considération des phénomènes omis.

Enfin, il est souhaitable de mettre en pratique ce modèle en laboratoire par des prises de mesures afin de conforter nos résultats théoriques.

Bibliographie

- [1] M. Robert galley et claude gatignol ;3 juillet 2003 « rapport sur les perspectives offertes par la technologie de la pile à combustible »,,
- [2] Christian Bailleux et Pierre Clément,1989 « l'hydrogène révolutionnaire », Direction des études et Recherches, EDF,,
- [3] Jaun,V ;2004,CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), « l'hydrogène », ISSN 1637-5408,.
- [4] P.thonthong, 2005 « conception d'une source hybride utilisant une pile à combustible et des super condensateurs », thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de lorraine.
- [5] R.SAISSET,2004 « Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimique. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire », thèse de doctorat, l'institut National Polytechnique de Toulouse.
- [6] Lamy C., Léger J.-M., J. 4, janvier 1994,De Physique IV, , C1-253.
- [7] Wendt, H, Kreysa, G, 2001,Génie électro-chimique : Principes et procédés, Dunod,.
- [8] Tannenberger H. 1970, La recherche, n°3.
- [9] F.C.2000.(1999)fuel-cell-basics/applications.[online].available: www.fuelcells.org/basics/apps.htm
- [10] S.Ch. Kim, m. S. Kim, i. Ch. Hwang, t. W. Lim,(2007). international journal of refrigeration, 30.
- [11] S. Ch. Kim, j. Ph. Won, y. S. Park, t. W. Lim, m. S. Kim, (2009).international journal of refrigeration, 32.
- [12] E. Martin, s. A. Shaheen, t. E. Lipman, j. R. Lidicker,(2009) international journal of Hydrogen energy, 34.
- [13] Y. Wang, k. S. Chen, j. Mishler, s. Ch. Cho, x. C. Adroher,(2011). applied energy 88.
- [14] J.macr,bel.(2008) Fuel cells bulletin, 1.
- [15] H. Jianfeng, l. Xinfan, x. Liangfei, l. Jianqiu, o. Minggao, j.(2009) Of power sources, 186.
- [16] X. Li, j. Li, l. Xu, f. Yang, j. Hua, m. Ouyang, (2010);international journal of hydrogen energy, 1.
- [17] S. Brennan, a. Bengaouer, m. Carcassi, g. Cerchiara, g. Evans, a. Friedrich, c. Pitre, m. Royle, r. Schefer, g. Stern, a. G. Venetsanos, a.Veser, d. Willoughby, j. Yanez,(2010) international journal of hydrogen energy, 36.
- [18] A. S. Feitelberg, j. Stathopoulos, z. Qi, ch. Smith, j. F. Elter,(2005) journal of power sources 147.
- [19] Annelise BRÜLL-3 octobre 2012 -Les piles à combustible -Journée Académique de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie Mercredi ENSCBP.
- [20] H. P. Chang, ch. L. Chou, ch. S. Chen, t. I. Hou, b. J. Weng,(2007) international journal of hydrogen energy, 32.

- [21] N. S. Sisworahardjo, t. Yalcinoz, m. Y. El-sharkh, m. S. Alam, (2010);international journal of hydrogen energy, 35.
- [22] Brunnthal ,(2001) SFC energy AG, -Nord, Germany, Fuel cell Bulletin, 1 4-5.
- [23] Hung.K;(2007) SFC Smart Fuel cell AG, Fuel cells bulletin, 1 7-8.
- [24] S. S. Penner (ucsd), a. J. Appleby (texas a&m), b. S. Baker (erc), j. L. Bates (pnl), l. B. Buss (allidsignal) w. J. Dollard (westinghouse), p. J. Fan (ifc), e. A. Gunsher (dow), a. Khandkar (ceramatec), m. Krumpelt (anl), j. B. O'sullivan (epri), g. Runte (gpu), r. F. Savinell (cwr), j. R. Slman (iit), d. A. Shores (um) and p. Tamlan,(1995) power energy, 20 331-470.
- [25] D. Mecerreyes, h. Grande, o. Miguel, e. Ochoteco, r. Marcilla, and l. Cantero.2004 Porous polybenzimidazole membranes doped with phosphoric acid: highly proton-conducting solid electrolytes.Chem. Mater, (16).
- [26] Mikkola M.2001 : “Experimental Studies on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stacks”. Master's thesis for the degree of Master of Science in Technology.
- [27] K. Kordesch and g. Simader, 1996 fuels cells and their applications. New york: wiley.
- [28] G. Hoogers, 2003; fuels cell technology handbook. Birkenfeld : crc press.
- [29] R. Saisset,2004 “contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques,” ph.d. Dissertation, thèse laboratoire d'électrotechnique et d'électronique industrielle de l'enseeht, toulouse, france.
- [30] J. Cooper, 2004 “design analysis of pemfc bipolar plates considering stack manufacturing and environment,” journal of power sources, vol. 129.
- [31] A. Hermann, t. Chaudhuri, and p. Spagnol,2005“bipolar plates for pem fuel cells,” international journal of hydrogen energy, vol. 3.
- [32] X.Z. Yuan, H. Wang, J. Zhang, and D.P. Wilkinson. 2005.Bipolar Plates for PEM Fuel Cells - From Materials to Processing. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 8.
- [33] Pierre CERRE_COMBE,2000-2001 “ les Piles Basse Température PEMFC,” CLEFS CEA-N°44,.
- [34] B. Gou, w. Ki na and b. Diong, 2010 “fuel cells: modeling, control, and applications,” crc press taylor & francis group,.
- [35] Fontès, G. (2005). « Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques ». Thèse doctorat,France: L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE.
- [36] D. Chu and R. Jiang,1999 ‘*Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Stacks - Part I, Evaluation and Simulation of an Air Breathing PEMFC Stack*’, Journal of Power Sources, Vol. 83.
- [37] O. Morisot, Août 2001 ‘*Evaluation et Analyse Technico-Economique des Systèmes Piles à Combustible - Hiérarchisation des Verrous sur la Voie des Applications Stationnaires*’, Rapport final de l'étude EASYPAC,.
- [38] R.F. Mann, J.C. Amphlett, M.A.I. Hooper, H.M. Jensen, B.A. Peppley and P.R. Roberge, 2000 ‘*Development and Application of a Generalised Steady-State Electrochemical Model for a PEM Fuel Cell*’, Journal of Power Sources, Vol. 86, pp. 173 - 180.

- [39] M.W Fowler, R.F. Mann, J.C Amphlett, B.A. Peppley and P.R. Roberge,2002 ‘*Incorporation of Voltage Degradation into a Generalised Steady State Electrochemical Model for a PEM Fuel Cell*’, Journal of Power Sources, Vol. 106, pp. 274 - 283.
- [40] Zhé PENG, 2012 « Etude des propriétés du transport d'eau et Développement d'une nouvelle structure de polymère pour l'optimisation de la gestion de l'eau d'une PEMFC », Thèse Doctorat.
- [41] J. Larminie, A. Dicks. April 2003.Fuel Cell Systems Explained, 2nd Edition. Edition Wiley. ISBN: 978-0-470-84857-9.
- [42] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z.Ogumi.(2006). Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* 51.
- [43] M.G. Santarelli, M.F. Torchio and P. Cochis.(2006) Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behaviour with temperature. *J. Power Sources* 159.
- [44] Qingfeng Li, Ronghuan He, Jens Oluf Jensen, and Niels J. Bjerrum. 2003.Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C. *Chemistry of Materials*, 15(26): 4896–4915.
- [45] G.G. Park, Y.J. Sohn, T.H. Yang, Y.G. Yoon, W.Y. Lee, and C.S. Kim.2004 Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC. *Journal of Power Sources*, 131.
- [46] M. Prasanna, H.Y. Ha, E.A. Cho, S-A. Hong and I-H. Oh.2004. Influence of cathode gas diffusion media on the performance of the PEMFCs. *Journal of Power Sources*.
- [47] Adam. (2011/1/04). Proton exchange membrane fuel cell modeling and simulation using Ansys Fluent 12.1. ARIZONA: ARIZONA STATE UNIVERSITY.
- [48] www.wikipedia.com-ANSYS- Dernière modification de cette page le 9 avril 2014 à 21 :38.
- [49] Lamei Xu,Wuhan .2012.Modeling and Simulation of PEM Fuel Cell based on Distributed-parameter-Model, University of Technology,978-1-4577-1415-3/12/© IEEE