

Les Systèmes Pile à Combustible

Chapitre I

Les Systèmes Pile à Combustible

I.1 INTRODUCTION

Dans le contexte général des recherches visant à la fois une plus grande diversification et une meilleure efficacité des chaînes énergétiques, offrant des bilans environnementaux plus favorables, la pile à combustible (PàC) apparaît toujours pour beaucoup comme une technologie au potentiel prometteur. La pile à combustible (PàC) n'est pas une source d'énergie mais un convertisseur qui transforme directement l'énergie chimique d'un combustible en électricité par voie électrochimique. Associée au vecteur d'énergie hydrogène, la PàC peut être un moyen de production électrique efficace en terme de rendement. Cependant, derrière la simplicité affichée de son principe de fonctionnement, la PàC apparaît en fait encore comme un objet relativement compliqué à mettre en œuvre techniquement, bien difficile à mettre sur le marché, en particulier sur celui du véhicule.

Nous effectuons tout d'abord dans ce premier chapitre une description générale de la PàC et plus précisément de la pile PEM, à membrane échangeuse de protons ou à membrane polymère, car c'est ce type de pile qui a été étudié dans le cadre de cette thèse. Nous faisons une description technologique assez succincte des différents phénomènes physicochimiques se déroulant au sein d'une PàC. L'objectif n'est pas de décrire de façon détaillée et exhaustive tous les phénomènes présents dans la pile, mais plutôt de mettre en évidence des couplages énergétiques difficiles à quantifier. Nous suggérons aussi un certain nombre de problèmes et de limites liés à l'entreprise de la modélisation de la PàC. Nous ferons ainsi apparaître dans ce chapitre le besoin d'une méthode expérimentale peu coûteuse permettant notamment de mieux apprécier les influences relatives des différents paramètres physiques rencontrés.

I.2 LA PILE A COMBSTIBLE PEM

I.2.1 HISTORIQUE

Lorsqu'en 1802 Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène [Lar03] [F. C. Handbook] [Per05]. Partant de ce procédé, Sir William Grove expérimenta en 1839 la première PàC. En 1930, F. T. Bacon travailla sur une pile hydrogène/oxygène fonctionnant en milieu KOH aqueux. Dans les années 1960 et 1970, les PàC ont ensuite fait l'objet de nombreux travaux qui ont abouti aux applications spatiales : alimentation en énergie électrique des capsules Gemini (pile PEM), Apollo (pile alcaline) et de la navette spatiale. Au début des années 70, avec la mise au point de membranes polymères solides échangeuses de protons (à base de Nafion), par Dupont de Nemours, la technologie des piles PEM connut un développement important. Un contrat avec le département canadien de la défense pour la propulsion d'un sous-marin de poche est à l'origine des recherches sur les PAC effectuées dans les années 80 par la société Ballard, aujourd'hui leader dans le domaine de la pile PEM. Les travaux réalisés sur les matériaux mis en œuvre dans les piles et sur l'intégration du système PàC ont ensuite donné lieu à des réalisations plus compactes. Les nouveaux générateurs ont alors permis d'envisager des applications potentielles dans le domaine de la fourniture d'énergie délocalisée et dans celui des transports. Depuis une dizaine d'années, de petites unités de production d'électricité et de chaleur fonctionnant à partir d'une PàC sont implantées un peu partout dans le monde, y compris en Franche-Comté [Jem06] [Lim04]. De plus, les grands constructeurs automobiles ont désormais tous présenté un ou plusieurs démonstrateurs à PàC.

I.2.2 LA PILE PEM ET LES AUTRES TYPES DE PILES A COMBUSTIBLE

Les différents types de PàC sont généralement répertoriés et classés en fonction soit de la nature de l'électrolyte utilisé dans les empilements, soit de la température de fonctionnement. Les piles à basse température (plage de température allant jusqu'à 200°C) sont les piles alcalines (AFC : Alkaline Fuel Cell), les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell ou PEFC : Polymer Electrolyte Fuel Cell), les piles alimentées directement en méthanol (DMFC : Direct Methanol Fuel Cell) et les piles à acide phosphorique (PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell). Les piles à haute température fonctionnent quant à elles entre 600 et 1000°C ; ce sont les piles à carbonates fondus (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell) et les piles à oxyde solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell) [Lar03].

Pour des raisons essentiellement liées à la fiabilité et à des contraintes d'industrialisation en grande série, le concept d'électrolyte solide est le plus attractif : c'est la raison pour laquelle se dessine aujourd'hui un consensus large pour privilégier deux filières, celle des PàC à acide polymère (PEMFC) et celle des piles à oxyde solide (SOFC).

Parmi toutes les familles existantes de PàC, nous ne nous intéresserons dans cette thèse qu'aux piles PEM. Actuellement, cette technologie apparaît effectivement comme la meilleure alternative pour les applications transports car elle comporte deux avantages majeurs. Le premier provient de l'utilisation d'une membrane solide qui contrairement aux électrolytes liquides doit garder une meilleure stabilité de fonctionnement lorsque le stack est soumis à diverses vibrations mécaniques. Le second point fort de la technologie PEM provient de sa basse température de fonctionnement. Celle-ci permet une mise en température relativement rapide et donc, dans le cas

d'une application transport, des temps de démarrage réduits [Gar06]. La technologie PEM concentre actuellement les plus gros efforts de recherche et développement dans le monde et en France. Ainsi, l'appel à projet PAN-H 2005 de l'Agence Nationale de la Recherche consacre 80% de son budget à la technologie PEM, 15% aux SOFC et 5% aux piles à membrane céramique conducteur protonique [ANR]. D'un point de vue général, les recherches visent essentiellement à augmenter les performances globales du système PàC (en terme de rendement, de durée de vie, de fiabilité, de compacité, de masse) et à diminuer les coûts. Aujourd'hui un système PàC coûte environ 10000€/kW alors que les prix demandés par le marché sont systématiquement inférieurs à 1500€/kW (750 à 1500€/kW pour les applications stationnaires, 150€/kW pour les transports en commun, 30 à 50€/kW pour le véhicule individuel) [Clés CEA N° 44]. Un effort important de recherche et développement reste donc à accomplir afin de rendre la technologie compatible avec les exigences des marchés visés.

I.2.3 DESCRIPTION GENERALE D'UNE PAC PEM

Une PàC PEM est un générateur qui convertit directement l'énergie d'un combustible (hydrogène pur ou hydrocarbure) en énergie électrique, par un procédé électrochimique. Le bilan de la réaction finale est la production d'électricité, d'eau et de chaleur (I. 1).



À l'instar de tout générateur électrochimique ou batterie, la PàC est composée de deux électrodes et d'un électrolyte. Toutefois, bien que la PàC ait un certain nombre de comportements et caractéristiques semblables à ceux d'une batterie, les deux systèmes diffèrent sur plusieurs points. Tout d'abord, une batterie peut être vue comme un dispositif de stockage d'énergie. L'énergie maximale utilisable est déterminée par la quantité de réactants chimiques stockés dans la batterie elle-même. A contrario, les produits réactifs ne sont pas stockés à l'intérieur de la PàC et ses électrodes ne sont pas consommées avec le temps. Le combustible et le comburant proviennent d'une source externe (réservoir pour l'hydrogène, air ambiant pour l'oxygène) et, aussi longtemps qu'ils sont fournis à la PàC, de l'électricité peut être produite [IRH].

Une cellule de PàC PEM est constituée d'un empilement élémentaire anode – électrolyte - cathode alimenté en réactifs par l'intermédiaire de plaques distributrices. La Figure I- 1 représente un schéma de principe pour le fonctionnement d'une cellule élémentaire de pile PEM.

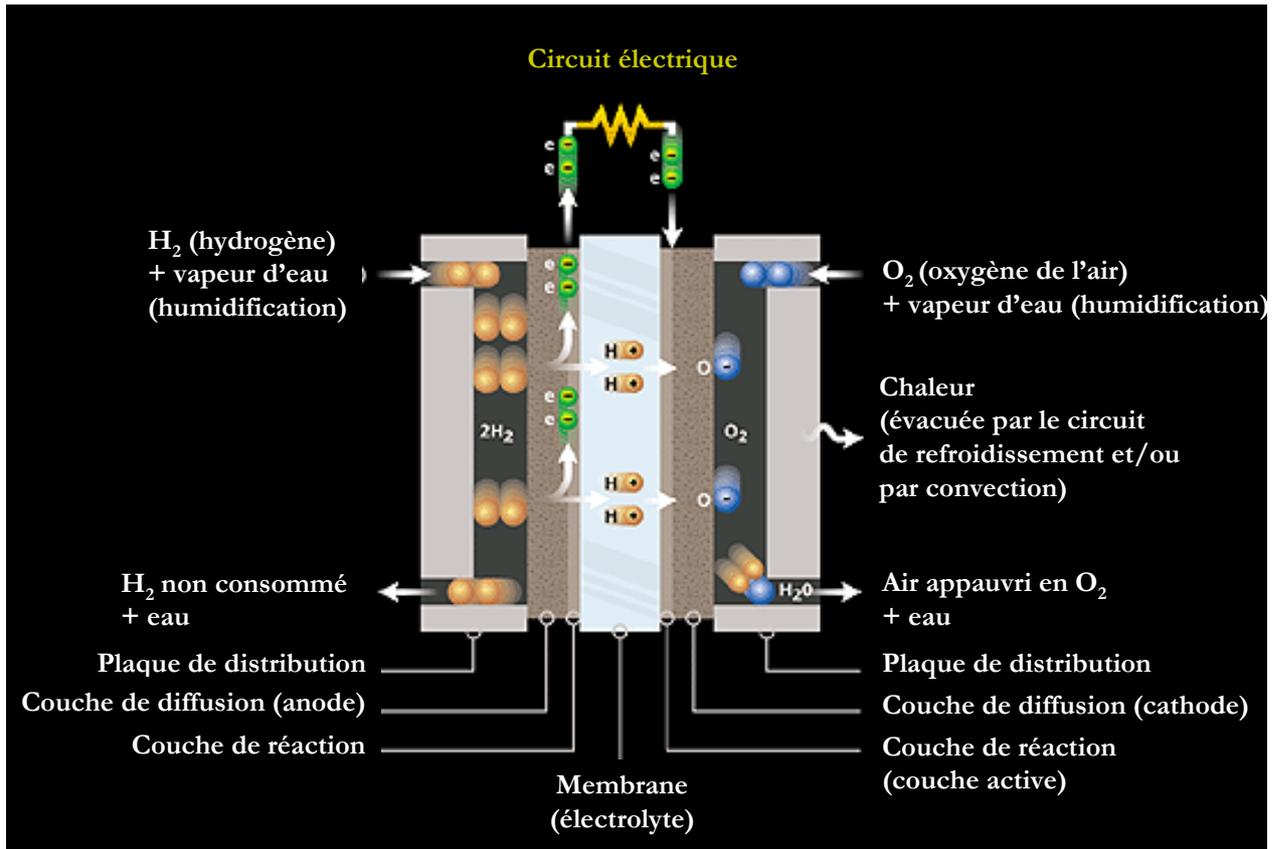


Figure I- 1 : Description générale du fonctionnement d'une PàC de type PEM [Bal]

La différence de potentiel aux bornes de chaque cellule de pile est faible ; en fonctionnement, elle est inférieure au Volt. Dans la pratique, la PàC est souvent constituée d'un certain nombre de cellules élémentaires raccordées en série électriquement et en parallèle sur le plan fluïdique. L'empilement de cellules, communément appelé stack, permet alors de disposer d'un niveau de tension suffisant.

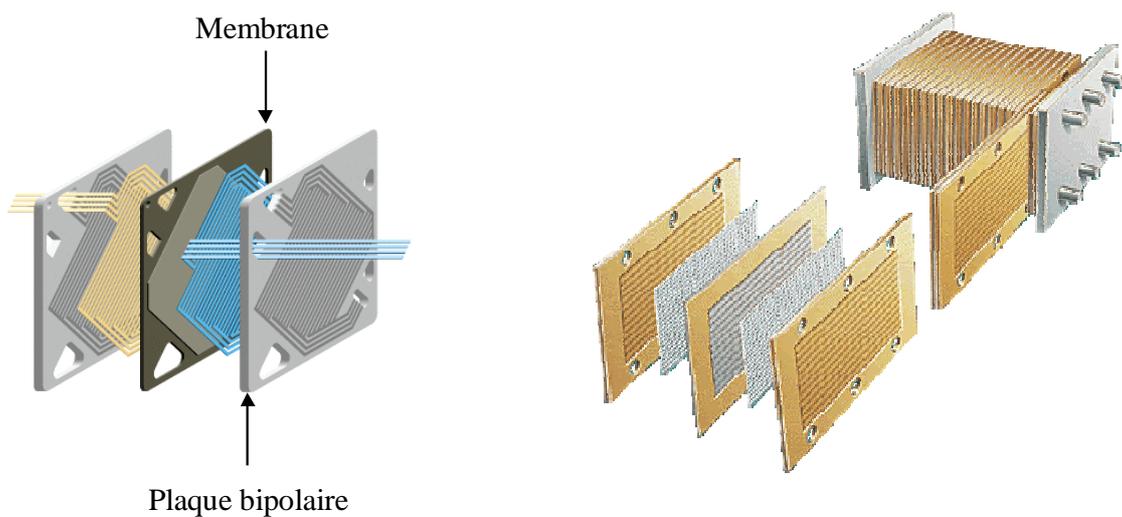


Figure I- 2 : Schémas représentant une cellule élémentaire et un empilement (stack) [Bal]

I.2.4 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Le principe de fonctionnement d'une PàC PEM correspond au principe inverse de l'électrolyse de l'eau. Ainsi, là où l'électrolyse de l'eau la dissocie en ses éléments constitutifs : hydrogène et oxygène, la PàC les réunit de manière électrochimique pour produire de l'électricité, rejetant de ce fait de l'eau.

Une cellule de PàC comporte deux électrodes (Figure I- 1). L'électrode négative est le siège de la réaction d'oxydation du carburant, généralement l'hydrogène (I. 2). Du côté de l'électrode positive a lieu la réaction de réduction du comburant, généralement l'oxygène de l'air (I. 3). Les faces des électrodes sont recouvertes par un catalyseur à base de platine qui favorise les réactions d'oxydo-réduction. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte : la membrane. Les protons d'hydrogène circulent de l'anode à la cathode à travers elle. Comme les électrons ne peuvent traverser cette membrane, ils circulent (sous la forme d'un courant électrique) par un circuit externe pour atteindre la cathode et produisent ainsi de l'électricité. La cathode est alimentée en oxygène, qui se combine ensuite avec les protons pour former de l'eau (I. 3).

L'ensemble électrode négative – électrolyte – électrode positive constitue le cœur de pile. L'alimentation de celui-ci en réactifs se fait par l'intermédiaire de plaques distributrices. Le carburant et le comburant sont fournis à la pile dans des conditions de pression, température, hygrométrie et pureté définies, de façon continue pour assurer la production du courant.



La tension thermodynamique d'une telle cellule électrochimique est de 1,23V (si l'on considère que l'eau produite par la réaction est obtenue sous forme liquide et que par conséquent, on utilise la valeur du Pouvoir de Combustion Supérieur – PCS ; « higher heating value – HHV » pour calculer la tension). Toutefois, en pratique, la pile présente une différence de potentiel de l'ordre de 0,6V pour des densités de courant de 0,6 à 0,8A/cm². Le rendement de tension d'une telle cellule (donné par la relation : tension de cellule / 1.23) est donc d'environ 50%, l'énergie perdue est bien évidemment dissipée sous forme de chaleur [Cea01]. Celle-ci peut éventuellement être réutilisée, en partie du moins dans des systèmes de cogénération ou sur des générateurs équipés de dispositifs à re-circulation de l'humidité (roues enthalpiques par exemple).

I.2.5 LES PRINCIPAUX COMPOSANTS D'UN STACK DE PAC

➔ Les plaques distribuant les réactifs

Une plaque distribuant les réactifs est appelée plaque bipolaire quand elle fournit le combustible sur une des surfaces et le comburant sur l'autre surface (ce n'est pas le cas pour les plaques situées aux extrémités de la pile). D'un point de vue technologique, les plaques bipolaires garantissent, en plus de la distribution des gaz : la tenue mécanique de la pile, la séparation entre les deux réactifs et la conduction du courant électrique. Les gaz sont acheminés par des canaux généralement usinés dans des plaques en graphite. Les canaux sont parfois obtenus par emboutissage de plaques métalliques ou par moulage de matériaux composites [Sch06a]. Certaines piles ne sont pas dotées de plaques à canaux mais de mousses métalliques [Clés CEA N° 50/51].

Les plaques doivent en outre évacuer efficacement les gaz non consommés et l'eau produite par la réaction. Ceci est habituellement réalisé par l'emploi d'un excès de gaz. La

géométrie habituellement adoptée est une mise en parallèle de plusieurs canaux de section rectangulaire serpentant sur la surface de la plaque (Figure I- 3). Le nombre de canaux, leurs dimensions, conditionnent fortement le transport des gaz et de l'eau dans la cellule. La conception des canaux est particulièrement importante pour assurer à la fois une répartition homogène des gaz réactifs sur toute la surface de l'électrode et minimiser les pertes de charge (c'est-à-dire les différences de pressions entre l'entrée et la sortie du stack d'une même ligne de gaz).



Figure I- 3 : Exemple de plaque bipolaire à canaux, côté air [Sch06a]

Les plaques peuvent contribuer également au refroidissement par des technologies différentes. Dans certains cas, des canaux remplis d'eau permettent une évacuation de la chaleur par échange. Dans d'autre cas, des canaux d'air, confondus ou non avec ceux qui amènent l'oxygène pour la réaction, permettent d'évacuer la chaleur grâce à un flux d'air créé par une soufflante (piles de faibles puissances [Sch05]).

→ Les couches de diffusion

Les couches de diffusion assurent l'approvisionnement de la couche active (couche de réaction) en gaz réactif généralement hydraté. Cette alimentation en gaz doit être la plus uniforme possible sur la surface de l'électrode afin d'éviter les points chauds (« hot spots ») dus au caractère exothermique de la réaction électrochimique. Les matériaux de couche de diffusion assurent la conduction électrique entre la couche active et les plaques amenant le courant. La couche de diffusion a un rôle très important dans la mesure où elle garantit, grâce au caractère hydrofuge du PTFE (polytetrafluoroéthylène) ou Teflon, une bonne évacuation de l'eau produite par la réaction, en particulier à la cathode. Une accumulation d'eau liquide augmente la résistance au transport des espèces gazeuses à travers la couche de diffusion et peut même interrompre la réaction en diminuant et limitant la concentration des gaz réactifs au niveau des sites réactifs de l'électrode : c'est le phénomène de noyage. Enfin, les composants de la zone diffusionnelle doivent avoir une bonne inertie chimique dans ce milieu très corrosif.

→ Les électrodes

Les électrodes sont le lieu des réactions d'oxydoréduction. Pour que la synthèse de l'eau ait lieu, les protons (en solution dans l'eau), l'oxygène (gaz dissous dans l'eau) et le platine (catalyseur solide) doivent simultanément être présents sur le site réactionnel : il s'agit du triple contact (gaz, électrolyte, catalyseur). Pour favoriser la création du triple contact, les électrodes doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- être poreuses pour permettre la diffusion des gaz jusqu'aux sites de réaction. Elles sont généralement en feutre de carbone ou en papier carbone.
- être imprégnées d'un catalyseur sur la face en contact avec l'électrolyte.

A l'heure actuelle, les catalyseurs utilisés sont des alliages de platine. La teneur en platine sur les électrodes est généralement de l'ordre de 0,4 à 0,6 mg.cm⁻². L'objectif est d'atteindre des quantités de platine inférieures à 0,1 mg.cm⁻², tout en conservant des performances acceptables en termes de tension de cellule, de stabilité des performances dans le temps. Les piles ZSW

utilisées au L2ES sont pourvues d'électrodes (cœurs de pile Gore type Primea 5510) dont les charges en platine valent environ 0.40 mg.cm^{-2} [Gore].

→ L'électrolyte

L'électrolyte se présente sous la forme solide d'une membrane d'une épaisseur de l'ordre d'une dizaine de micromètres. La membrane sert de séparateur entre les deux demi réactions chimiques d'oxydo-réduction. Les piles ZSW utilisées au L2ES sont pourvues de membranes Gore qui ont une épaisseur de $25 \mu\text{m}$ [Gore]. Cette sorte de membrane est constituée d'un matériau polymère perfluoré (type Nafion) sur lequel sont greffés des groupements sulfonates SO_3^- . Très hygroscopique, la membrane doit rester bien hydratée pour permettre le déplacement des ions H^+ associés aux groupements sulfonates SO_3^- de l'anode vers la cathode [Lar03]. De l'eau liquide est produite par la réduction de l'oxygène (côté cathode) et migre de part et d'autre de la zone de catalyse à travers la zone de diffusion cathodique et à travers la membrane. Le transport de l'eau à travers la membrane est géré par deux effets physiques :

- l'électro-osmose qui correspond à l'entraînement de molécules d'eau par les ions H^+ , migrant de l'anode vers la cathode,
- l'apparition d'un gradient de concentration en eau aux extrémités de la membrane, conduisant généralement à une diffusion de la cathode vers l'anode.

Cette membrane électrolytique est de type acide, ce qui évite les problèmes de carbonatation rencontrés avec les piles alcalines mais rend impossible l'utilisation de catalyseurs au nickel.

Une membrane de PàC doit posséder les propriétés suivantes :

- être une bonne conductrice ionique, plus précisément protonique pour une PEM,
- être un bon isolant électronique,
- être imperméable pour l'hydrogène et l'oxygène,
- avoir une bonne tenue mécanique face aux contraintes de température, de pression et d'hydratation.

Depuis quelques années sont aussi apparues des piles PEM fonctionnant à des températures intermédiaires, entre 100 et 200°C , et dotées par exemple des membranes à base de polybenzimidazoles sulfonés (PBI) [PEMEAS]. Ces nouvelles membranes doivent normalement permettre une meilleure tolérance au monoxyde de carbone et au sulfure d'hydrogène, rendre inutile l'humidification des réactifs en amont du stack et faciliter les échanges de chaleur entre la pile et son environnement.

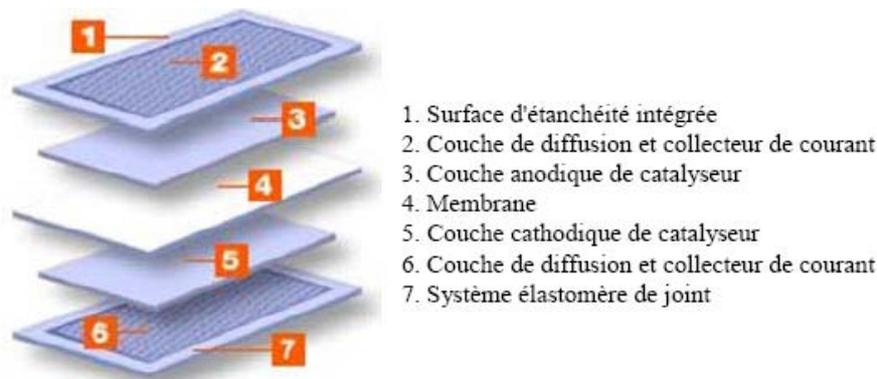


Figure I- 4 : Assemblage du cœur de pile [3M]

I.2.6 SYSTEME PILE A COMBUSTIBLE EMBARQUE

Le système ou générateur PàC se compose donc de la pile et de composants auxiliaires destinés à la faire fonctionner. La figure ci-dessous fait apparaître un exemple de schéma relatif à un système PàC embarqué.

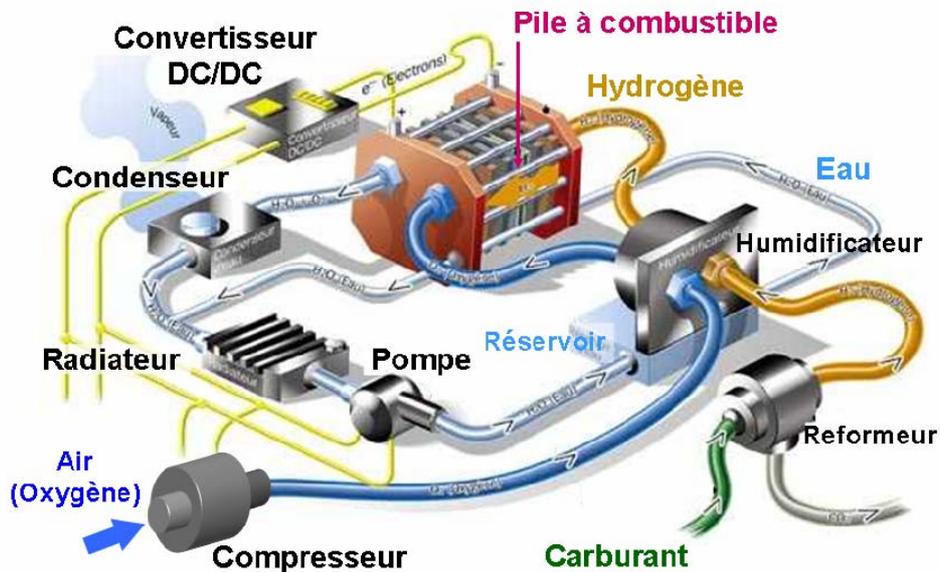


Figure I- 5 : Schéma illustrant les différents éléments d'un système PàC (source : [PSA])

Les auxiliaires assurent notamment l'approvisionnement des réactifs, leur conditionnement, l'évacuation des produits et de la chaleur, la conversion et l'exploitation de l'énergie électrique. Il est ainsi possible de décomposer le système PàC en plusieurs sous-systèmes assurant ces fonctions de base au sein d'un véhicule.

➔ **Le conditionnement entrée-sortie cathode**

La PàC peut être alimentée soit directement en oxygène pur stocké sous pression dans un réservoir [Die05], soit en air. Dans ce cas, l'air est fourni au moyen d'un compresseur ou d'une soufflante. Le choix de la pression de fonctionnement a une influence sur le rendement de la conversion électrochimique, sur le procédé d'humidification des réactifs et sur la consommation en énergie du compresseur. Un fonctionnement à haute pression permet d'obtenir de plus fortes densités de puissance pour la pile ; il facilite aussi la gestion hydrique et thermique. L'utilisation d'une turbine de détente en sortie cathode peut éventuellement permettre de récupérer une partie de l'énergie de compression. Un fonctionnement à basse pression conduit au niveau de la pile à un rendement en tension moins bon et oblige à augmenter la capacité de l'ensemble humidification / condensation. Par contre, à basse pression, la consommation du compresseur est réduite. L'air sort de la cathode généralement saturé d'humidité et en présence d'un flux d'eau liquide.

➔ **Le conditionnement entrée-sortie anode**

Le combustible utilisé au sein de la pile PEM est l'hydrogène. Il peut être stocké dans un réservoir ou bien produit à partir d'un hydrocarbure, généralement du méthanol, au moyen d'un reformeur. Une alimentation en hydrogène pur permet l'optimisation de la quantité d'énergie embarquée : il est ainsi possible de faire réagir au moins 90 % de l'hydrogène embarqué,

l'hydrogène non consommé correspondant à des purges. Le circuit hydrogène peut intégrer une boucle de re-circulation (avec pompe). Des humidificateurs et condenseurs peuvent aussi être mis en œuvre.

→ Le refroidissement et l'humidification

Dans un générateur PàC, les sources de chaleur sont nombreuses : pertes thermiques de la réaction électrochimique, échauffement de l'air lors du travail de compression, échauffement des organes électriques tels que les moteurs de pompes et les convertisseurs, chaleur libérée par les réactions exothermiques liées au processus de reformage. A contrario, des apports de chaleur sont nécessaires à l'humidification des gaz, aux réactions endothermiques dans le cas du reformage (vapo-reformage). Dans une pile PEM, il n'est guère envisageable d'effectuer des échanges de chaleur entre les sources et les puits de chaleur : ainsi, la chaleur due à la réaction dans la pile, maintenue à une température souvent inférieure à 80 °C environ, ne permet-elle pas d'humidifier les réactifs. Le circuit de refroidissement d'un système PàC destiné à une application automobile est souvent complexe ; il peut être scindé en plusieurs circuits. La stratégie de refroidissement des stacks est beaucoup discutée et aucune solution universelle n'a encore été trouvée. Bien que la PàC soit un générateur à haut rendement, l'énergie thermique à évacuer n'est pas négligeable. La contribution des flux des gaz à l'évacuation de la chaleur étant très faible, un système de refroidissement doit dans la plupart des cas être intégré au stack. Le problème du refroidissement de la pile peut cependant être envisagé en fonction du niveau de puissance. Pour des piles dont la puissance maximale est environ 1 kW, un refroidissement par air (convection) peut être effectué. Pour des piles dont la puissance est supérieure à 1 kW, le refroidissement est généralement réalisé par un fluide.

Nous avons vu qu'il était impératif de préserver la charge en eau dans la membrane de la pile. Il convient donc souvent d'humidifier les gaz avant leur entrée dans le stack.

→ La conversion et l'exploitation de l'énergie électrique

L'énergie électrique issue du stack doit en général être conditionnée (adaptation de la tension à l'aide d'un convertisseur électronique élévateur) de manière à pouvoir être utilisée au niveau du groupe moto-propulseur. De plus, la supervision du système PàC doit être assurée par des dispositifs de contrôle électroniques.

Tous les auxiliaires, s'ils sont indispensables au fonctionnement de la pile, n'en sont pas moins des consommateurs d'énergie parasitant directement la production de la pile. Ces organes peuvent représenter jusqu'à 60% en masse et en volume du système et une dépense énergétique de l'ordre de 20% [Cea01].

I.2.7 LA PILE A COMBUSTIBLE SUR LE BANC D'ESSAI

Sur un banc d'essai, la pile est très instrumentée. Elle est entourée d'organes permettant le conditionnement des réactifs (hydrogène, air) et leur régulation tels que des détendeurs, des vannes, des canalisations, des régulateurs de débit, des pompes, des appareils de mesure (thermocouples et sondes de température, débitmètres, capteurs de pression...) et un système de contrôle commande. Des informations sur les bancs d'essais de la plateforme de Belfort peuvent être trouvées dans [Har03 rapport INRETS] [Can04 FDFC]. Nous donnerons aussi dans les chapitres suivants un certain nombre d'explications sur le fonctionnement des moyens de test utilisés au cours de cette thèse.

La Figure I- 6 représente un schéma fonctionnel du banc 1kW pour PàC PEM, disponible au laboratoire. Le schéma fait apparaître la complexité du système.

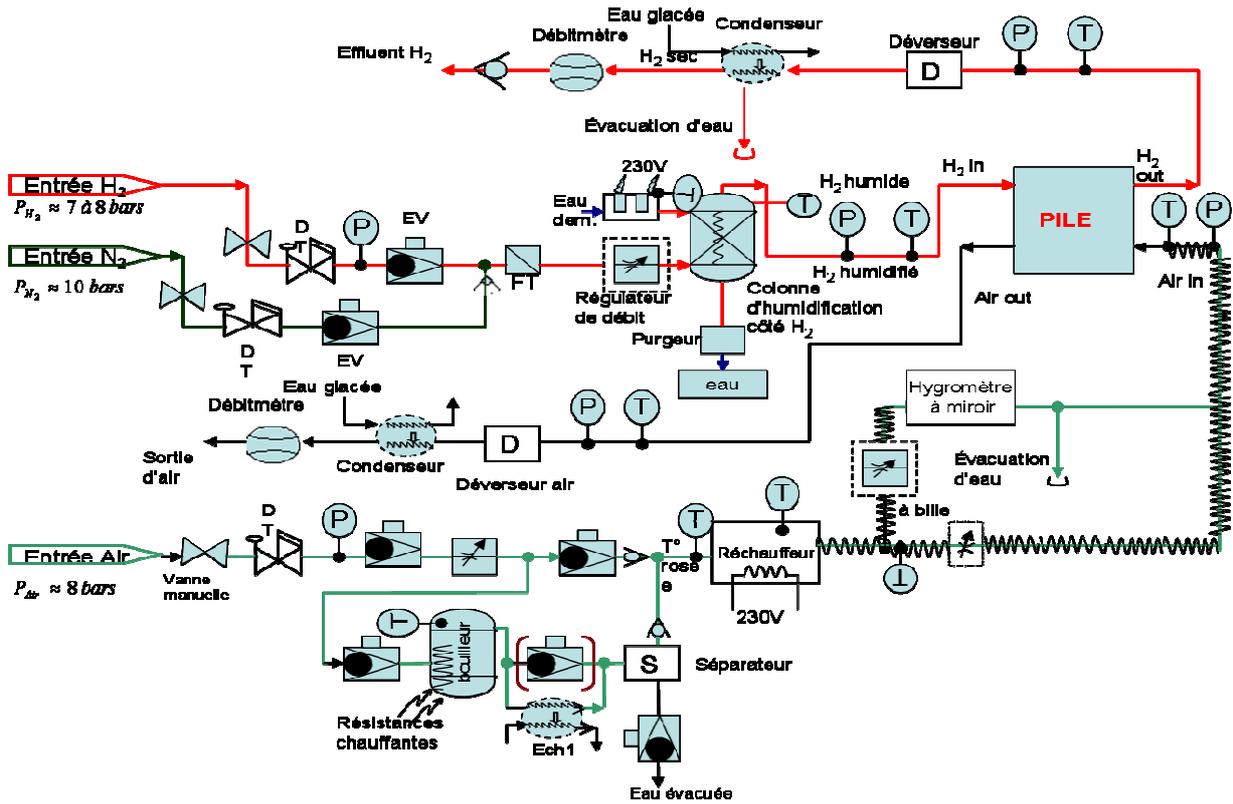


Figure I- 6 : Schéma fonctionnel du banc L2ES 1kW pour PàC PEM (circuits des gaz)



Figure I- 7 : Photographie du banc 1kW et PàC PEM 500W du constructeur ZSW

I.2.8 PERFORMANCES DU SYSTEME PAC

Les performances de la PàC sont fortement liées aux variations des paramètres de fonctionnement maîtrisables (par exemple : les températures, les pressions, les compositions des gaz, les facteurs d'utilisation des réactifs, les densités de courant...) ainsi qu'à d'autres facteurs moins contrôlables (impuretés, durée de vie...). La figure I- 8 illustre la forte dépendance de la tension de cellule en fonction des conditions d'utilisation. Un contrôle des grandeurs physiques est indispensable pour aboutir à une utilisation optimale du stack

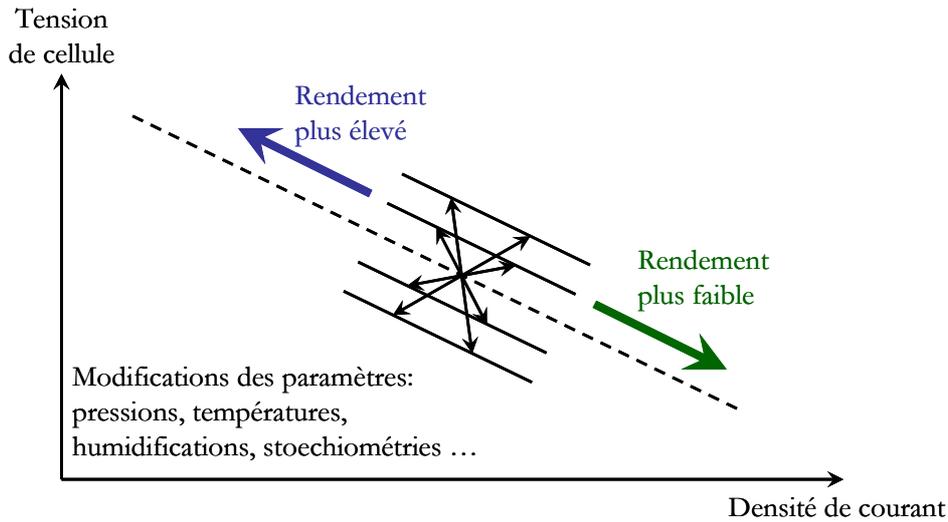


Figure I- 8 : Flexibilité des points de fonctionnement vis-à-vis des paramètres de la pile

La figure I- 8 représente la caractéristique densité de courant – tension de cellule. Un changement dans les conditions de fonctionnement peut avoir un impact bénéfique ou néfaste sur les performances de la pile et sur les performances du système. Les influences de ces paramètres opératoires sont souvent difficiles à quantifier précisément et peu évidentes à exprimer clairement par des relations mathématiques. Pourtant, prédire le comportement du système PàC sur l'étendue de ses paramètres de fonctionnement apparaît comme étant de plus en plus indispensable pour parvenir à des applications larges de cette technologie.

I.3 DIFFERENTES APPROCHES POUR LA MODELISATION DES PILES A COMBUSTIBLE

La modélisation des piles correspond à une phase très importante des recherches car elle participe à une meilleure compréhension et représentation des phénomènes mis en jeu au sein des PàC. Il existe ainsi, à ce jour, un certain nombre de modèles de piles PEM qui ont chacun leurs propres spécificités et utilités.

La construction d'un modèle dépend généralement de l'utilisation à laquelle il est destiné : un modèle peut servir à concevoir, comprendre, prévoir ou commander. Il peut s'appuyer sur l'expression de lois physiques (modèle de connaissance) ou à contrario sur une retranscription comportementale des données collectées expérimentalement (modèle de représentation, dit « boîte noire »). Les modèles développés utilisent en fait fréquemment des approches intermédiaires (pouvant être qualifiées de « boîtes grises »).

Les années 1990 et 2000 surtout ont vu, dans le monde et en France, le développement d'un nombre important de modèles de PàC et systèmes PàC. Les travaux menés ont été liés notamment au besoin et à la volonté de restreindre au mieux la phase du prototypage, très coûteuse dans le domaine des générateurs piles. Cette période a également été accompagnée d'une généralisation de l'outil informatique et d'une amélioration forte des possibilités en termes de moyens affectés à la modélisation. Les modèles proposés varient en fonction de leur niveau de complexité, des échelles de temps et de dimensions sur lesquelles se déroulent les phénomènes étudiés. Les modèles deviennent très, voire trop compliqués (temps de calcul informatique rédhibitoire) lorsque l'on tente de tenir compte de l'ensemble des phénomènes. C'est pour cette raison que la modélisation doit encore être faite dans une optique précise, en trouvant un juste équilibre dans le degré de finesse à adopter lors de la description des différents phénomènes et en gardant à l'esprit les limites du modèle.

Des synthèses relatives aux modèles de PàC existants peuvent être trouvées par exemple dans [Biy05] [Hara04] [Pér06]. A présent, des modèles de PàC ou de composants de pile sont également disponibles dans le commerce (applications du logiciel Fluent par exemple [FLUENT]). Dans le domaine du génie électrique, de nombreuses approches de modélisation ont également été mises en œuvre ces dernières années [Rapport Programme Energie CNRS05] [L2ES rapport d'activités] [Can02, chapitre 2]. Nous donnons ci-dessous une liste non exhaustive des approches.

➔ **Modélisation du comportement statique et dynamique par des « boîtes noires »**

L'objectif est de décrire le comportement d'une PàC sans avoir recours aux paramètres internes du composant électrochimique. Les paramètres internes (températures locales du cœur de pile par exemple) sont en effet souvent peu évidents à définir et à estimer. Le principal inconvénient de ce type de modèle est bien sûr l'absence de liaison avec les phénomènes physiques mis en jeu.

La caractéristique statique courant – tension d'une PàC (courbe de polarisation) peut ainsi être représentée par un simple tableau de point ou par une fonction mathématique quelconque sans signification physique, du type loi polynomiale. Celle-ci peut représenter très précisément l'allure de la tension pour des conditions physiques données. Par contre, sa plage de validité ne dépasse pas celle des essais qui ont permis l'identification de ses coefficients. Ce type de courbe courant – tension peut par exemple être utile à l'électrotechnicien devant concevoir un convertisseur pour la pile et qui a par conséquent besoin, lors d'une première étape de dimensionnement, de connaître les plages de tension et de courant du stack. L'électrotechnicien doit néanmoins savoir que, pour d'autres conditions de température, de pressions, la courbe de polarisation peut avoir une allure autre. Le modèle obtenu par cette méthode est donc établi pour une configuration d'essai et un mode de fonctionnement bien déterminé.

Dans l'hypothèse d'une représentation d'un phénomène par une fonction mathématique, linéaire ou non linéaire, des méthodes de régression peuvent être mises en œuvre pour estimer en un temps très court les différents paramètres de l'expression retenue. Ce type de démarche peut également être retenu pour représenter des phénomènes dynamiques tels que la réponse de la PàC à des sollicitations en créneaux de courant.

Les réseaux neuromimétiques constituent une alternative à ce type d'approche. Les comportements statiques et dynamiques d'une PàC peuvent être reproduits après des phases d'apprentissage [Jem04]. La commande, le contrôle et le diagnostic sont les principaux domaines d'application de ce type de modèle.

➔ **Modélisation semi-physique ou semi-empirique (« boîte grise »)**

L'approche par circuits électriques équivalents permet de décrire le comportement électrique, voire énergétique, de la PàC. Les différents éléments du circuit reflètent d'un point de vue macroscopique les phénomènes physico-chimiques locaux. Ils peuvent de plus, dans certains

cas, décrire le comportement fréquentiel du composant électrochimique ; ils constituent alors des modèles dynamiques. Ces modèles permettent de conserver un certain lien avec les phénomènes physiques et sont assez facilement paramétrables. Ils sont aussi relativement facilement implantables dans les simulateurs de type circuit utilisés en génie électrique. Ils peuvent dans ce cas être aisément associés à des modèles de convertisseurs électriques en vue d'élaborer des lois de commande, d'étudier l'interaction entre un système PàC et un réseau électrique de distribution ou embarqué [Val04] [Lac04] [Can02a]. La réponse électrique de la pile peut être modélisée par une source de tension mise en série avec une résistance dont la non linéarité ne dépend que du courant. Soit on considère que c'est un modèle purement statique dont on n'attend aucune réponse temporelle, soit on considère qu'il constitue une représentation fréquentielle valable pour une fréquence ou pour une plage de fréquences restreinte (de l'ordre du kHz) correspondant au comportement purement résistif de la PàC.

La tension aux bornes d'une cellule ou d'un stack peut être calculée au moyen d'une fonction paramétrée par le courant de pile, sa température, les pressions des réactifs, le chargement en eau de la membrane... La forme mathématique de la fonction repose sur des concepts physiques (ainsi, une dépendance logarithmique de la tension en fonction du courant reflète-t-elle un phénomène d'activation). Le domaine de validité de ce type de modèle semi-empirique est plus étendu que celui du modèle de représentation pure évoqué dans le paragraphe précédent. Les résultats de simulation sont toujours qualitativement corrects même si, dans des conditions physiques particulières, ce modèle peut s'avérer être un peu moins précis que le modèle de représentation.

Une expression du type $U = f(I, T, P, \dots)$ permet d'observer les effets de la variation du courant (I), de la température (T), de la pression (P) ... sur la tension de pile (U). Il faut conserver à l'esprit que la forme de l'expression mathématique de la tension a été établie en considérant des phénomènes électrochimiques se déroulant dans le cœur de pile. Or, souvent, dans de nombreux modèles, les pressions des réactifs par exemple, venant alimenter l'équation de la tension de pile, ne correspondent pas aux conditions locales de pressions (au niveau de l'AME) mais à celles du canal. Les phénomènes hydrauliques, thermiques ayant lieu entre le canal et le cœur de pile ne sont alors pas pris en compte. Les paramètres présents dans l'expression de la courbe de polarisation sont eux-mêmes difficiles à évaluer ; les mesures ne peuvent généralement pas être faites localement, les paramètres doivent être identifiés à partir de mesures de pressions, de températures... externes.

Des circuits électriques peuvent être aussi utilisés pour modéliser des phénomènes fluidiques existant dans les PàC et dans les systèmes PàC. Une modélisation dynamique et de type monophasique, basée sur une analogie électricité – fluide, a ainsi été proposée au L2ES pour les actionneurs et éléments assurant le passage et le conditionnement des gaz [Chn04]. Chaque organe est représenté par un circuit RC (Résistance Capacité) pour modéliser d'une part les pertes de charges des fluides, d'autre part le volume occupé par le mélange de gaz (azote, oxygène, vapeur d'eau du côté cathodique et azote, hydrogène, vapeur d'eau du côté anodique).

➔ Modélisation physique ou mécanistique

Si le but est de comprendre et de prévoir le comportement d'un système, on aura recours à un modèle de connaissance, celui-ci présentant un domaine de validité plus étendu que celui d'un modèle de représentation. Etablir un modèle de connaissance, c'est décrire un processus de manière scientifique et quantitative. Les mathématiques permettent cette transcription quantitative des problèmes physiques et offrent de nombreux outils pour résoudre les problèmes, partiellement ou complètement. On ramène ensuite la solution dans son contexte d'origine. Cette description du processus permet d'en étudier l'évolution, d'en simuler les variantes, en modifiant certains paramètres.

La modélisation physique d'une PàC est ainsi basée sur la description directe des phénomènes et constituants des cellules. Cette approche nécessite une compréhension fine des

phénomènes électriques, thermiques, fluidiques et électrochimiques associés aux éléments des cellules de la PàC et aussi un accès aux paramètres internes du stack (caractéristiques des matériaux, épaisseur des électrodes...). L'inconvénient de ce type de modélisation réside alors dans la complexité de son élaboration et éventuellement aussi dans des temps de calcul pouvant être longs. La description physique devient rapidement très compliquée du fait des effets des nombreux paramètres et phénomènes investigués, souvent fortement couplés, répartis dans l'espace dimensionnel de la PàC et dépendants des variations liées au temps.

Plusieurs voies sont aujourd'hui envisagées pour aboutir à la modélisation des PàC, des systèmes PàC ou de ses composants. Nous pouvons citer ici :

- la modélisation thermique des PàC PEM [Dum04] [Boi05] [Ram05],
- la modélisation par éléments finis (« Computational Fluid Dynamics » : CFD) [Sch06b],
- la modélisation énergétique (Bond-graphs [Sai04] [Fra05] et REM [Chr05]),
- la modélisation électrochimique (modélisation analytique et fréquentielle par circuits électriques équivalents) [Wal01] [Gar06] [Fon05],
- la représentation par des équations d'états [Her06],
- la modélisation d'auxiliaires tels que le compresseur [Tek02],
- les modèles dynamiques multi-physiques des PàC [Ger96] [Poi00] [Fri03] [Fra05],
- les modèles dynamiques multi-physiques des systèmes PàC [Sch00],

Toutes ces modélisations ont en commun de nécessiter des moyens d'essais et des travaux expérimentaux importants.

I.4 LIMITES DE LA MODELISATION

« LA CHASSE AUX PARAMETRES »

I.4.1 PROBLEMATIQUE

Aujourd'hui, les modèles de PàC développés peuvent offrir un niveau de détail considérable et le problème qui se pose par conséquent peut-être avec le plus d'acuité, concerne l'identification, le calage et la validation de ces modèles. Toutes les approches retenues pour la modélisation passent obligatoirement par une phase expérimentale plus ou moins longue et ardue. Ce sont cependant probablement les modèles physiques qui nécessitent le plus grand nombre d'essais, y compris dans les domaines d'applications connexes au génie électrique. Dans cette « chasse aux paramètres » [Fri02], le besoin d'expérimenter sur des objets disponibles « en vraie grandeur », possédant des niveaux de puissance significatifs, redevient vraiment d'actualité pour pouvoir finalement accéder au retour d'expérience technologique et fonctionnelle, en particulier dans le domaine des transports.

Les expérimentateurs sont amenés à mettre en place des moyens expérimentaux complexes pour tester et développer les PàC et les systèmes PàC dans des conditions de sécurité satisfaisantes (prise en compte par exemple des risques liés à l'hydrogène). Par la suite, l'identification des plages de variation des différents paramètres physiques permettant d'étudier, de caractériser, puis d'optimiser le fonctionnement du stack et du système, est généralement effectuée en recourant à un grand nombre d'essais expérimentaux, qui nécessitent à la fois du temps, une disponibilité des moyens d'essais et des moyens financiers conséquents pour un laboratoire. La longueur des essais est liée en partie aux constantes de temps importantes liées aux phénomènes thermiques et à leur contrôle. Les coûts des expériences sont élevés car les PàC

demeurent encore des objets sophistiqués et rares ; les prix des gaz réactifs sont encore élevés. Dans ce contexte, il apparaît donc important de bien déterminer et organiser les essais à effectuer.

Nous avons déjà mentionné le fait que les PàC et générateurs PàC ont des performances qui dépendent fortement des conditions de fonctionnement liées à l'environnement dans lequel ils se trouvent. De plus, le pilotage et la gestion de ces systèmes demeurent délicats en raison du grand nombre de paramètres physiques mis en jeu tels que le profil du courant imposé par la charge, la température du stack, les températures dans le système et liées à l'environnement, pressions, débits, taux d'hydratation du combustible et du comburant... Toutes ces grandeurs ont des impacts sur le fonctionnement du système qui sont souvent particulièrement difficiles à estimer et à exprimer clairement. En effet, les grandeurs sont liées par des relations fortement non linéaires, souvent difficiles à modéliser, et très dépendantes les unes des autres ainsi que des choix technologiques retenus pour les organes auxiliaires entourant la pile (compresseur, humidificateur...). Le difficile accès à certains paramètres internes de la pile est une autre difficulté à prendre en compte. Par ailleurs, certains modèles de PàC doivent témoigner des inhomogénéités des phénomènes rencontrés d'une cellule de pile à l'autre par exemple. Ces dispersions potentielles existant dans les performances, dans les matériels et matériaux doivent être appréhendées grâce à des procédures de mesures adaptées. A l'heure actuelle, aucune norme établie relative aux procédures de caractérisation, ni standard lié aux propriétés des composants mis en œuvre dans la PàC n'existe vraiment. Chaque fournisseur utilise ses procédures de test, ses propres matériaux et procédés de fabrication. Les caractéristiques de ces derniers ne sont d'ailleurs pas souvent accessibles. Par conséquent, la transposition des valeurs mesurées d'une pile à une autre doit encore être effectuée avec une certaine prudence (problèmes de la reproductibilité et de la répétabilité des expériences). Finalement, les paramètres physiques sont susceptibles d'être modifiés en fonction de la durée de vie de la pile.

Pour tenter de répondre à cette problématique, nous proposons une approche faisant appel à la méthodologie des plans d'expériences.

I.4.2 METHODOLOGIE

Comme cela a déjà été mentionné dans l'introduction du mémoire, une part importante des verrous à lever pour rendre la technologie PàC plus mature se situe au niveau des éléments matériels ou composants constituant les cœurs de pile. Des recherches « matériaux », très ciblées, sont donc encore forcément indispensables et les plans d'expériences peuvent être et sont d'ailleurs déjà utilisés par des chercheurs (chimistes, électrochimistes...) travaillant plus spécifiquement sur les matériaux pour aboutir par exemple à l'élaboration de nouveaux ensembles électrodes – membrane – couches de diffusion. Pour autant, compte tenu de la configuration du générateur PàC, qui fait apparaître des échanges énergétiques et fonctionnels importants, une approche système globale doit être envisagée pour obtenir une amélioration des performances. Les travaux de recherche que nous avons menés se sont donc orientés vers le système PàC. L'objectif final des recherches menées actuellement en commun par le L2ES et l'INRETS pourrait par exemple être exprimé simplement ou résumé de la manière suivante : il consiste à savoir placer la PàC (le stack) dans un environnement opératoire favorable en effectuant des travaux sur le système PàC et sur son intégration dans le véhicule. L'objectif premier poursuivi est de déterminer les conditions les plus favorables au fonctionnement des technologies PàC existantes et testées, pour aboutir aux performances les plus élevées possibles en termes de rendement d'une part, de durée de vie et de fiabilité d'autre part. Dans une telle optique système, les données collectées par les essais réalisés doivent notamment permettre une meilleure définition des technologies à adopter pour les organes auxiliaires (compresseur, humidificateur...) et aboutir ainsi à une intégration optimisée du générateur PàC (par exemple, hybridation éventuelle du système PàC par des batteries ou des supercondensateurs).

Les travaux de recherche effectués par le L2ES et l'INRETS se caractérisent par une approche expérimentale forte, justifiée en particulier par la nécessaire caractérisation des performances des PàC existantes, par l'évaluation de leurs durées de vie et de leurs modes de défaillance sous les contraintes réelles des applications transports. La démarche scientifique adoptée doit indissolublement mêler étroitement expérimentation / analyse des phénomènes (pour avoir ainsi la chance, par les observations réalisées, d'être en quelque sorte "aux premières loges"), modélisation de l'expérience (pour évaluer quantitativement les impacts des paramètres étudiés et qualitativement les niveaux de prédiction), modélisation comportementale et physique (pour mieux représenter et comprendre les phénomènes observés).

Le L2ES et l'INRETS cherchent particulièrement à développer, partager des compétences et un savoir-faire dans les domaines de l'expérimentation (c'est-à-dire la méthodologie expérimentale, la stratégie expérimentale et les plans d'expériences) et de la métrologie appliquées au système PàC. L'acquisition d'un ensemble de techniques et de savoir-faire, souvent spécifiques au domaine de la PàC ne serait-ce que par l'étendue et la diversité des sujets scientifiques abordés, doit permettre d'effectuer des mesures sur les piles et d'avoir une confiance suffisante dans les résultats obtenus. La mesure est nécessaire à toute connaissance, à toute prise de décision et à toute action. Elle est bien sûr indispensable pour toute recherche qui vise à modéliser des systèmes physiques, à quantifier des grandeurs, leurs relations et leurs interactions, et à reproduire des phénomènes. Les recherches sur les PàC n'échappent évidemment pas à la règle.

Une approche faisant intervenir la méthodologie des plans d'expériences doit permettre de définir de manière rationnelle les essais visant à caractériser rapidement et efficacement la PàC. Elle doit aboutir à la détermination des paramètres les plus influents sur le comportement du générateur pile et à la mise en évidence des interactions éventuelles qui lient ces facteurs. D'autre part, la caractérisation complète de la PàC par des plans d'expériences a pour finalité de prédire le comportement du système sur l'étendue de ses paramètres de fonctionnement et d'envisager ainsi, par la suite, des stratégies de pilotage du système visant à optimiser un critère déterminant de fonctionnement tel que le rendement, la consommation d'hydrogène, la puissance électrique maximale, voire la durée de vie du stack. Des modèles « statistiques » doivent pouvoir être élaborés dans ce sens : ils permettront alors de choisir les niveaux des paramètres physiques de façon appropriée pour optimiser un critère donné (tension de pile maximale par exemple). La mise en place d'une telle méthodologie a pour autre but de rendre plus aisée et plus objective la comparaison entre différents stacks. La méthode des plans d'expérience doit aussi constituer une aide permettant de juger du niveau utile de complexité à adopter pour le développement ou l'adoption d'un modèle de PàC en vue d'une application donnée.

I.5 CONCLUSION DU CHAPITRE I

Depuis le début des années 1990, les PàC suscitent un regain d'intérêt : entreprises, centres de recherche, universités et gouvernements s'impliquent dans des projets de recherche et développement ; les articles, les reportages, les démonstrateurs, les annonces se succèdent les uns aux autres. Les piles sont parfois présentées comme la solution à terme dans les transports, la production décentralisée d'électricité et de chaleur, l'alimentation des téléphones et ordinateurs portables, même si le chemin reste sans doute un peu long jusqu'à leur éventuelle percée dans l'une de ces applications.

C'est vraisemblablement dans le domaine du transport que les défis sont les plus difficiles à relever. Dans un générateur PàC, composé de nombreux organes, les fonctions à réaliser sont multiples et les contraintes d'intégration, de coût sont importantes. La faisabilité technique d'un véhicule électrique à PàC a notamment été illustrée avec de nombreux démonstrateurs

automobiles. De nombreux travaux de modélisation et d'expérimentation seront cependant encore nécessaires pour aboutir à une bonne compréhension des phénomènes physiques en cause dans la pile et pour parvenir à l'émergence d'une technologie viable techniquement et économiquement.

Dans ce chapitre, nous avons commencé par une description générale du principe de fonctionnement d'une PàC à membrane échangeuse de protons (PEM). Cette pile est sans doute la plus adaptée aux applications transports de par ses performances en termes de rendement, de durée de vie, de par sa compacité, sa température de fonctionnement favorisant des temps de démarrage réduits. Nous avons cependant montré que les PàC PEM demeurent des systèmes particulièrement complexes ; un grand nombre de phénomènes physico-chimiques, thermiques, fluidiques, électrochimiques, mécaniques et électriques apparaissent dans ces objets. Les paramètres physiques sont nombreux et ils présentent des influences mutuelles.

Un bref état de l'art portant sur les différentes approches liées à la modélisation des PàC a été réalisé. Un besoin important en termes d'expérimentation, de rationalisation des essais et de modélisation des expériences apparaît clairement : l'élaboration de modèles comportementaux et de connaissance nécessite des phases de tests destinés à l'observation des phénomènes, à l'identification des paramètres et à la validation des propositions.

Le chapitre suivant est totalement consacré à la méthodologie des plans d'expériences qui doit permettre d'apporter des réponses aux problématiques mises en évidence.

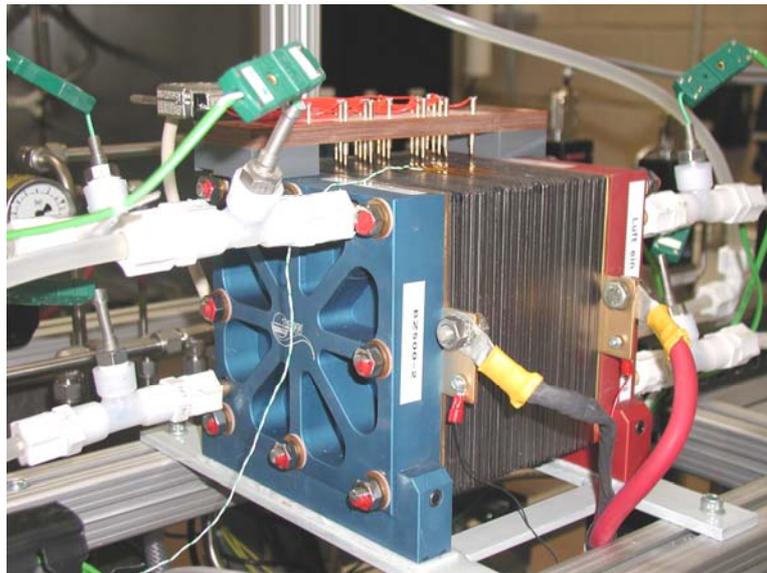


Figure I- 9 : Photographie d'une pile à combustible PEM du constructeur ZSW (20 cellules ; puissance nominale de 500W) sur le banc d'essais 1kW de la plateforme de Belfort