

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULoud MAMMERI DE TIZI OUZOU

FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET DE L'INFORMATIQUE

DEPARTEMENT D'ELECTROTECHNIQUE



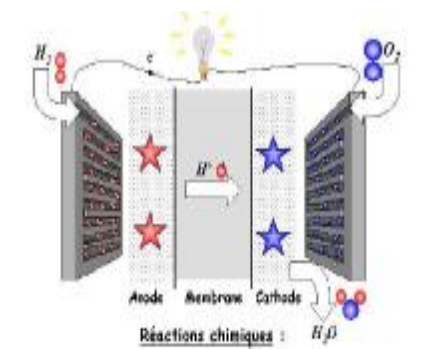
## Mémoire de fin d'études

En vue d'obtention du diplôme  
de Master Académique  
en électrotechnique  
Option : Machines électriques

Thème :

# MODELISATION ET SIMULATION D'UNE PILE A COMBUSTIBLE(PEM)

Proposé et dirigé par :  
M<sup>r</sup> : R. MANSOURI



Etudié par :  
M<sup>elle</sup> : SAIM Nabila.

2010/2011

## Remerciements

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et toute ma gratitude la plus profonde et la plus sincère à mon promoteur Mr : MANSOURI Rachid qui m'a orienté et soutenu et qui par sa collaboration effective et par ses judicieux conseils a rendu possible l'élaboration de ce travail.*

*Mes remerciements les plus distingués vont également à tout ceux et toutes celles qui m'ont apporté l'aide de près et de loin.*

*Ma reconnaissance va également à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.*

*Que monsieur le président et les membres de jury trouvent ici l'expression de ma gratitude et de mon respect pour nous avoir fait honneur d'examiner ce modeste travail.*

# Dédicaces

## **A mes parents,**

Vous avez veillé sur moi depuis ma naissance jusqu'aujourd'hui, vous m'avez assuré une vie digne ; vous avez manifesté beaucoup de sacrifices afin de me voir grandir devant vos yeux .Aujourd'hui, vient mon tour pour vous remercier en vous offrant ce travail qui est le fruit de vos sacrifices .Maman, papa je vous aime, je vous dois toute ma vie, je vous souhaite prospérité et parfaite santé.

## **A mes frères et mes sœurs**

J'apprécie beaucoup la grande affection que vous avez pour moi. A cette reconnaissance, je vous manifeste mon meilleur sentiment en vous offrant le fruit de mon travail, vous Mourad, Djamel, Karim et Assia aucun mot n'est suffisant pour vous dire merci.

## **Je tiens aussi à dédier ce travail à :**

- Ø La mémoire de mes grands parents.
- Ø Ma grand-mère : je te souhaite longue vie.
- Ø Ma belle sœur Soraya et mon petit ange Sérine.
- Ø Mon beau frère Arezki et mon petit cœur Dymia.

## **A mes amis et mes proches**

Mes très chers proches qui m'ont beaucoup soutenu pendant toute ma formation, ils trouveront ici ma profonde gratitude.

A toute la famille SAIM en général.

Mes dédicaces se sont également adressées à tous mes amis(es) en général et tous ceux qui connaissent Nabila.

A tous les étudiants de la promo sans exception

**SAIM Nabila.**

**Nomenclature**

$E_{PAC}$	[V]	: Tension réelle d'une pile unitaire.
$E_{Nernst}$	[V]	: Potentiel thermodynamique de pile unitaire (qui est la tension réversible).
$\eta_{act}$	[V]	: Polarisation d'activation de l'anode de la cathode.
$\eta_{ohm}$	[V]	: Polarisation ohmique de l'anode et de la cathode.
$\eta_{coc}$	[V]	: Polarisation de concentration de l'anode et de la cathode.
$V_S$	[V]	: Tension de l'assemblage (stacks).
$N$		: Nombre de piles unitaires utilisées en série dans l'assemblage.
$A$	[cm <sup>2</sup> ]	: Surface active de la pile.
$I$	[ $\mu$ m]	: Epaisseur de la membrane.
$T$	[K]	: Température opératoire absolue de la pile.
$P_{anode}$	[Atm]	: Pression partielle de l'hydrogène.
$P_{cath}$	[Atm]	: Pression partielle de l'oxygène.
$R_C$	[ $\Omega$ ]	: Résistance équivalente de contact à la conduction des électrons.
$\xi_i$		: Coefficient paramétrique pour chaque modèle de pile où $i= 1, \dots, 7$
$\lambda_{H_2O/SO_3^-}$		: Teneur de l'eau dans la membrane.
$J$	[A/cm <sup>2</sup> ]	: Densité de courant ou densité de courant permanente.
$J_{max}$	[A/cm <sup>2</sup> ]	: Densité de courant maximale.
$a, b$	[V/K]	: Coefficients de l'équation de Tafel.
$D_{i,j}$	[m <sup>2</sup> /s]	: Diffusivité pour les espèces $i$ et $j$ .
$E$	[V]	: Potentiel de chaque cellule.
$E_0$	[V]	: Potentiel de référence.

---

$E^{\circ}_0$	[V]	: Potentiel standard de référence.
F	[colombs/mole]	: Constante de Faraday (96487).
$I_i$	[A]	: Courant.
$I_{den}$	[A/m <sup>2</sup> ]	: Densité de courant.
$I_{limit}$	[A]	: Courant limite.
$I_0$	[A]	: courant d'échange cathodique.
$K_E$	[V/K]	: Constante empirique dans le calcul de $E_0$ .
$K_{RI}$	[ $\Omega$ /A]	: Constante empirique dans le calcul de $R_{ohmic}$ .
$K_{RT}$	[ $\Omega$ /K]	: Constante empirique dans le calcul de $R_{ohmic}$ .
$l_a$	[m]	: Epaisseur entre l'anode et le catalyseur.
$l_c$	[m]	: Epaisseur entre la cathode et le catalyseur.
$N_i$	[mole/ (m <sup>2</sup> .s)]	: Flux superficiel des gaz des espèces i.
$N_{cell}$		: Nombre de cellules élémentaires dans la pile à combustible.
$n_i$	[mole]	: Nombre de mole d'espèce i.
P	[pascal]	: Pression.
$P_i$	[pascal]	: Pression de l'espèce i.
V	[V]	: Potentiel de la pile à combustible.
$V_i$	[V]	: Chute de tension de l'espèce i.
$x_i$		: Fraction molaire de l'espèce i.
x		: L'axe x.
z		: nombre d'électrons participant dans les réactions chimiques.
$\square_0$	[V]	: Température invariant $V_{act}$ .

---

$\lambda_e$	[ $\Omega$ ]	: constante dans le calcul de $E_d$ .
$\tau_a$	[s]	: Retard entre la variation du courant de charge et le débit de combustible.
$\tau_c$	[s]	: Retards entre la variation du courant de charge et le débit de carburant.
$\tau_e$	[s]	: Retard total dans la pile à combustible.

### **Indice et surindice**

a		: Anode.
act		: Activation.
c		: Cathode.
cell		: Conditions pour une cellule élémentaire simple.
channel		: Conditions au canal anodique ou cathodique.
CO <sub>2</sub>		: Dioxyde de carbone.
conc		: concentration.
H <sub>2</sub>		: hydrogène.
H <sub>2</sub> O		: Eau.
in		: Entrant.
l(g)		: Forme liquide (gaz).
N <sub>2</sub>		: Azote.
O <sub>2</sub>		: Oxygène.
ohm		: Ohmique.
out		: Sortant.
sat		: Conditions de saturation.
*		: Valeur efficace.

## SOMMAIRE

Introduction générale

### **CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PILES A COMBUSTIBLE (PAC)**

I.1. Introduction .....	1
I.2. Présentation d'une pile à combustible.....	2
I.3. Principe de fonctionnement.....	3
I.3.1. Qu'est ce qu'une cellule dans une pile à combustible ?.....	5
I.3.2. Les réactions chimiques.....	6
I.4. Membrane électrolyte polymère.....	8
I.5. Pourquoi l'hydrogène comme combustible ?.....	9
I.6. La logistique de production de carburant.....	10
I.7. L'alimentation en oxygène.....	11
I.8. Description générale des phénomènes physicochimiques au sein d'une pile PEM.....	11
I.8.1. Phénomènes fluidiques.....	12
I.8.2. Diffusion des gaz.....	12
I.8.3. Phénomènes électrochimiques.....	13
I.8.4. Phénomène ohmique : circulation de protons.....	14
I.8.5. Transport d'eau.....	14
I.8.6. Phénomène thermique.....	15
I.9. Description des différents circuits annexes d'une pile à combustible.....	17
I.9.1. Circuit de refroidissement.....	18
I.9.2. Circuit d'humidification.....	18
I.9.3. Circuit d'alimentation d'hydrogène.....	19
I.9.4. Circuit d'alimentation d'air.....	19

## **CHAPITRE II : MODELISATION D'UNE PEMFC (PROTON ECHANGE MEMBRANE FUEL CELL)**

II.1. Introduction.....	20
II.2. Modèle électrique de la pile à combustible PEMFC.....	20
II.2.1. Caractéristiques de polarisation d'une pile à combustible PEMFC.....	23
II.2.1.1. Aux faibles densités de courant.....	24
II.2.1.2. Aux densités de courant moyennes.....	25
II.2.1.3. Aux densités de courant élevées.....	27
II.2.1.4. Potentiel réel global .....	27
II.2.2. Présentation des expressions empiriques de polarisation et de coefficients paramétriques d'un modèle électrochimique .....	29

## **CHAPITRE III : SIMULATION D'UNE PILE A COMBUSTIBLE (PEM).**

III.1. Introduction.....	33
III.2. Modèle dynamique d'une pile à combustible.....	33
III.2.1. Diffusion des gaz dans les électrodes.....	33
a) Pression partielle dans le canal anodique.....	34
b) Pression partielle dans le canal cathodique.....	35
III.2.2. Equations de conservation de l'énergie.....	37
III.2.3. Tension de sortie de la pile à combustible.....	38
III.2.3.1. Chute de tension d'activation.....	41
III.2.3.2. Chute de tension ohmique.....	42
III.2.3.3. Concentration de la chute de tension .....	43
III.2.3.4. La charge de la couche double effet.....	44
III.3. Modèle dynamique construit dans MATLAB/SIMULINK.....	46
III.4. Paramètres de simulation de la pile à combustible PEM.....	46
III.5. Résultats et interprétations.....	47
III.6. Conclusion.....	51
Conclusion générale	

# Introduction générale

Au cours de ces dernières années, un intérêt particulier a été accordé au développement des énergies renouvelables, notamment l'énergie solaire et l'énergie éolienne. En dépit du fait que les systèmes énergétiques associés à ces sources sont encore aujourd'hui loin d'être compétitifs avec les systèmes classiques, il existe un certain nombre de situations où ils sont quasiment entrain de s'imposer. C'est par exemple, le cas de petites communautés vivant très à l'écart des réseaux de distribution d'énergie conventionnelles.

La pile à combustible, convertisseur électrochimique fonctionnant selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau que Sir Wiliam Grove a mis en évidence en 1839, peut être un des éléments de diversification des ressources énergétiques.

En fait, il existe plusieurs types de piles à combustibles, mais la pile à hydrogène est généralement dite : «pile à membrane échangeuse de protons», PEMFC (protons exchange membrane fuel cell), où plus simplement encore PEM, c'est celle qui suscite le plus d'engouement, notamment dans les applications terrestres telles que la production d'énergie et le transport. Dans le domaine du transport, les piles PEM sont des candidates potentielles pour le remplacement des moteurs à combustion interne, sur lesquels elles ont l'avantage d'être plus propre avec un fonctionnement silencieux et un rendement très élevé de plus modulables à souhait, tout en permettant des démarrages rapides.

La performance d'une pile est étroitement liée à la relation potentiel-courant. Pour une intensité de courant donnée, la chute de potentiel de la pile est essentiellement due :

- ∅ A la surtension associée aux réactions électrochimiques, principalement au niveau de la cathode.
- ∅ A la perte ohmique à travers la membrane ionique.
- ∅ Aux limitations touchant les flux de transfert des réactifs et des produits, c'est ainsi qu'à des densités de courant élevées, l'eau produite en excès par les réactions électrochimiques provoque la saturation de la phase gazeuse, se condense et pourrait même conduire au *noyage* de la cathode et gêner considérablement le processus de diffusion à travers cette dernière, ce qui influence les performances de la pile.

La recherche de solutions aux problèmes que posent encore l'utilisation des piles PEM, se poursuit sur le double plan de l'expérimentation et de la simulation. Les modèles de

simulation s'appuient souvent sur des données expérimentales et inversement. La validité de ces modèles est jugée à travers des résultats expérimentaux. L'objectif de la présente étude est de présenter un modèle mathématique unidimensionnel, ensuite ce modèle sera exploité pour réaliser des simulations numériques sur le fonctionnement d'une pile PEM en régime dynamique. Ces simulations devraient nous permettre de comprendre assez profondément les mécanismes opératoires d'une pile PEM, ainsi que le rôle joué par un certain nombre de paramètres influents sur l'organisation générale de différentes opérations qui caractérisent le fonctionnement globale de la pile à combustible.

Ainsi nous avons réparti notre travail comme suit :

Après l'introduction générale, le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités sur la pile à combustible, ceci nous mène à chercher des solutions aux problèmes que posent encore l'utilisation des piles PEM en les modélisant. Le deuxième chapitre fera l'objet de la modélisation d'une PEMFC, le troisième chapitre : la simulation d'une pile à combustible PEM et on termine notre travail par une conclusion générale.

# Chapitre I

## Généralités sur les piles à combustibles(PàC)

## I.1. Introduction

La production d'électricité est essentiellement un secteur industriel, destiné à mettre à la disposition de l'ensemble des consommateurs la possibilité d'un approvisionnement adapté à leurs besoins en énergie électrique. Cette production se faisait à partir de différentes sources d'énergie primaires. Les premières centrales électriques fonctionnaient au bois. Aujourd'hui, la production se fait à partir de l'énergie fossile (charbon, gaz naturel et pétrole), de l'énergie nucléaire, de l'énergie hydraulique, de l'énergie solaire, de l'énergie éolienne et de l'énergie de la biomasse.

Les moyens mis en œuvre sont diversifiés, et dépendent de plusieurs facteurs à savoir : Les techniques disponibles, la réaction mise en œuvre, la production nécessaire, le rendement possible, les coûts d'investissement, exploitation, déconstruction, le coût des éventuelles matières premières et les impacts écologiques occasionnés.

Au cours de ces dernières années, un intérêt particulier a été accordé au développement des énergies renouvelables, notamment l'énergie solaire et l'énergie éolienne. En dépit du fait que les systèmes énergétiques associés à ces sources sont encore aujourd'hui loin d'être compétitifs avec les systèmes classiques, il existe un certain nombre de situations où ils sont quasiment entrain de s'imposer. C'est par exemple, le cas de petites communautés vivant très à l'écart des réseaux de distribution d'énergie conventionnelles.

La pile à combustible, convertisseur électrochimique fonctionnant selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau que Sir Wiliam Grove a mis en évidence en 1839, peut être un des éléments de diversification des ressources énergétiques.

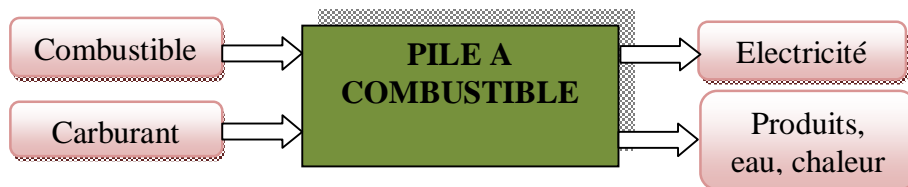
En fait, il existe plusieurs types de piles à combustibles, mais la pile à hydrogène est généralement dite : «pile à membrane échangeuse de protons» PEMFC (protons exchange membrane fuel cell), soit plus simplement encore PEM, c'est celle qui suscite le plus d'engouement, notamment dans les applications terrestres telles que la production d'énergie et le transport. Dans le domaine du transport, les piles PEM sont des candidates potentielles pour le remplacement des moteurs à combustion interne, sur lesquels elles ont l'avantage d'être plus propres (absence de pollution : les émissions sont pratiquement nulles en comparaison avec celles des moteurs à combustion interne les moins polluants), à fonctionnement

silencieux (faibles niveaux sonores : seuls certains organes comme le moto-compresseur et le système de ventilation peuvent être bruyants), de rendement très élevé (le rendement électrique des PAC varie selon le type et peut être supérieur à 50%. A titre de comparaison, le rendement énergétique des PAC est relativement élevé par rapport à d'autres technologies plus conventionnelles), modulables à souhait (les PAC sont constituées de cellules élémentaires mises en série ou en parallèle pour obtenir un couple tension-courant désiré) tout en permettant des démarrages rapides.

Bien qu'elle présente des composants et des caractéristiques identiques à ceux d'une batterie, une pile à combustible diffère de cette dernière sur plusieurs points de vue. Une batterie est essentiellement un appareil de stockage de l'énergie. L'énergie maximum disponible dans une batterie est déterminée par la quantité de réactifs qu'elle contient. La batterie cesse de fonctionner dès que ses réactifs sont entièrement consommés (on dit que la batterie est déchargée). Quant à la pile à combustible, c'est un système de conversion de l'énergie, théoriquement en mesure de produire de l'énergie électrique aussi longtemps que les électrodes sont alimentées en combustible d'un côté et en carburant de l'autre. Néanmoins, la durée de vie d'une pile à combustible est limitée à cause de la dégradation que subissent progressivement certains de ses composants. Notons qu'il n'y a qu'une seule espèce d'ions qui traverse l'électrolyte dans une pile donnée. Le sens de ce transfert est différent selon que l'espèce ionique est positive ou négative, et de cela dépend le lieu de production d'eau et le côté par lequel elle est extraite : d'une part, l'oxydation du combustible (généralement l'hydrogène) qui a lieu à l'anode et, d'autre part la réduction de carburant (généralement l'oxygène) qui a lieu à la cathode, génèrent une énergie électrique dans un circuit utilisateur. Ce processus électrochimique a été baptisé «combustion galvanique».

## I.2. Présentation d'une pile à combustible

Les piles à combustibles sont des dispositifs qui convertissent directement l'énergie libérée par une réaction chimique en énergie électrique, la figure I.1 représente ce principe de conversion [2] :



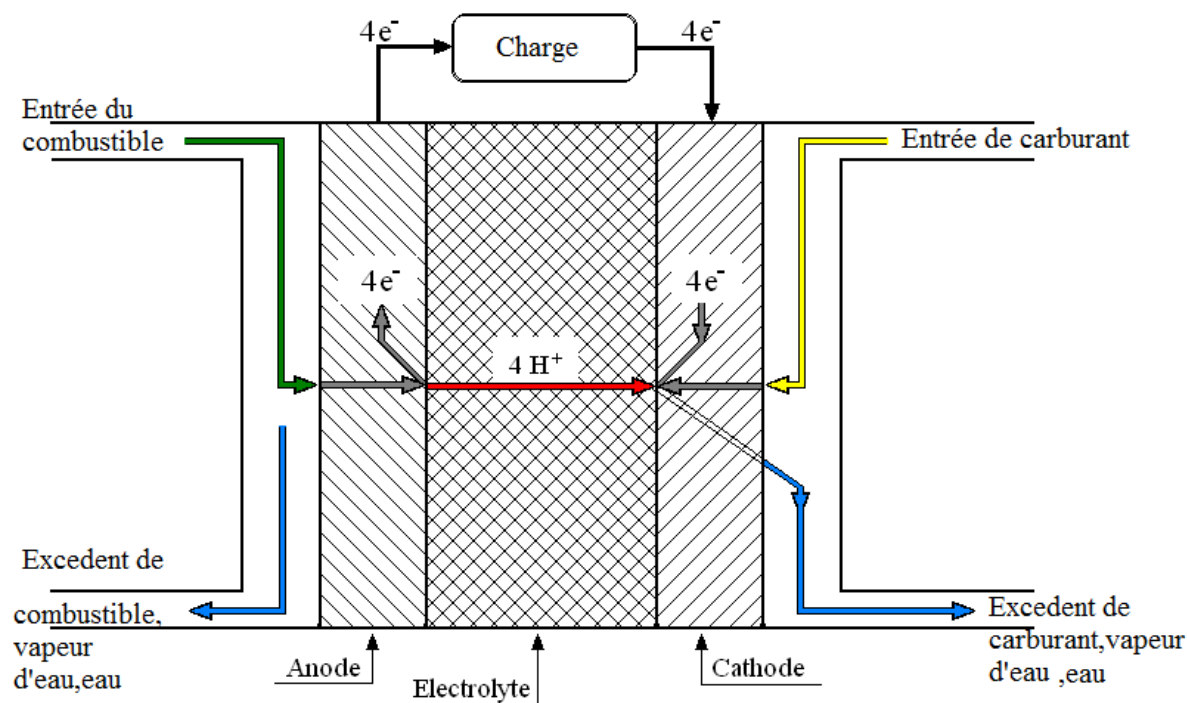
**Figure I.1 : Schéma de principe de conversion direct en électricité**

En effet, la génération directe d'énergie électrique par conversion électrochimique de combustible ( $H_2$ ) et de carburant ( $O_2$ ) pour former de l'énergie électrique, de la chaleur et de l'eau ( $H_2O$ ).

Le fonctionnement d'une pile à combustible est particulièrement propre puisqu'il produit de l'eau et de l'électricité et consomme uniquement des gaz.

### **I.3. Principe de fonctionnement**

Le schéma de principe général d'une pile à hydrogène est montré sur la figure I.2 [6] :



**Figure I.2 : Pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) :  
Principe de fonctionnement.**

Sur ce schéma on voit que l'âme de la pile consiste en une couche d'électrolyte conductrice d'ions prise en sandwich entre deux électrodes poreuses à travers lesquelles transitent les réactifs et les produits des réactions chimiques qui se produisent entre les interfaces électrolyte-électrodes.

Dans une pile type, le gaz combustible alimente d'une façon continue l'anode, tandis que le flux de l'oxydant alimente de la même façon la cathode. Pendant ce temps, des réactions chimiques se produisent au niveau des électrodes générant ainsi un courant électrique.

L'hydrogène est choisi comme combustible dans la plupart des applications, et ce, à cause de sa forte réactivité quand il est associé à des catalyseurs adéquats, la possibilité de son obtention à partir d'hydrocarbures pour des applications au sol et sa densité énergétique élevée quand il est stocké cryogéniquement en environnement clos, tel que des applications spatiales. De même, l'oxygène constitue le carburant le plus utilisé, parce qu'il est, comme l'hydrogène, aisément stockable pour des applications en environnement clos.

Un jet d'hydrogène est dirigé vers le côté anode de l'assemblage de la membrane-électrode (MEA). Il est à cet instant divisé catalytiquement en protons et électrons. Cette réaction d'oxydation dans la demi-cellule est décrite par :



Dans le même temps, un flux d'oxygène est dirigé du côté cathode du MEA. Les molécules de dioxygène réagissent avec les protons traversant la membrane électrolyte polymère et les électrons arrivant par le circuit externe afin de former des molécules d'eau. Cette réaction de réduction dans la demi-cellule électrolytique est :

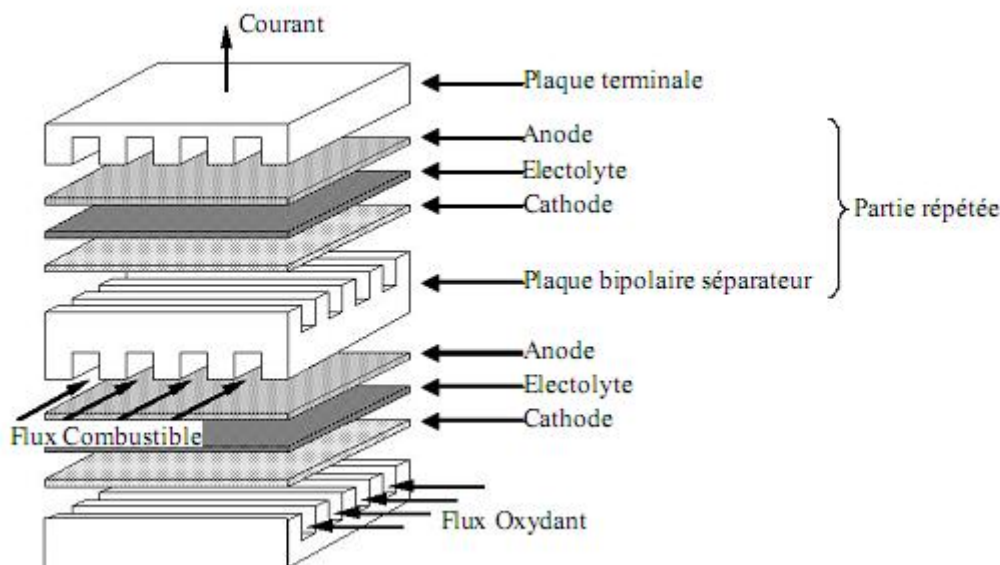


Les protons  $\text{H}^+$  traversent la membrane pour être recombiner dans la cathode et les électrons passent dans le circuit électrique situé à l'extérieur.

### **I.3.1. Qu'est ce qu'une cellule dans une pile à combustible ?**

Une pile à combustible est constituée d'un empilement de cellules qui forment un stack. Ces cellules élémentaires sont constituées de l'ensemble électrode-membrane-électrode (EME).

La figure suivante représente la structure d'une cellule et d'un empilement [5] :



**Figure I.3 : Structure d'un empilement de cellule PEMFC**

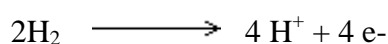
Cette figure met en évidence trois éléments constitutifs d'une cellule : la membrane, les électrodes (Anode, Cathode) et les plaques.

Le cœur d'une pile à combustible (appelé stack) est constitué d'un empilement de cellules électrochimiques élémentaires EME qui assemblées en série permettent d'obtenir les caractéristiques en tension de la pile et donc le niveau de puissance souhaité. En effet, chaque cellule ne produit qu'environ 25 W d'où la nécessité d'empiler plusieurs cellules. Cet empilement est obtenu en reliant la cathode de la première cellule avec l'anode de la deuxième, la cathode de la deuxième à l'anode de la troisième et ainsi de suite, la cathode de la dernière cellule est quand à elle reliée à l'anode de la première à travers une charge externe.

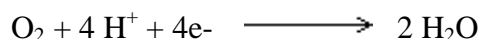
### I.3.2. Les réactions chimiques [5]

La figure I.4 illustre le principe de fonctionnement d'une PAC du type PEMFC. La réaction globale d'une PAC de type PEMFC peut s'écrire de la manière suivante :

- A l'anode (pole négatif), l'oxydation de l'hydrogène produit des électrons et des protons qui vont migrer à travers la membrane :



- A la cathode (pôle positif), des électrons sont prélevés du circuit électrique pour produire avec les protons  $H^+$  la réduction de l'oxygène :

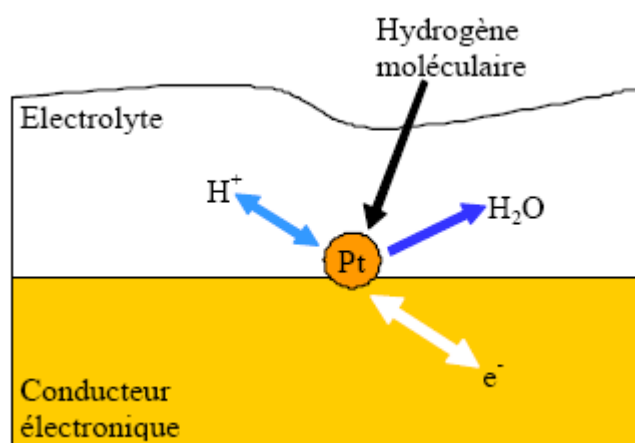


D'où le bilan de la réaction (dont la réversibilité dépend des conditions thermodynamiques) :



Cette réaction est exothermique: à 25°C, l'enthalpie libre de la réaction est de -237 ou -229 kJ/mol selon que l'eau formée est liquide ou gazeuse. Ceci correspond à des tensions théoriques de 1,23 et 1,18 V. Cette tension dépend aussi de la température.

Ces réactions d'oxydation de l'hydrogène (à l'anode) et de réduction de l'oxygène (à la cathode) s'effectuent à l'interface électrolyte/électrode en présence d'un catalyseur (platine : présente de bonnes propriétés de résistance mécanique et chimique dans les conditions de fonctionnement, n'est pas perméable aux gaz et maintient une teneur en eau élevée à haute température), en des points appelés « points triples », la figure I.4 illustre le principe de la réaction catalytique : [5]



**Figure I.4 : Principe de la réaction catalytique dans l'électrode volumique**

En ces points, nous trouvons, autour de la particule de catalyseur :

- Une continuité physique avec l'électrolyte pour assurer la conduction des protons  $H^+$ .

- Une continuité physique avec le conducteur électronique qu'est l'électrode, pour assurer la conduction des électrons e-.
- Une structure poreuse capable d'assurer la diffusion de l'hydrogène ou de l'oxygène moléculaire.
- Une structure hydrophobe pour assurer l'élimination de l'eau formée, dans le cas de la cathode.
- Une structure thermiquement conductrice pour assurer l'évacuation de la chaleur de la réaction.

Nous pouvons ainsi apprécier la difficulté de réalisation de cette interface qui représente un point clé de la réalisation de l'ensemble Electrode-Membrane-Electrode, appelé souvent EME.

#### **I.4. Membrane électrolyte polymère**

La membrane se présente sous la forme solide d'une épaisseur typique d'une centaine de micromètres (100µm). Afin de fonctionner, la membrane doit conduire les ions hydrogène (protons), mais pas les électrons qui créeraient un court-circuit dans la pile à combustible. La membrane ne doit permettre à aucun gaz de passer de l'autre côté de la cellule, un problème aussi connu sous le nom de gas crossover (*croisement de gaz*). Enfin, la membrane doit être résistante à l'environnement réducteur à l'anode *et*, en même temps, à un environnement oxydant à la cathode.

Malheureusement, si la séparation de la molécule d'hydrogène est relativement facile en utilisant comme catalyseur du platine, séparer la molécule d'oxygène plus solide est plus difficile, ce qui cause des pertes électriques significatives. Un matériau de catalyse approprié pour ce processus n'a pas encore été découvert, et le platine reste la meilleure option. Une autre source significative de pertes est la résistance de la membrane au flux de protons. Cette perte est minimisée en rendant cette membrane aussi fine que possible (de l'ordre de 50 µm).

Un autre problème, qu'il faut résoudre pour maintenir le bon fonctionnement de la pile, c'est la gestion de l'eau qui y produit. En effet, trop d'eau noiera la membrane, trop peu l'assèchera; dans les deux cas, le rendement sera faible. La gestion de l'eau est un sujet très pointu dans les systèmes PEM. De plus, la catalyse par platine sur la membrane est facilement

empoisonné par le monoxyde de carbone CO (moins d'un ppm : partie par million est habituellement accepté) et la membrane est sensible à des choses comme les ions métalliques, qui peuvent être introduits par la corrosion des palettes bipolaires métalliques.

Le type de membrane le plus couramment utilisé est le Nafion qui est fondé sur une humidification de la membrane par de l'eau liquide pour le transport des protons. Cela implique une température de fonctionnement en deçà de 80 - 90 °C sous peine de voir la membrane sécher. D'autres types de membranes plus récentes, basés sur le polybenzimidazole (PBI) ou l'acide phosphorique, peuvent atteindre 220 °C sans nécessiter de gestion d'eau : les hautes températures permettent de meilleurs efficacités et densités énergétiques, facilitent le refroidissement (en raison des marges de températures plus importantes), réduisent la sensibilité à l'empoisonnement au CO et accroissent le contrôle sur le processus (absence de gestion d'eau pour la membrane). Cependant, ces nouveaux types ne sont pas courants et la plupart des laboratoires de recherche utilisent le Nafion, ce qui se retrouve dans leurs publications scientifiques. Le rendement des PEM est de l'ordre de 40 à 50 % [10].

### **I.5. Pourquoi l'hydrogène comme combustible ?**

Le dihydrogène est dans les conditions usuelles un gaz incolore et inodore. Le paramètre essentiel pour l'étude de ses propriétés physiques est la très faible masse de la molécule H<sub>2</sub>, la plus petite connue. Il en résulte une faible densité pour H<sub>2</sub> (solide, liquide ou gaz) et une très grande vitesse de translation des molécules à l'état gazeux. Le dihydrogène possède une bonne conductibilité calorifique, une grande facilité de diffusion et d'effusion (l'effusion concerne le passage à travers un petit trou percé d'une paroi mince). L'état de gaz presque parfait de H<sub>2</sub> est en relation avec les températures de fusion et de liquéfaction basses. Il est utilisé et transporté depuis longtemps.

C'est un combustible à pouvoir énergétique élevé, non polluant, non toxique et sa combustion ne produit que de l'eau (éventuellement un peu d'oxydes d'azote si la combustion a lieu avec de l'air à haute température). Son énergie massique, délivrée lors de sa combustion avec le dioxygène, est élevée (120 MJ.kg<sup>-1</sup>), comparée à celle de l'essence (45 MJ.kg<sup>-1</sup>) ou du méthane(50MJ.kg<sup>-1</sup>).

Les deux difficultés qui limitent l'utilisation du dihydrogène sont liées à son coût de

fabrication à partir de l'eau (électrolyse, photolyse, ...) et à son stockage (sa légèreté implique une densité énergétique volumique peu favorable au stockage sous forme gazeux) [10].

### I.6. La logistique de production du combustible

L'hydrogène ne se trouve que rarement sous sa forme gazeuse (dihydrogène) même si l'élément chimique est présent dans l'intégralité des composés organiques (eau, hydrocarbures...).

Le dihydrogène est typiquement obtenu par vapocraquage du pétrole (Steam Vapor Cracking à 400°C). Le vapocraquage est le principal moyen de fabrication des intermédiaires de première génération. Comme le craquage catalytique, il consiste à casser les molécules de la charge, par pyrolyse, pour obtenir des molécules plus petites.

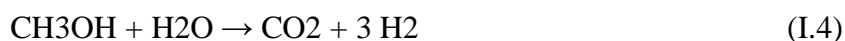
Processus chimique industriellement éprouvé, le principal défaut du vapocraquage réside dans la production conjointe de dioxyde de carbone (GES : gaz à effet de serre). Parallèlement se pose encore le problème de la qualité du dihydrogène : la pile est fort exigeante quant à la qualité du combustible, trop d'impuretés rendant le catalyseur inopérant. Le combustible ne peut contenir plus d' $1\text{cm}^3$  de CO par  $\text{m}^3$  d'hydrogène. Si le vapocraquage reste la filière privilégiée de production, d'autres alternatives sont possibles : utilisation de biogaz, reformage du méthanol.

Dans le cas de l'industrie automobile par exemple, deux méthodes privilégiées sont utilisées pour l'alimentation de la pile : le stockage de dihydrogène embarqué ou le reformage.

Le stockage de l'hydrogène dans un véhicule soulève des problèmes technologiques complexes. Les techniques actuelles mises en œuvre sont les suivantes :

- stockage sous forme liquide à basse température (-252 °C), ce qui nécessite un réservoir thermiquement bien isolé (cryogénique).
- stockage sous pression de l'hydrogène gazeux (400 à 700 Bars) dans des réservoirs appropriés.

Dans la technique du reformage, l'hydrogène est synthétisé par oxydation du méthanol en présence de vapeur d'eau (300°C) selon :



Le méthanol est normalement produit à partir de gaz naturel mais peut également être fabriqué à l'aide de biomasse (déchets de bois ou ménagers) ou de charbon. L'hydrogène est

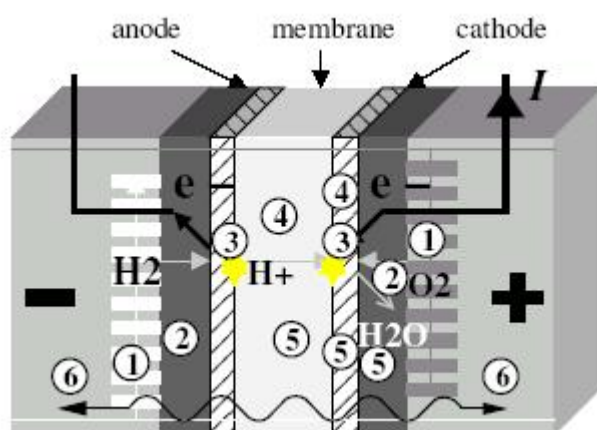
extrait directement du méthanol à l'aide d'un reformeur installé à bord du véhicule. Le principal problème, outre le matériel supplémentaire embarqué, est la manipulation délicate du méthanol (toxicité élevée) [3].

### I.7. L'alimentation en oxygène

L'oxygène constitue 20% de l'air ambiant. Malgré la grande facilité d'obtention du carburant, il existe deux inconvénients majeurs. Le dioxygène est à la même pression que l'atmosphère et sa compression (jusqu'à 4 Bars) requiert 10 à 30% de la puissance fournie. Enfin, la purification à l'entrée de la pile est volumineuse et coûteuse [3].

### I.8. Description générale des phénomènes physicochimiques au sein d'une pile PEM

Le principe de fonctionnement et les principaux éléments technologiques d'une pile à combustible ont été décrits dans les paragraphes I.2 et I.3. Malheureusement, les réactions chimiques idéales précédemment présentée (oxydation et réduction) vont s'accompagner de pertes supplémentaires que nous nous proposons de décrire dans les paragraphes suivants. La figure I.5 présente un schéma d'une cellule électrochimique qui permet de localiser les différents phénomènes physico-chimiques au sein d'une pile à combustible [7].



**Figure I.5 : Description générale des phénomènes électrochimiques au sein d'une pile PEM [7]**

- ① Phénomènes fluidiques : flux gazeux
- ② Diffusion des gaz
- ③ Phénomènes électrochimiques + diffusion
- ④ Phénomènes ohmiques : transport des protons
- ⑤ Transport d'eau
- ⑥ Phénomènes thermiques : flux thermiques

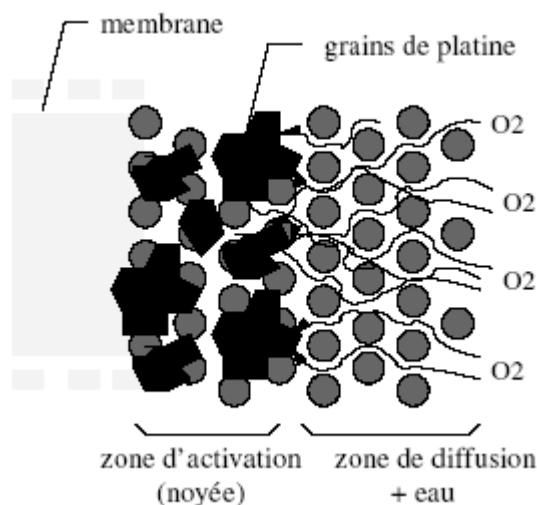
Nous décrivons dans les paragraphes suivants les phénomènes dans le sens de progression des gaz.

### I.8.1. 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 [7].

### I.8.2. 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 comme le représente la figure I.6. Les pores de ce matériau sont partiellement remplis d'eau et opposent de ce 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 et d'obtenir les caractéristiques en tension de la pile et donc le niveau de puissance souhaité.

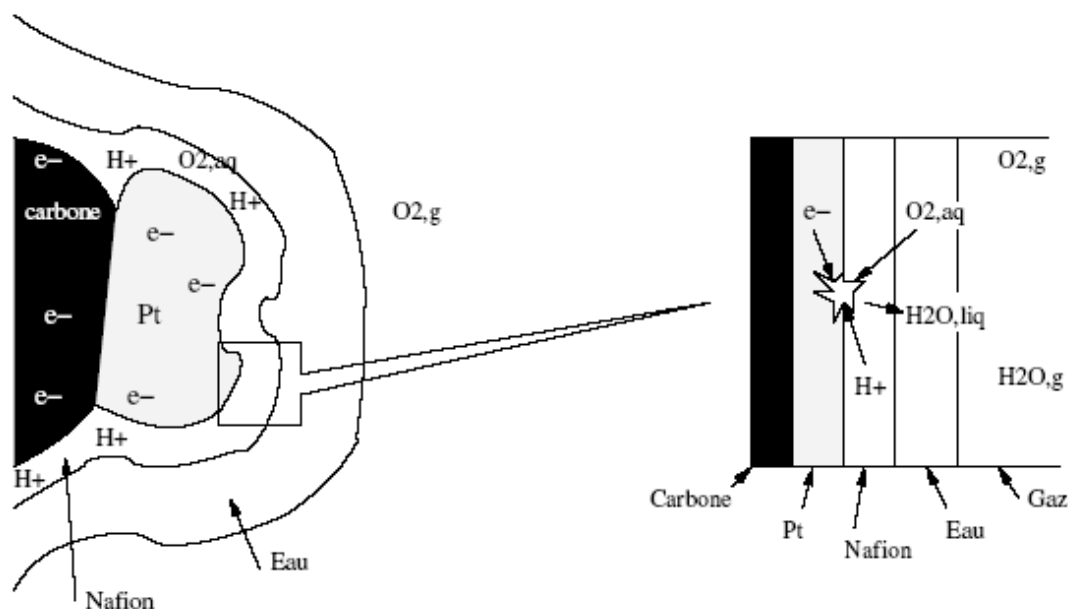


**Figure I.6 : Schéma de la diffusion de l'oxygène à la cathode [7]**

### I.8.3. Phénomènes électrochimiques

Les gaz ayant diffusé à travers la couche de diffusion atteignent alors la «couche» ou « zone active », ou encore « zone de catalyse », où s'applique le mécanisme réactionnel des deux demi-réactions d'oxydoréduction présentées dans le paragraphe (I.3.2). C'est ici que se produit la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. Des pertes dues à la cinétique chimique des réactions se manifestent malheureusement. La condition nécessaire à ce mécanisme réactionnel est la mise en présence au même point du gaz réactif, du proton, des électrons et du catalyseur (cas de la cathode). Ce lieu est appelé le lieu du « triple contact ». Cette condition est satisfaite si le catalyseur est recouvert d'électrolyte et si le gaz peut diffuser à travers ce dernier pour atteindre lui-même le catalyseur. La figure I.7 représente une description simplifiée du mécanisme.

Notons que cette partie de l'électrode, « la couche active », présente peu de caractère hydrophobe, et est généralement considérée comme noyée, ce qui offre une résistance à la progression du gaz comme dans la couche de diffusion [7].



**Figure : I.7. Mécanisme réactionnel autour du triple contact côté cathode**

#### I.8.4. Phénomènes ohmiques : circulation de protons

Ces phénomènes sont liés à la circulation des protons de l'anode vers la cathode qui s'effectue par migration dans 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. La conductivité du Nafion dépend essentiellement de deux paramètres : la température et son taux d'hydratation [7].

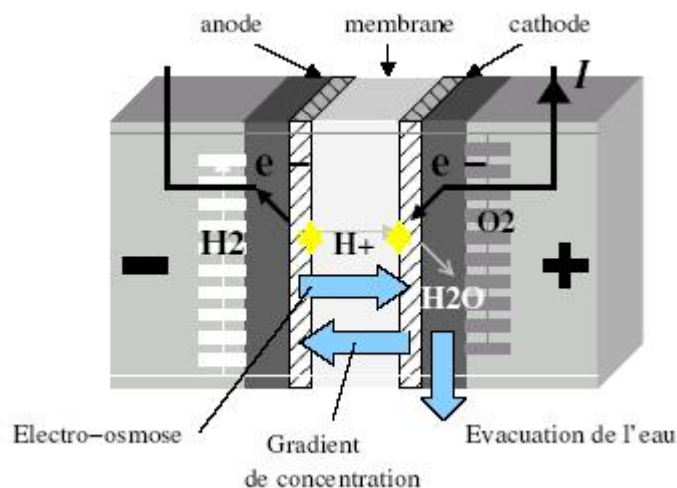
#### I.8.5. Transport d'eau

L'eau liquide est produite par la réduction de l'oxygène (coté 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. La figure I.8 présente un schéma des principaux phénomènes de transport d'eau. Deux phénomènes antagonistes coexistent au niveau d'une membrane en Nafion, impactant sur l'hydratation :

- L'électro-osmose, phénomène qui se définit par un entraînement des molécules d'eau qui se trouvent autour des sites sulfonates (lieux contenant les ions sulfonates, un ion sulfonate est un ion contenant le groupe :  $\text{SO}_2\text{O}^-$ ), dans le sillage des protons migrant sous l'effet du champ électrique. Ce phénomène entraîne les molécules d'eau de l'anode à la cathode, et a en particulier, tendance à dessécher la membrane coté anode, ceci a pour conséquence de freiner

les phénomènes de diffusion donc augmenter la concentration des gaz au niveau des sites réactifs de l'anode.

- Le transport dû au gradient de concentration de molécules d'eau qui est plus important côté cathode lieu de la production d'eau. Ce phénomène entraîne les molécules de la cathode vers l'anode. La dominance de l'un ou de l'autre phénomène dépend du niveau de courant.



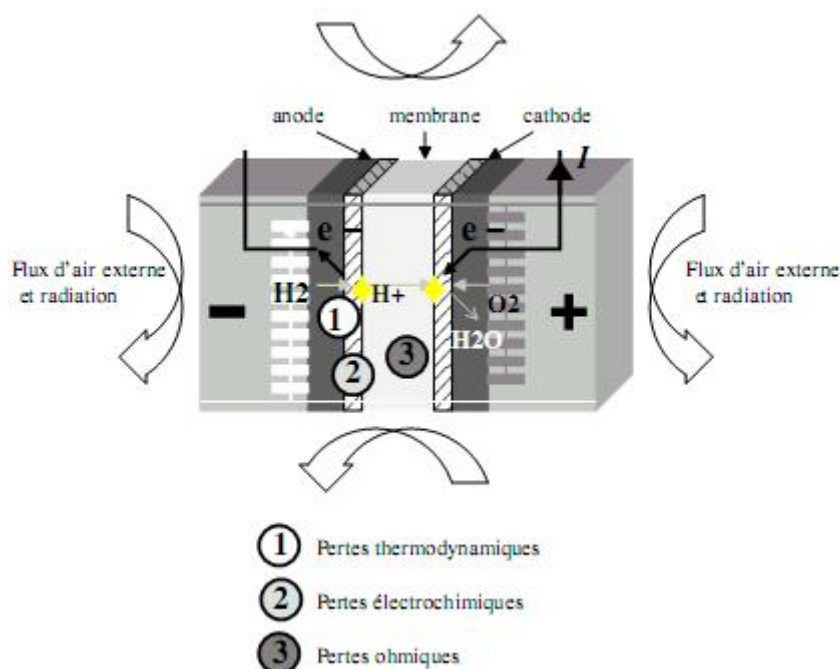
**Figure I.8 : Phénomènes de transport d'eau au sein d'une cellule électrochimique type PEM [7].**

### I.8.6. Phénomènes thermiques

Outre la chaleur de la réaction (réaction exothermique entre  $H_2$  et  $O_2$ , les différents phénomènes décrits dans les paragraphes suivants participent à l'échauffement interne de la pile à combustible. La figure I.9 présente les différentes pertes qui produisent de la chaleur au sein d'une cellule électrochimique.

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 et dédié par air, eau ou fluide caloporteur.



**Figure I.9 : Phénomènes thermiques au sein d'une cellule électrochimique type PEM**

Des pertes dues à la cinétique physicochimique des réactions se manifestent malheureusement tel que l'excès d'eau à la cathode et l'élévation de la température.

En effet, dans ce type de piles, il est indispensable de maintenir une teneur en eau élevée dans l'électrolyte pour assurer une bonne conductivité ionique. Ainsi, la conductivité ionique maximale correspond au cas où la membrane est saturée d'eau, ce qui favorise et augmente la production de l'énergie électrique. La gestion de l'eau a un impact significatif sur les performances de la pile. Si un excès d'eau a lieu à la cathode, l'eau devrait être retirée de la cathode à travers des canaux sous l'influence des forces capillaires, ainsi un gradient de pression de la phase liquide de l'eau se forme dans le sens opposé au gradient de pression des gaz, permettant ainsi l'évacuation du liquide. Si l'eau n'est pas correctement retirée des pores cathodiques, un débordement aura lieu et le flux des réactifs à travers la cathode sera partiellement ou totalement bloqué, et en conséquence, la réaction à la cathode sera privée d'oxygène ce qui conduit à la chute des performances de la pile.

Les propriétés des matériaux qui gouvernent l'efficacité de la pile à combustible dépendent de la température. Si une température locale atteint une valeur élevée, elle va affecter l'efficacité. Dans la pile, la chaleur doit donc être libérée pour éviter

l'endommagement de la pile par surchauffe. Les matériaux de la membrane et la nature des combustibles utilisés dictent l'intervalle de température de fonctionnement de la pile.

Au vu de tous les phénomènes physicochimiques qui ont lieu dans une pile à combustible, il convient de faire la conclusion suivante :

Pour optimiser la production de l'énergie, il faut donc contrôler les grandeurs suivantes :

- La température grâce à un circuit de refroidissement, pour extraire la chaleur produite durant la réaction électrochimique.
- L'eau grâce à un humidificateur pour maintenir l'hydratation des gaz et de la membrane de la PAC.
- Le débit et la pression d'hydrogène grâce à un approvisionnement d'hydrogène, qui est souvent composé d'un réservoir d'hydrogène associé à un réducteur de pression.
- Le débit et la pression d'oxygène grâce à un approvisionnement d'air (plus précisément d'oxygène), qui se compose souvent d'un moto-compresseur d'air qui peut-être couplé à une turbine de détente [7].

### I.9. Description des différents circuits annexes d'une pile à combustible

La figure I.10 montre les circuits annexes permettant de mettre en œuvre toute ces commandes :

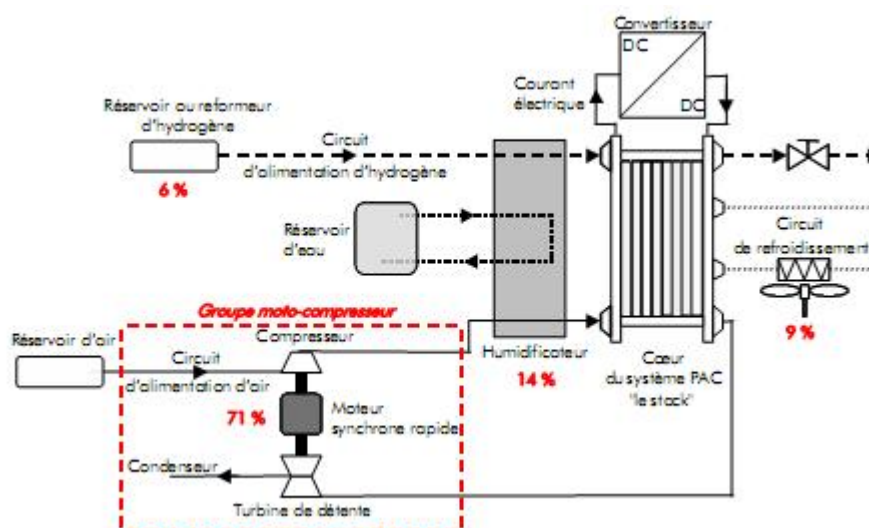


Figure I.10 : schéma de base décrivant le système pile à combustible.

Un tel système est constitué essentiellement de trois principaux éléments :

- l'élément qui produit l'hydrogène si celui-ci est extrait d'un hydrocarbure gazeux ou liquide, nous utilisons un reformeur, ou c'est l'élément qui fournit l'hydrogène si celui-ci est stocké sous forme gazeuse ou liquide
- le cœur de la pile à combustible (PAC) ou stack formé d'un assemblage d'éléments électrode membrane électrode, reliés par des plaques bipolaires. Le cœur alimenté par les gaz fournit la puissance électrique.
- l'élément de compression et d'humidification des gaz qui assure, entre autres tâches, l'humidification de la membrane.

### I.9.1. Circuit de refroidissement

Comme on vient de l'expliquer, afin de maintenir la température de la pile (environ à 80 °C) et d'évacuer la chaleur issue de la réaction électrochimique, un circuit de refroidissement doit être envisagé (Voir Figure I.10). Pour les PAC dont la puissance est inférieure à 1 kW, un refroidissement par air (convection) peut suffire. Un simple ventilateur fixé sur le "stack" est alors généralement suffisant pour refroidir la pile. En revanche, pour des piles dont la puissance est supérieure à 1 kW, le refroidissement par un fluide (généralement de l'eau déminéralisée) semble impératif. La plupart des constructeurs de PAC insèrent des plaques de refroidissement entre les cellules élémentaires. Ainsi, ces dernières sont refroidies par un fluide circulant dans un circuit indépendant au sein de la pile. De ce fait, la température de la pile peut être régulée grâce au débit de fluide circulant dans les plaques de refroidissement [6].

### I.9.2. Circuit d'humidification

Le circuit d'humidification, comme son nom l'indique, permet d'humidifier en permanence les réactifs (hydrogène et/ou air) qui entrent dans le "stack". Dans les piles de type PEMFC, la teneur en eau de la membrane doit être constamment contrôlée, afin de garantir sa conductivité ionique et de favoriser les transports des protons H<sup>+</sup> de l'anode vers la cathode. Un excès d'eau peut cependant noyer la zone active de l'électrode et gêner la diffusion des gaz. Ce phénomène de noyage et de bouchon d'eau est particulièrement sensible à la cathode, où se situe la production d'eau.

L'assèchement ou/et le noyage des membranes diminuent la production d'énergie électrique et limitent la durée de vie des PàC. Il convient donc d'humidifier les gaz à l'entrée

de la pile, en fonction de leur température et de la température de fonctionnement de la pile elle-même [6].

### **I.9.3. Circuit d'alimentation d'hydrogène**

Ce circuit a pour fonction d'alimenter le compartiment anodique de la PàC en combustible. Ce dernier peut être produit à partir d'un hydrocarbure au moyen d'un reformeur ou bien être stocké directement dans des réservoirs sous haute pression (de 300 à 700 bars). Les réservoirs haute pression permettent de simplifier le schéma du circuit d'alimentation en combustible. En effet, grâce à un détendeur, il sera possible de réguler, presque instantanément, le débit d'hydrogène en fonction de sa consommation. Ce circuit doit également permettre de purger le compartiment anodique (voire même de réinjecter l'hydrogène non consommé) afin d'éviter l'accumulation d'azote et d'eau en provenance du compartiment cathodique dans ce compartiment [6].

### **I.9.4. Circuit d'alimentation d'air**

Ce circuit permet d'alimenter en carburant le compartiment cathodique de la pile. Comme pour l'hydrogène, le carburant (l'oxygène pur ou l'air) peut être stocké dans des réservoirs sous pression. Mais pour les applications transports (hors sous-marins et applications spatiales), l'alimentation se fait généralement à partir de l'air ambiant, qui est abondant et gratuit. Cependant, une telle alimentation présente également des inconvénients. L'air ambiant est en effet très souvent pollué par diverses particules (CO, les poussières, etc.), qui réduisent d'autant la durée de vie de la pile.

Les PEMFC peuvent fonctionner en mode atmosphérique ou en mode pressurisé. En mode atmosphérique, l'alimentation de la pile se fait avec des pompes à air. Pour les PAC d'une puissance supérieure à 1 kW, le fonctionnement en mode pressurisé est généralement préconisé. L'air comprimé est alors obtenu au moyen d'un groupe moto-compresseur. Ce dernier permet de fournir un débit d'air variable à différents niveaux de pression (typiquement de 1,5 à 4 bars). Cependant le choix d'un groupe moto-compresseur reste l'un des obstacles majeurs à surmonter pour la réalisation d'un système PàC [6].

## **I.10. Conclusion**

Un état de l'art sur la PAC a permis de cerner l'intérêt actuel pour cette nouvelle technologie. La description des phénomènes électrochimiques a permis de mieux cerner les caractéristiques électriques de la pile.

# Chapitre II

## Modélisation d'une PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

## II.1. Introduction

Le premier chapitre nous a permis de présenter la pile à combustible PEM et montrer son principe de fonctionnement, ceci nous mène à chercher dans ce chapitre des solutions aux problèmes que posent encore l'utilisation des piles PEM en les modélisant.

Les modèles mathématiques offrent un outil notable et indispensable pour approuver la conception et la performance des piles à combustible. Deux approches principales de modélisation se présentent dans la littérature. La première approche inclut les modèles structuraux, qui visent à simuler le transfert de chaleur, le transport de masse et les phénomènes électrochimiques produits dans les piles à combustible. Certains de ces modèles se concentrent sur la modélisation des éléments spécifiques du comportement de la pile, telle que l'anode, la cathode et la membrane, alors que d'autres visent à présenter une simulation complète de la pile à combustible. Tous ces modèles prévoient d'expliquer les processus fondamentaux se produisant dans les systèmes de piles à combustible et en conséquence servir d'outil pour la conception et l'optimisation des différents composants de cellules. La deuxième approche inclut les modèles basés sur les équations empiriques ou semi empiriques, appliqués afin de prévoir l'effet de différents paramètres opératoires sur les caractéristiques courant-tension de la pile à combustible, sans examiner en détail les phénomènes physiques et électrochimiques impliqués dans l'opération. Amphlett et al. [11,12] ont présenté un modèle phénoménologique en développement depuis l'année 1994 [11-16].

## II.2. Modèle électrique de la pile à combustible PEMFC

Le principe de fonctionnement de la pile à combustible est basé sur le processus inverse de l'électrolyse de l'eau; connu depuis 1802 par une découverte concrétisée par Sir Henry DAVID. Une réaction d'oxydoréduction (en présence de platine) fait réagir l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'électricité, de l'eau et de la chaleur selon les équations des réactions électrochimiques se produisant aux électrodes d'une cellule PEMFC comme suit :

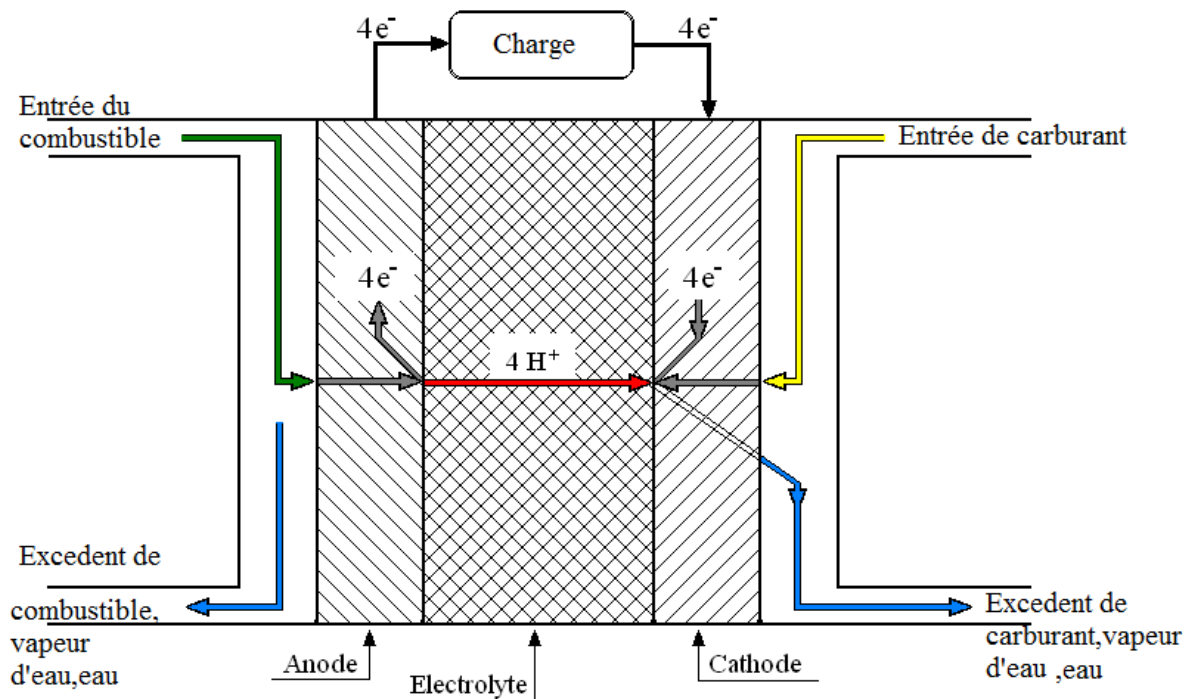
Tout d'abord observons la réaction, qu'il y a avec de l'hydrogène introduit et l'électrolyte à l'anode. Cela donne, l'équation suivante :



Puis la réaction, qu'il y a avec de l'oxygène introduit et l'électrolyte à la cathode. Cela donne l'équation suivante:



Les protons  $\text{H}^+$  sont apportés via la membrane du résultat de la première réaction et les deux électrons sont apportés du résultat de la première équation par le circuit extérieur).



**Fig. II.1: Schéma de principe de la pile à combustible PEMFC**

La pile à combustible fait réagir l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'électricité, de l'eau et de la chaleur.

Le potentiel thermodynamique théorique noté  $E_{\text{Nerst}}$  de la cellule eu de toute la pile à combustible PEMFC  $\text{H}_2/\text{O}_2$  à  $25^\circ\text{C}$  et à 1 atm est de l'ordre de 1,23 V, mais le potentiel réel ( $E_{\text{PAC}}$ ) de la cellule décroît par rapport au potentiel thermodynamique d'équilibre quand le courant débite. Cette variation par rapport à la valeur du potentiel de Nernst, est due aux pertes irréversibles appelées polarisations  $\eta$  (surtension) qui sont : la polarisation d'activation, la polarisation ohmique et la polarisation de concentration (Ces polarisations seront détaillées dans les prochains paragraphes).

Par conséquent, l'expression de la tension d'une cellule s'exprime comme suit [10, 14] :

$$E_{PAC} = E_{Nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (II.1)$$

Avec :

$E_{Nernst}$  : Potentiel thermodynamique théorique de Nernst.

$E_{PAC}$  : Potentiel réel d'une cellule.

$\eta_{act}$  : Polarisation d'activation.

$\eta_{ohm}$  : Polarisation ohmique.

$\eta_{conc}$  : Polarisation de concentration.

La tension notée ( $E_S$ ) aux bornes d'une PàC constituée de ( $n$ ) piles unitaires reliées en série est donné par [15, 22]

$$E_S = n \times E_{PAC} \quad (II.2)$$

Dans le cas où l'eau liquide serait le produit de la PEMFC, l'expression de l'équation de Nernst arrangé avec un calcul numérique se présente comme suit [29] :

$$E_{Nernst} = 1,229 - 0,85T^{-3} \cdot (T - 298,15) + 4,3110^{-5} \cdot T \cdot \left[ \ln(P_{H_2}^*) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}^*) \right] \quad (II.3)$$

Où :

$T$  : température de la pile à combustible [Kelvin].

$P_{H_2}^*$  : pression efficace de l'hydrogène [pascal].

$P_{O_2}^*$  : pression efficace de l'oxygène [pascal].

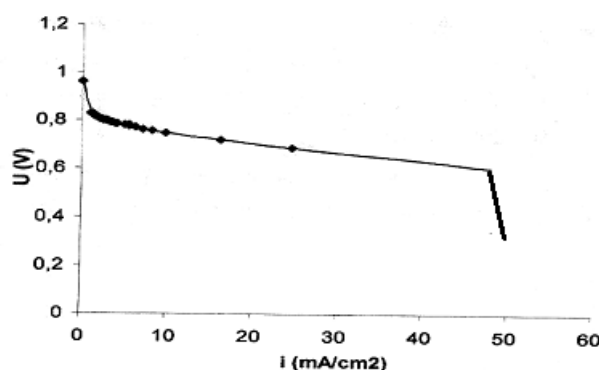
Le passage du courant électrique à travers les électrodes entraîne une certaine polarisation du matériau carboné. Le charbon actif possédant une grande surface spécifique, il n'est pas totalement inerte. La polarisation d'activation correspond en fait à l'adsorption d'ions, c'est-à-dire d'espèces chargées à la surface du charbon actif (l'adsorption est un phénomène physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un liquide ou un gaz se fixent à la surface d'un solide. Par surface, il faut entendre non seulement la surface externe, mais aussi et surtout la surface interne du solide, lorsqu'il est de nature poreuse), et

compte tenu de sa grande surface spécifique. Par conséquent, cette polarisation d'activation dépend de la nature des constituants des électrodes ainsi que de leur état de surface. Ces facteurs influent en effet directement sur le passage des charges électriques entre l'électrolyte et les électrodes. Pour minimiser ce phénomène, on a recours à une activation catalytique des électrodes. Au niveau de l'anode, il s'agit bien souvent de métaux précieux (platine, palladium, rhodium ou ruthénium), mis en œuvre à l'état dispersé sur le charbon actif. Au niveau de la cathode des piles à moyenne ou basse température, les éléments utilisés sont soit des métaux précieux, soit des métaux de transition usuels, soit du charbon actif.

Dans le cas d'une réaction électrochimique où les pertes d'activation ( $\eta_{act}$ ) sont supérieures à 50-100 mV, les caractéristiques de polarisation sont décrites dans ce qui suit.

### II.2.1 Caractéristiques de polarisation d'une pile à combustible PEMFC

Les caractéristiques de polarisation d'une pile à combustible PEMFC sont représentées sur la figure II.2 :



**Fig. II. 2 : Courbe caractéristique  $U = f(I)$  [17]**

On peut distinguer sur la courbe caractéristique de la pile PEMFC, trois domaines différents, qu'on appelle également courbes de polarisation :

- polarisation d'activation (faibles densités de courant).
- polarisation ohmique (densités de courant moyennes).
- polarisation de concentration : transport de masse (densités de courant élevées).

Chaque polarisation est une chute de tension dominante dans une région particulière de densité de courant (faible, moyenne, ou élevée) [31]. Les données relatives à des tensions

élevées représentent des mesures effectuées à des faibles densités de courant, alors que les données pour des tensions faibles sont pour des mesures faites à des densités de courant

élevées [23]. Les densités de courant qu'on peut obtenir (en  $A/cm^2$ ) varient en fonction, de la température de la pile, de la densité du catalyseur, de la stœchiométrie (La stœchiométrie concerne le calcul des quantités de matière réactifs ou produits qui participent à la réaction chimique) et de l'alimentation en gaz réactifs. A l'heure actuelle, la valeur de  $0,8 A/cm^2$  est une densité de courant appréciable, mais certaines piles de petites tailles peuvent atteindre les  $2 A/cm^2$  [23].

### II.2.1.1 Aux faibles densités de courant

L'expression simple proposée par J.C. Amphlett et al. pour toute la surtension d'activation exprimée dans l'équation (II.4) peut être encore développé en utilisant des résultats des études expérimentales effectuées au laboratoire [13].

$$\eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{O_2}^*) + \xi_4 T \ln(I_{PAC}) \quad (II.4)$$

Où  $I_{PAC}$  est le courant de fonctionnement de la pile (A),  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\xi_3$  et  $\xi_4$  sont des coefficients paramétriques appropriés à chaque modèle physique de pile à combustible PEMFC [12, 15, 16] dont leurs valeurs dans les équations empiriques sont données dans le tableau 1.

$C_{O_2}^*$  représente la concentration de l'oxygène ( $mol/cm^3$ ) dissout dans un film d'eau à l'interface de la membrane gaz/liquide sur la surface catalytique de la cathode, elle est exprimée en fonction de sa pression par la loi de Henry [11] :

$$C_{O_2}^* = \frac{P_{O_2}^*}{5.08 \cdot 10^6 e^{-\left(\frac{498}{T}\right)}} \quad (II.5)$$

A des basses densités de courant, la forme de la courbe est principalement déterminée par la polarisation d'activation de la cathode. La cathode est généralement l'électrode qui

limite la performance d'exécution de la pile à combustible PEMFC, car la densité de courant d'échange de la réaction de réduction de l'oxygène est basse, elle est approximativement de l'ordre 5 à 6 fois inférieure à celle de la réaction au niveau de l'anode.

Etant donné qu'on utilise de l'oxygène pur [11].

$$P_{O_2}^* = P_{cath} \cdot \left[ 1 - \chi_{H_2O}^{sat} \right] \quad (II.6)$$

$P_{cath}$  est la pression de l'oxygène à la cathode,  $\chi_{H_2O}$  la fraction molaire de saturation de l'eau dans le gaz. Lorsque celle-ci est humidifié est supposée  $\approx$  à 50 %, on obtient alors :

$$P_{O_2}^* = \frac{1}{2} \cdot P_{cath} \quad (II.7)$$

A l'anode, on utilise de l'hydrogène pur, qui ne contient pas de monoxyde de carbone [11],

$$P_{H_2}^* = P_{anode} \cdot \left[ 1 - \frac{1}{2} \cdot \chi_{H_2O}^{sat} \right] \quad (II.8)$$

$P_{anode}$  est la pression de l'hydrogène à l'anode, et lorsque  $\chi_{H_2O}^{sat}=0.5$ , l'équation II.8 devient :

$$P_{H_2}^* = \frac{3}{4} \cdot P_{anode} \quad (II.9)$$

Dans ces conditions, l'équation de Nernst (Equation II.3) s'écrit :

$$E_{Nernst} = 1.229 - 0.85 T^{-3} \cdot (T - 298.15) + 4.110^{-5} T \cdot [\ln P_{anode} (1 - 1/2 \chi_{H_2O}^{sat}) + 1/2 \ln (1/2 P_{cath})]$$

Cette relation permet ainsi d'exprimer le potentiel de Nernst en fonction de la température dans la pile, de la pression de l'hydrogène à l'anode de la pression de l'oxygène à la cathode.

### II.2.1.2 Aux densités de courant moyennes

On observe un phénomène établi par une décroissance de la tension de la pile presque linéaire avec l'augmentation du courant. Ce phénomène nommé polarisation ohmique, proportionnelle au courant, est liée aux résistances électroniques dans les plaques bipolaires, électrodes et connexions en série de l'assemblage et liée aussi aux résistances ioniques internes, diminuant la tension entre électrodes. Cette chute de tension 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 [19, 24].

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

$$\eta_{ohm} = I_{PAC} \cdot (R_M + R_C) \quad (II.10)$$

$R_C$  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 :

$$R_M = \frac{r_M \cdot l}{A} \quad (II.11)$$

Où  $A$  est la surface active (surface agissante) de la pile [ $\text{cm}^2$ ],  $l$  est l'épaisseur de la membrane [ $\mu\text{m}$ ] et  $r_M$  est la résistance spécifique de la membrane ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) [13, 14] obtenue par la relation suivante :

$$r_M = \frac{181,6 \left[ 1 + 0,03 \left( \frac{I_{PAC}}{A} \right) + 0,062 \left( \frac{T}{303} \right)^2 \cdot \left( \frac{I_{PAC}}{A} \right)^{2,5} \right]}{\left[ \lambda_{H_2O/SO_3^-} - 0,634 - 3 \left( \frac{I_{PAC}}{A} \right) \right] \cdot \exp \left[ 4,18 \left( \frac{T - 303}{T} \right) \right]} \quad (II.12)$$

Où  $\lambda_{H_2O/SO_3^-}$  est la teneur de l'eau dans la membrane.

$$B = \frac{181,6}{\lambda_{H_2O/SO_3^-} - 0,634 - 3 \left( \frac{I_{PAC}}{A} \right)}$$

B représente la résistance spécifique de la membrane ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) à  $I_{\text{PAC}} = 0$  et à une température de  $30^\circ\text{C}$  ( $T = 303\text{ K}$ ). Le terme exponentiel au dénominateur est le facteur de correction de la température si cette dernière n'est pas à  $30^\circ\text{C}$ .  $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$  est la teneur en eau dans la membrane, admettant une valeur minimale et maximale respectivement de 0 et de 22 [25, 28].

En remplaçant les équations (II.12) et (II.11) dans l'équation (II.10), l'expression de la polarisation ohmique devient :

$$\eta_{\text{ohm}} = \frac{I_{\text{PAC}}}{A} \left[ \frac{181,6 \left[ 1 + 0,03 \left( \frac{I_{\text{PAC}}}{A} \right) + 0,062 \left( \frac{T}{303} \right)^2 \left( \frac{I_{\text{PAC}}}{A} \right)^{2,5} \right]}{\left[ \lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^{-0,634 - 3 \left( \frac{I_{\text{PAC}}}{A} \right)} \cdot \exp \left[ 4,18 \left( \frac{T - 303}{T} \right) \right] \right]} \cdot 1 + A \cdot R_C \right]$$

(II.13)

### II.2.1.3 Aux densités de courant élevées

Eventuellement, à des densités de courant élevées, c'est la cinétique de diffusion des gaz à travers les électrodes qui devient le facteur limitant due aux gradients de concentration des réactifs [24], et puisque à partir d'une certaine quantité de courant demandée, l'alimentation en molécules d'oxygène ne peut plus suivre, et la tension chute rapidement. Donc on observe une décroissance proportionnelle à la densité de courant. Ces pertes sont données par la relation suivante [15, 17, 18] :

$$\eta_{\text{con}} = -B \left( 1 - \frac{J}{J_{\text{max}}} \right) \quad (\text{II.14})$$

où B est une constante empirique qui dépend du type de pile et de son état de fonctionnement [12], J est la densité de courant du fonctionnement permanente ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ),  $J_{\text{max}}$  est la densité de courant maximale.

### II.2.1.4 Potentiel réel global

On obtient le potentiel réel global de la pile à combustible PEMFC en remplaçant les équations (II.3) (II.4) (II.13) et (II.14) dans l'équation (II.1) :

$$\begin{aligned}
V_{PAC} = & 0,2817 - 0,85 \cdot 10^{-3} (T - 298,15) + 4,308 \cdot 10^{-5} T \left[ \ln \left( \frac{3}{4} P_{anode} \right) + \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1}{2} P_{cath} \right) \right] \\
& + \left[ 2,86 \cdot 10^{-3} + 210^{-4} \ln(A) + 4,3 \cdot 10^{-5} \ln \left( \frac{\frac{3}{4} P_{anode}}{1,09 \cdot 10^6 \exp \left( \frac{77}{T} \right)} \right) \right] \cdot T \\
& + 7,610^{-5} T \ln \left( \frac{\frac{1}{2} P_{cath}}{5,08 \cdot 10^6 \cdot e^{-\left( \frac{498}{T} \right)}} \right) - 1,93 \cdot 10^{-4} T \ln(i_{PAC}) \\
& - i_{PAC} \left[ 181,6 \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{\left[ 1 + 0,03 \left( \frac{i_{PAC}}{A} \right) + 0,062 \left( \frac{T}{303} \right)^2 \left( \frac{i_{PAC}}{A} \right)^{2,5} \right]}{\left[ \lambda_{H_2O/SO_3} - 0,0634 - 3 \left( \frac{i_{PAC}}{A} \right) \right] \cdot \exp \left[ 4,18 \left( \frac{T - 303}{T} \right) \right]} + R_C \right] \\
& + B \left( 1 - \frac{J}{J_{max}} \right)
\end{aligned} \tag{II.15}$$

Cette relation montre que le potentiel réel de la pile dépend de la température de la pile, de la pression d'H<sub>2</sub> à l'anode et de la pression d'O<sub>2</sub> à la cathode, mais dépend également du courant  $i_{PAC}$  qui dépend de la charge. Cette relation montre également que ce potentiel dépend des paramètres propres à la pile, il s'agit notamment de la surface active de la pile 'A', de la densité de courant 'J', de la densité de courant maximale 'J<sub>max</sub>', de la teneur de l'eau dans la membrane ' $\lambda_{H_2O/SO_3}$ ' et du potentiel 'B'.

Cette équation finale représente le comportement électrochimique statique de la pile à combustible.

## II.2.2 Présentation des expressions empiriques de polarisation et de coefficients paramétriques d'un modèle électrochimique

Après avoir présenté le modèle statique de la pile, il est indispensable de définir les coefficients paramétriques des expressions empiriques de polarisation suivantes :

$$E(I_{PAC}) = E^0(P, T) + \eta_{act}(P_{O_2}, T, I) + \eta_{ohm}(T, I) + \eta_{diff}(I)$$

$$\eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 \cdot T + \xi_3 \cdot T \cdot \ln(C_{O_2}^*) + \xi_4 \cdot T \cdot \ln(I_{PAC})$$

$$\eta_{ohm} = -I_{PAC} \cdot R^{interne}$$

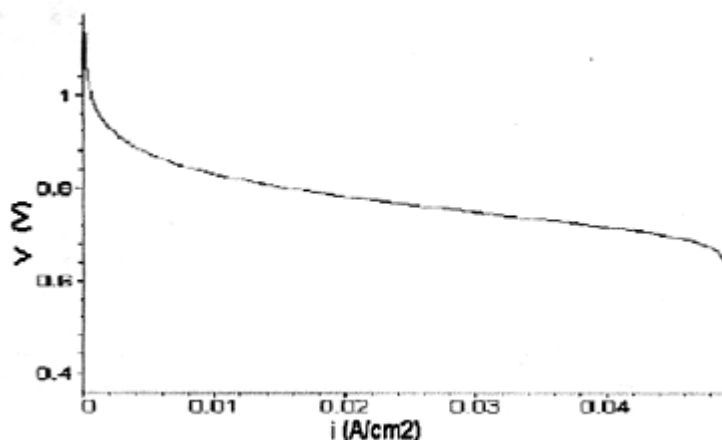
Amphlett a proposé en 1994 un modèle électrochimique de la PEMFC (Nafion 117) qu'il a développé en 1995, 1996, 2000 et en 2002 puis Mahmahen en 2004 mis en œuvre ce modèle. Le tableau 1 exprime les expressions progressives du modèle électrochimique de la PEMFC (Nafion 117).

**Tableau 1:** Expressions progressives du modèle électrochimique de la PEMFC (Nafion 117)

Auteur et Marque	Expression empirique de la polarisation	Coefficients paramétriques	Réf.
<b>Amphlett (1994)</b>	$R_M = \xi_5 + \xi_6 \cdot T + \xi_7 \cdot I_{FC}$		
	$\xi_1 = -0,649$		
	$\xi_2 = 4,34 \cdot 10^{-3}$	$\xi_5 = 3,30$	[3]
<b>Ballard Power Systems Marks IV</b> 5 kW, A = 50,6 cm <sup>2</sup>	$\xi_3 = -1,96 \cdot 10^{-4}$	$\xi_6 = -7,55 \cdot 10^{-3}$	
	$\xi_4 = 1,80 \cdot 10^{-5}$	$\xi_7 = 1,10 \cdot 10^{-3}$	
<b>Amphlett (1995)</b>	$R_M = \xi_5 + \xi_6 \cdot T + \xi_7 \cdot I_{FC}$		
	$\eta_{diff} = 2 \times \left\{ \frac{[1 - \exp(I_{FC} - I_{lim})] - }{\text{abs}[1 - \exp(I_{FC} - I_{lim})]} \right\}$		
	$\xi_1 = -0,9514$		[1, 2]
<b>Ballard Power Systems Marks IV</b> 5 kW, A = 50,6 cm <sup>2</sup>	$\xi_2 = 3,12 \cdot 10^{-3}$	$\xi_5 = 1,605 \cdot 10^{-2}$	
	$\xi_3 = 7,4 \cdot 10^{-5}$	$\xi_6 = -3,5 \cdot 10^{-5}$	
	$\xi_4 = -1,87 \cdot 10^{-4}$	$\xi_7 = 8,0 \cdot 10^{-5}$	
<b>Amphlett (1996)</b>	$R_M = \xi_5 + \xi_6 \cdot T + \xi_7 \cdot I_{FC}$		
	$\xi_1 = -0,944$		
	$\xi_2 = 3,54 \cdot 10^{-3}$	$\xi_5 = 3,30 \cdot 10^{-3}$	[4]
<b>Ballard Power Systems Marks V</b> 5 kW, A = 230 cm <sup>2</sup>	$\xi_3 = 7,8 \cdot 10^{-3}$	$\xi_6 = -7,55 \cdot 10^{-6}$	
	$\xi_4 = -1,96 \cdot 10^{-4}$	$\xi_7 = 1,10 \cdot 10^{-6}$	

		$R_M = \frac{r_M \cdot l}{A}$		
		Ballard Mark - IV	Ballard Mark - V	
<b>Amphlett (2000)</b>		$\xi_1 = -0,9514$	$\xi_1 = -0,944$	[5]
		$\xi_2 = 3,12 \cdot 10^{-3}$	$\xi_2 = 3,54 \cdot 10^{-3}$	
		$\xi_3 = -1,96 \cdot 10^{-4}$	$\xi_3 = 7,8 \cdot 10^{-3}$	
		$\xi_4 = -1,87 \cdot 10^{-4}$	$\xi_4 = -1,96 \cdot 10^{-4}$	
		<b>Modèle : GSSEM</b>		
		$\xi_1 = -0,948 \pm 0,004$		
		$\xi_2 = 0,00286 + 0,002 (\ln A) + (4,3 \cdot 10^{-5}) \ln C_{H_2}^*$		
		$\xi_3 = (7,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$		
		$\xi_4 = -(1,97 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$		
		$R_M = \frac{r_M \cdot l}{A}$		
		Modèle : GSSEM		
<b>Amphlett (2002)</b>		$\xi_1 = -0,948 \pm 0,004$		[6]
		$\xi_2 = k_{cell} + 0,000197 (\ln A) + (4,3 \cdot 10^{-5}) \ln C_{H_2}^*$		
		$\xi_3 = (6,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$		
		$\xi_4 = -(1,97 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$		
		<b>Modèle : GSSEM</b>		
		$R_M = \frac{r_M \cdot l}{A}$		
<b>Mahmah (2004)</b>		$\eta_{con} = -B \left( 1 - \frac{J}{J_{max}} \right)$		[10]
	<b>PEMPower1-FuelCell H-TEC</b> $A = 16 \text{ cm}^2$	$\xi_1 = -1,053$		
		$\xi_2 = 0,00286 + 0,002 (\ln A) + (4,3 \cdot 10^{-5}) \ln C_{H_2}^*$		
		$\xi_3 = 7,8 \cdot 10^{-5}$		
		$\xi_4 = -1,97 \cdot 10^{-4}$		

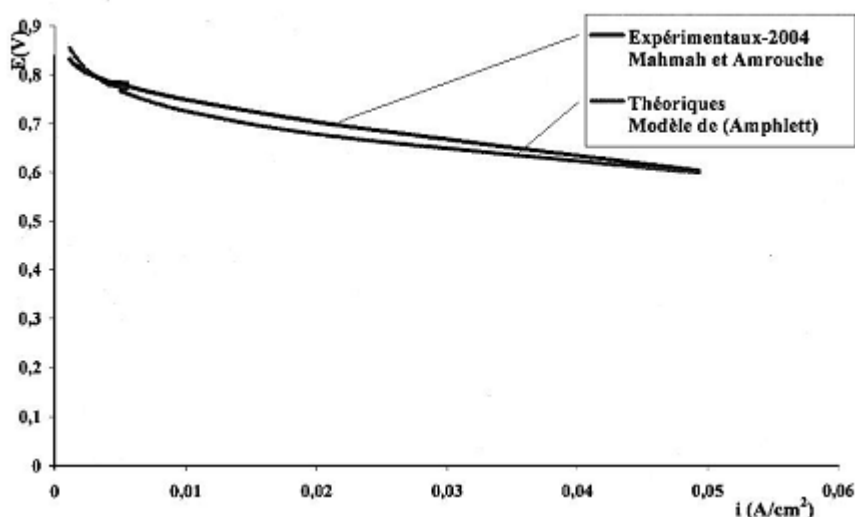
On a utilisé le modèle explicité précédemment représenté par l'équation (II.15), avec les valeurs des coefficients paramétriques du tableau 1 et les paramètres du tableau 2. La courbe caractéristique de la figure II.4 représente la variation du potentiel réel global de la pile à combustible PEMFC en fonction de la densité de courant.



**Fig. II.4: Courbe caractéristique du modèle électrochimique**

On remarque que qualitativement, la courbe obtenue (fig.II.4) est conforme à la courbe de la pile unitaire obtenue expérimentalement, représentée par la figure II.5, et sur laquelle il est distingué les polarisations créant des chutes de tension.

Dans le cas de la manipulation expérimentale, des pressions supérieures du côté cathodique ont été appliqués par rapport à celles du côté anodique. Ce qui va influencer directement les polarisations d'activation (réduction de l'oxygène à la cathode, où se situent les pertes en énergie chimique les plus importantes et les plus élevées, car la cinétique de réduction de l'oxygène est plus lente que celle de l'oxydation de l'hydrogène) [24].



**Figure II.5 : courbe de la pile obtenue expérimentalement**

Le tableau 2 donne les valeurs des paramètres qui ont été appliqués au modèle électrochimique présenté au tableau 1.

**Tableau 2:** Valeurs des paramètres du modèle électrochimique appliqué par Mahmah et al, 2004 [22]

Paramètres Physiques	Valeur
N	4
A	16 cm <sup>2</sup>
L	230 μm
T	298,15 K
P <sub>anode</sub>	0,01 atm
P <sub>cath</sub>	0,02 atm
R <sub>C</sub>	0,0003 Ω
B	0,016 V
ξ <sub>i</sub> théorique	- 0,949 V
ξ <sub>i</sub> expérimentale	- 1,053 V
λ <sub>H<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub><sup>-</sup> [20]</sub>	14 mol(H <sub>2</sub> O)/mol(SO <sub>3</sub> )
J <sub>max</sub>	0,04934375 A/cm <sup>2</sup>

## Conclusion

Au cours du chapitre précédent, l'accent avait été mis sur le fonctionnement de la PAC en mode statique. Un modèle électrique semi empirique a été élaboré par Amphlett et al en développement depuis l'année 1994.

# Chapitre III

## Simulation d'une pile à combustible (PEM)

### III.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter un modèle dynamique permettant de rendre compte des phénomènes physiques qui se déroulent au sein de la pile à combustible. La première partie du chapitre est dédiée aux principes de modélisation appliqués, la deuxième partie concerne l'application de la modélisation autrement dit la simulation de la pile à combustible.

Dans le domaine électrique, la grandeur de flux est le courant électrique (Flux de charges). La grandeur duale associée est la tension électrique qui exprime une différence de potentiel.

La modélisation électrique traduit les phénomènes électrochimiques de la pile à combustible, dans cette étude nous nous intéresserons à la modélisation des pertes d'activation et de concentration, chute de tension ohmique, équation de Nernst et la diffusion de masse dans une pile à combustible.

### III.2. Modèle dynamique d'une pile à combustible

Dans ce paragraphe, une approche mathématique est présentée en vue de construire un modèle dynamique pour une pile à combustible PEM. Les suppositions suivantes sont prises en considération [33], [37], [39], [49], [50] :

- 1) Traitement unidimensionnel du modèle dynamique de la pile à combustible.
- 2) Gaz idéal uniformément distribués : l'oxygène et l'hydrogène.
- 3) Pressions constantes des gaz de la pile à combustible.
- 4) L'oxydant et l'air sont humides en supposant que la pression efficace de la vapeur d'eau à l'anode est de 50 % et celle de cathode de 100 %.
- 5) Les produits des différentes réactions dans la pile à combustible sous 100 °C sont en phase liquide.
- 6) Les propriétés thermodynamiques sont évaluées à la température moyenne de la pile et les variations de cette dernière sont négligées donc supposée constante.

#### III.2.1. Diffusion des gaz dans les électrodes

Le calcul de la tension de la pile à combustible nécessite la détermination des pressions efficaces partielles. Dans un mélange de gaz, la diffusion de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> par les électrodes poreuses peut être décrite par la formule de Stefan-Maxwell [33], [37]

$$\nabla x_i = \frac{RT}{P} \sum_{j=1}^N \frac{x_i N_j - x_j N_i}{D_{i,j}} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits : 8.3143 [J/ (mole.K)].

T : Température [Kelvin].

P : Pression [pascal].

$x_i$  : Fraction molaire de l'espèce i.

$N_i$  : Flux superficiel des gaz des espèces i.

$x_j$  : Fraction molaire de l'espèce j.

$N_j$  : Flux superficiel des gaz des espèces j.

$D_{i,j}$  : la diffusivité pour les espèces i, j [ $\text{m}^2/\text{s}$ ].

#### a) Pression partielle dans le canal anodique $P^* \text{H}_2$

Dans le canal anodique, le courant de gaz est un mélange de  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ . Le flux molaire de l'eau (en phase gazeuse) normal à la surface anodique peut être mis à zéro selon les hypothèses (1) et (3).

Dans le processus de transport à une dimension le long de l'axe, la diffusion de l'eau peut être simplifiée par :

$$\begin{aligned} \frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} &= \frac{RT}{P_a} \left( \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{H}_2} - x_{\text{H}_2} N_{\text{H}_2\text{O}}}{D_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2}} \right) \\ &= \frac{RT}{P_a} \left( \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{H}_2}}{D_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2}} \right). \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

Le flux superficiel de l'eau est très petit devant celui de l'hydrogène d'où on néglige le terme  $x_{\text{H}_2} N_{\text{H}_2\text{O}}$  devant  $x_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{H}_2}$ .

Le flux molaire peut être déterminé par la loi Faraday [33], [52]

$$N_{\text{H}_2} = \frac{I_{\text{den}}}{2F} \quad (\text{III.3})$$

Avec :

$I_{\text{den}}$  : Densité de courant [ $\text{A}/\text{m}^2$ ].

F : Constante de Faraday (96487 [coulombes/mole])

A l'aide des équations (III.2) et (III.3) et en intégrant l'expression par rapport au canal de l'anode à la surface du catalyseur, on a :

$$x_{\text{H}_2\text{O}}^* = x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{channel}} \exp\left(\frac{RTI_{\text{den}}l_a}{2FP_a D_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2}}\right). \quad (\text{III.4})$$

Avec :

$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{channel}}$  : Fraction molaire de H<sub>2</sub>O du canal.

$l_a$  : Epaisseur entre l'anode et le catalyseur [m]

$P_a$  : Pression de l'anode [pascal].

$D_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2}$  : Diffusivité entre H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub> [m<sup>2</sup>/s].

Comme  $x_{\text{H}_2\text{O}}^* + x_{\text{H}_2}^* = 1$ , la pression effective partielle de H<sub>2</sub> est :

$$p_{\text{H}_2}^* = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{x_{\text{H}_2\text{O}}^*} (1 - x_{\text{H}_2\text{O}}^*). \quad (\text{III.5})$$

Selon l'hypothèse (4),  $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$  à l'anode est  $0.5 P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$  Par conséquent  $P_{\text{H}_2}^*$  est donnée par l'expression suivante [33]

$$p_{\text{H}_2}^* = 0.5 p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} \left[ \frac{1}{x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{channel}} \exp\left(\frac{RTI_{\text{den}}l_a}{2FP_a D_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2}}\right)} - 1 \right]. \quad (\text{III.6})$$

### b) Pression partielle dans le canal cathodique $P^* \text{O}_2$

Les gaz circulant dans le canal cathodique sont O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>. En utilisant une nouvelle fois l'équation (III.1), la diffusion de H<sub>2</sub>O sur le côté cathodique peut être obtenue à partir de :

$$\begin{aligned}\frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} &= \frac{RT}{P_c} \left( \frac{x_{\text{O}_2} N_{\text{H}_2\text{O}} - x_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{O}_2}}{D_{\text{H}_2\text{O},\text{O}_2}} \right) \\ &= \frac{RT}{P_c} \left( \frac{-x_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{O}_2}}{D_{\text{H}_2\text{O},\text{O}_2}} \right).\end{aligned}\quad (\text{III.7})$$

Comme pour l'analyse de l'anode, la fraction molaire efficace de l'eau à l'interface catalyseur de la cathode peut être trouvée comme suit :

$$x_{\text{H}_2\text{O}}^* = x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{channel}} \exp\left(\frac{RTI_{\text{den}}l_c}{4FP_cD_{\text{H}_2\text{O},\text{O}_2}}\right).\quad (\text{III.8})$$

Avec :

$l_c$  : Epaisseur entre la cathode et le catalyseur [m].

$P_c$  : Pression de la cathode.

$D_{\text{H}_2\text{O},\text{O}_2}$  : Diffusivité entre  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ].

Grâce à des procédures d'analyse similaires [(39), (40)], la fraction molaire efficace du  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}_2$  peut également être déterminée par :

$$x_{\text{N}_2}^* = x_{\text{N}_2}^{\text{channel}} \exp\left(\frac{RTI_{\text{den}}l_c}{4FP_cD_{\text{N}_2,\text{O}_2}}\right)\quad (\text{III.9})$$

$$x_{\text{CO}_2}^* = x_{\text{CO}_2}^{\text{channel}} \exp\left(\frac{RTI_{\text{den}}l_c}{4FP_cD_{\text{CO}_2,\text{O}_2}}\right).\quad (\text{III.10})$$

La fraction molaire efficace de l' $\text{O}_2$  est :

$$x_{\text{O}_2}^* = 1 - x_{\text{H}_2\text{O}}^* - x_{\text{N}_2}^* - x_{\text{CO}_2}^*.\quad (\text{III.11})$$

Et la pression effective partielle d' $\text{O}_2$  correspondante est :

$$p_{O_2}^* = \frac{p_{H_2O}^*}{x_{H_2O}^*} x_{O_2}^* = \frac{p_{H_2O}^*}{x_{H_2O}^*} (1 - x_{H_2O}^* - x_{N_2}^* - x_{CO_2}^*). \quad (III.12)$$

Selon l'hypothèse (4),  $P_{H_2O}^*$  à la cathode est égale à  $P_{H_2O}^{sat}$  et l'équation (III.12) peut être réécrite comme suit :

$$p_{O_2}^* = p_{H_2O}^{sat} \left[ \frac{1 - x_{N_2}^* - x_{CO_2}^*}{x_{H_2O}^*} - 1 \right] \quad (III.13)$$

Les pressions  $P_{H_2}^*$  et  $P_{O_2}^*$  données par les équations (III.6) et (III.13) seront utilisées dans l'équation de Nernst (voir paragraphe III.3) pour trouver la tension de sortie de la pile à combustible.

### III.2.2. Equations de conservation de l'énergie

Le changement instantané des pressions partielles efficaces d'hydrogène et d'oxygène peut être déterminé par les équations des gaz parfaits comme suit [54]:

$$\begin{aligned} \frac{V_a}{RT} \frac{dp_{H_2}^*}{dt} &= M_{H_2,in} - M_{H_2,out} - \frac{i}{2F} \\ &= M_{H_2,net} - \frac{i}{2F} \end{aligned} \quad (III.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{V_c}{RT} \frac{dp_{O_2}^*}{dt} &= M_{O_2,in} - M_{O_2,out} - \frac{i}{4F} \\ &= M_{O_2,net} - \frac{i}{4F}. \end{aligned} \quad (III.15)$$

Avec :

$V_a$  : chute de tension dans l'anode [V].

$V_c$  : chute de tension dans la cathode [V].

$M_{H_2,in}$  : nombre de mole d'hydrogène entrant dans l'anode [mole].

$M_{H_2,out}$  : nombre de mole d'hydrogène sortant de l'anode [mole].

$M_{H_2,net}$  : nombre de mole d'hydrogène nette dans la pile à combustible[mole].

$M_{O_2,in}$  : nombre de mole d'oxygène entrant dans la cathode [mole].

$M_{O_2,out}$  : nombre de mole d'oxygène sortant de la cathode [mole].

$M_{O_2,net}$  : nombre de mole d'oxygène nette dans la pile à combustible[mole].

$i$  : le courant [A].

A l'état stationnaire (équilibré), toutes les pressions partielles sont considérées constantes, par conséquent :

$$\frac{dp_{\text{H}_2}^*}{dt} = \frac{dp_{\text{O}_2}^*}{dt} = 0, \quad (\text{III.16})$$

Il en résulte que les taux de flux net de mole de  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  à l'état stationnaire sont :

$$M_{\text{H}_2,\text{net}} = 2M_{\text{O}_2,\text{net}} = \frac{i}{2F}. \quad (\text{III.17})$$

$I$  étant le courant [A].

Pendant le régime transitoire, il y a des retards entre la variation du courant de charge, le débit de carburant et l'oxydant. Les relations de l'équation (III.18) sont utilisées pour représenter ce régime transitoire :

$$\begin{aligned} \tau_a \frac{dM_{\text{H}_2,\text{net}}}{dt} &= \frac{i}{2F} - M_{\text{H}_2,\text{net}} \\ \tau_c \frac{dM_{\text{O}_2,\text{net}}}{dt} &= \frac{i}{4F} - M_{\text{O}_2,\text{net}}. \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

$\tau_a$  et  $\tau_c$  sont respectivement des retards entre la variation du courant de charge, le débit de carburant et l'oxydant [seconds].

### III.2.3. Tension de sortie de la pile à combustible

La réaction globale dans une pile à combustible PEM peut être simplement écrite :



Selon hypothèse (5), l'équation correspondante de Nernst utilisée pour calculer le potentiel réversible est [52] :

$$E_{\text{cell}} = E_{0,\text{cell}} + \frac{RT}{2F} \ln \left[ p_{\text{H}_2}^* \cdot (p_{\text{O}_2}^*)^{0.5} \right] \quad (\text{III.20})$$

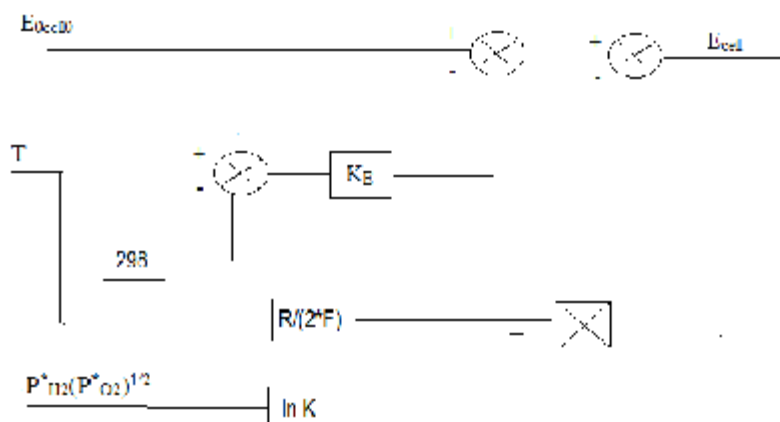
On pose  $P_{\text{H}_2}^* \cdot (P_{\text{O}_2})^{0.5} = K$ .

Avec  $E_{0,\text{cell}}$  est une fonction de la température et peut être exprimée comme suit [33]:

$$E_{0,\text{cell}} = E_{0,\text{cell}}^0 - k_E(T - 298) \quad (\text{III.21})$$

Où  $E_{0,\text{cell}}$  est le potentiel standard de référence à  $T=298^\circ\text{K}$  et à  $P=1$  atm.

Le schéma suivant représente le bloc « diffusion de masses et équation de Nernst » du modèle de simulation :



**Figure III.1 : modèle de simulation de diffusion de masses et équation de Nernst (équation III.20 et III.21).**

La valeur de l'état d'équilibre  $E_{d,\text{cell}}$  est nulle, mais elle montre l'influence des retards combustible et comburant sur la tension de sortie de la pile à combustible au cours des transitoires de charge. Elle peut être écrite comme suit:

$$E_{d,\text{cell}} = \lambda_e \left[ i(t) - i(t) * \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \right] \quad (\text{III.22})$$

Avec :

$\lambda_e$  : constante dans le calcul de  $E_d$  [ $\Omega$ ].

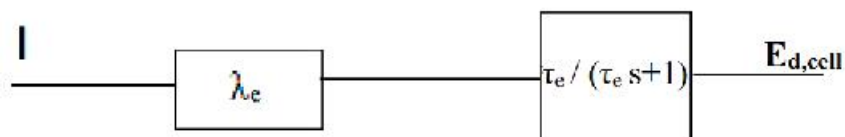
$i$  : courant [A].

Où "\*" est l'opérateur de convolution. La conversion de l'équation (III.22) dans le domaine de Laplace donne :

$$E_{d,cell}(s) = \lambda_e I(s) \frac{\tau_e s}{\tau_e s + 1}. \quad (III.23)$$

L'équation (III.23) est utilisée pour le développement des modèles dans Simulink.

Le schéma suivant représente le bloc « matériel concentration (Fuel and Delay) » du modèle de simulation :



**Figure III.2 : modèle de simulation de conservation d'énergie (équation 23)**

Le potentiel interne  $E_{cell}$  dans (III.20) devient maintenant :

$$E_{cell} = E_{0,cell} + \frac{RT}{2F} \ln \left[ p_{H_2}^* \cdot (p_{O_2}^*)^{0,5} \right] - E_{d,cell} \quad (III.24)$$

$E_{cell}$  est en fait la tension en circuit ouvert de la pile à combustible. Toutefois, dans des conditions normales d'exploitation, la tension de sortie de la pile à combustible est inférieure à  $E_{cell}$ . La perte d'activation, chute de tension ohmique de résistance et la concentration sont des chutes de tension dans la pile à combustible [50]. Par conséquent on a :

$$V_{cell} = E_{cell} - V_{act,cell} - V_{ohm,cell} - V_{conc,cell}. \quad (III.25)$$

On appliquant l'hypothèse (6), la tension de sortie de la pile à combustible constitué de  $N_{\text{cell}}$  cellules élémentaires peut être obtenue :

$$V_{\text{out}} = N_{\text{cell}} V_{\text{cell}} = E - V_{\text{act}} - V_{\text{ohm}} - V_{\text{conc}} \quad (\text{III.26})$$

Avec :

$V_{\text{out}}$  : tension de sortie d'une pile à combustible [V].

$N_{\text{cell}}$  : nombre de cellules élémentaires dans la pile à combustible.

$V_{\text{cell}}$  : tension d'une cellule élémentaire [V].

$E$  : potentiel de chaque cellule [V].

$V_{\text{act}}$  : chute de tension d'activation dans une pile à combustible [V].

$V_{\text{ohm}}$  : chute de tension ohmique globale dans une pile à combustible [V].

$V_{\text{conc}}$  : chute de tension de concentration dans une pile à combustible [V].

### III.2.3.1. Chute de tension d'activation

L'équation de Tafel donnée par la relation (III.27), est utilisée pour calculer la chute de tension d'activation dans une pile à combustible [50]

$$V_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left( \frac{I}{I_0} \right) = T \cdot [a + b \ln(I)] \quad (\text{III.27})$$

Où :

$\alpha$  : coefficient de transfert des électrons.

$z$  : nombre d'électrons participant dans les réactions chimiques.

$I_0$  : courant d'échange cathodique.

$a$  et  $b$  : coefficients de l'équation de Tafel [V/K].

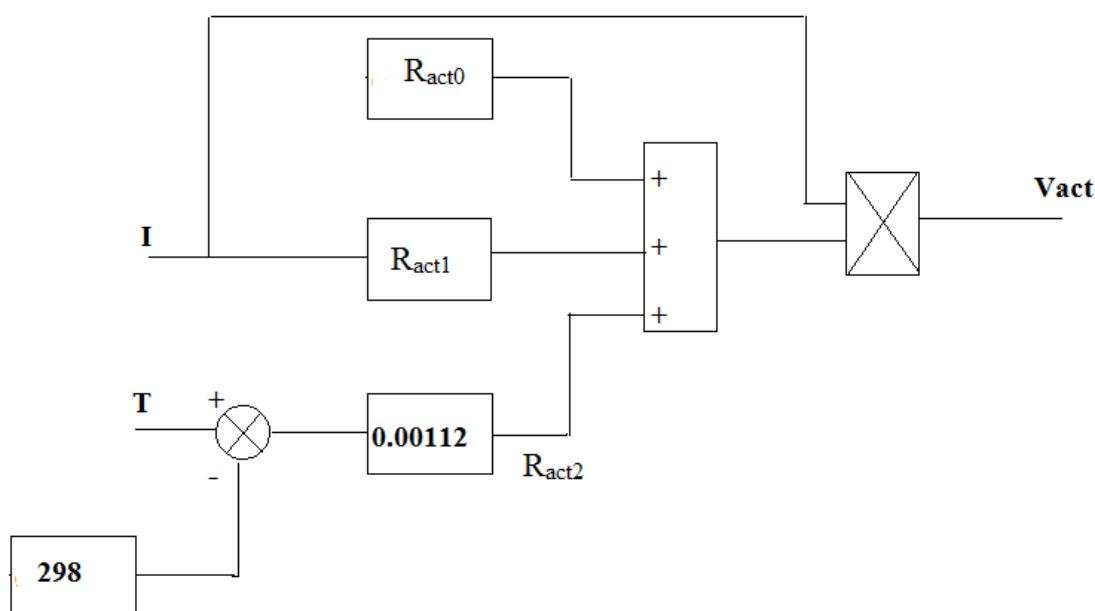
D'autre part, une équation empirique pour  $V_{\text{act}}$  est donnée dans [33], où une constante ( $\eta_0$ ) est ajoutée à l'équation (III.27) comme suit:

$$V_{\text{act}} = \eta_0 + (T - 298) \cdot a + T \cdot b \ln(I) = V_{\text{act1}} + V_{\text{act2}}$$

Cette équation peut s'écrire comme suit :

$$V_{act} = (R_{act0} + R_{act1} + R_{act2}).I \quad (III.28)$$

Le schéma de la figure (III.3) représente le bloc « pertes d'activation » du modèle de simulation :



**Figure III.3 : modèle de simulation des pertes d'activation (équation III.28)**

$V_{act1} = \square_0 + (T - 298)$  est la chute de tension affectée uniquement par la température interne de la pile à combustible, tandis que  $V_{act2}=(T.b.ln(I))$  dépend à la fois du courant et de la température. La résistance équivalente d'activation correspondant à  $V_{act2}$  est définie comme suit:

$$R_{act} = \frac{V_{act2}}{I} = \frac{T \cdot b \ln(I)}{I}. \quad (III.29)$$

### III.2.3.2. Chute de tension ohmique

La résistance ohmique d'une cellule PEM se compose de la résistance de la membrane polymère, la résistance entre la membrane et les électrodes et les résistances des électrodes. La chute de tension ohmique globale peut être donc exprimée comme suit :

$$V_{ohm} = V_{ohm,a} + V_{ohm,membrane} + V_{ohm,c} = IR_{ohm} \quad (III.30)$$

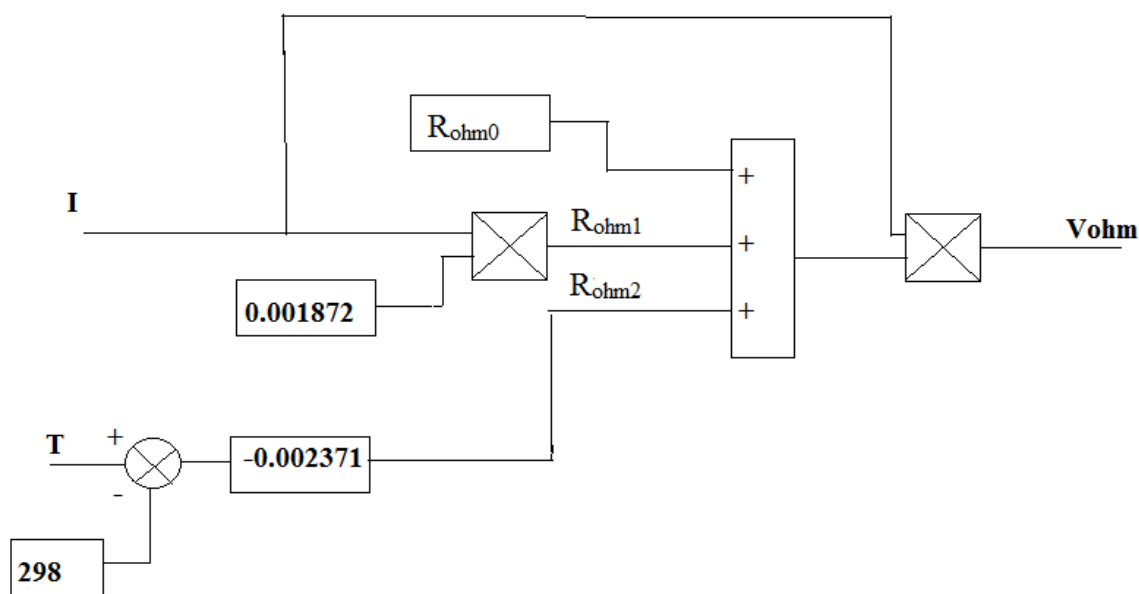
Avec :  $R_{ohm} = R_{ohm0} + R_{ohm1} + R_{ohm2}$

$$R_{ohm0} = 0.2793;$$

$$R_{ohm1} = 0.001872.I;$$

$$R_{ohm2} = -0.0023712 (T-298);$$

Le schéma suivant représente le bloc « chute tension ohmique » du modèle de simulation :



**Figure III.4 : modèle de simulation de la chute de tension ohmique (équation III.30)**

Où  $R_{ohm}$  est aussi une fonction de courant et de température [33]

$$R_{ohm} = R_{ohm0} + k_{RI}I - k_{RT}T \quad (III.31)$$

et  $R_{ohm0}$  est la partie constante de  $R_{ohm}$ .

### III.2.3.3. Concentration de la chute de tension

Pendant le processus des réactions chimiques, les gradients de concentration peuvent être formés en raison de diffusion de masses dans les canaux d'écoulement pour les sites de réaction (surfaces de catalyseur). A fortes densités de courant, le transport lent des réactifs

(produits) aux sites de réaction est la principale raison de la chute de tension de concentration [50]. Tout film d'eau recouvrant les surfaces de catalyseur à l'anode et la cathode peut être un autre contributeur à cette chute de tension [33]. La surtension de concentration dans la pile à combustible est définie par [50]

$$V_{\text{conc}} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{C_S}{C_B} \quad (\text{III.32})$$

Où  $C_S$  est la concentration de surface et  $C_B$  est la concentration en vrac. Selon la première loi de Fick et Faraday [52], l'équation (III.32) peut être réécrite comme suit :

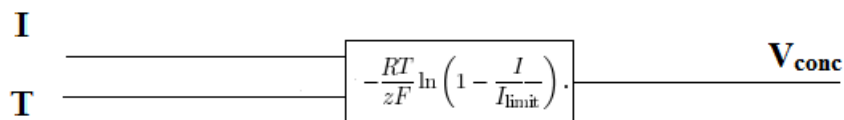
$$V_{\text{conc}} = -\frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{I}{I_{\text{limit}}} \right). \quad (\text{III.33})$$

La résistance équivalente pour la perte de concentration est :

$$R_{\text{conc}} = \frac{V_{\text{conc}}}{I} = -\frac{RT}{zFI} \ln \left( 1 - \frac{I}{I_{\text{limit}}} \right) \quad (\text{III.34})$$

Où :  $I_{\text{limit}}$  est le courant limite [A].

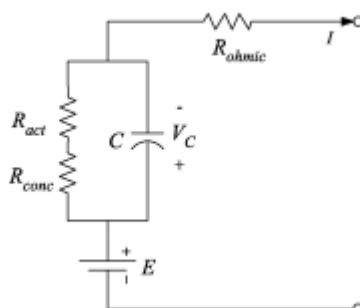
Le schéma suivant représente le bloc « pertes de concentration » du modèle de simulation :



**Figure III.5 : modèle de simulation de pertes de concentration (équation 33)**

#### III.2.3.4. Charge de la couche double effet

Le circuit électrique équivalent de la couche double effet à l'intérieur de la pile à combustible PEM est illustré dans la figure III.6 :



**Figure III.6 : Circuit électrique équivalent de la couche double effet à l'intérieur de la pile à combustible PEM.**

Dans une cellule PEM, les deux électrodes sont séparées par une membrane solide qui ne laisse passer que les ions  $H^+$  de passer, mais bloque le flux d'électrons [49], [50]. Les électrons iront de l'anode à travers la charge externe et sont recueillis à la surface de la cathode, à laquelle les protons de l'hydrogène seront attirés au même temps. Ainsi, deux couches chargées de polarités opposées sont formées à travers la frontière poreuse entre la cathode et la membrane [49], [53]. Les couches connues sous le nom « couches électrochimiques doubles », peuvent stocker l'énergie électrique et se comporter comme un super condensateur. Le circuit équivalent de la pile à combustible examen de cet effet est donné dans la Fig. III.6, où seulement  $R_{act}$  (29) est différente de ce qui est défini dans [49]. Les électrodes d'une cellule PEM sont poreuses, la capacité  $C$  est très grande et peut être de l'ordre de plusieurs Farads [49], [58]  $R_{act}$  et  $R_{conc}$  sont des résistances équivalentes d'activation et de chutes de tension de concentration, qui peuvent être calculées en fonction de (29) et (34). La tension aux bornes de  $C$  est :

$$V_C = \left( I - C \frac{dV_C}{dt} \right) (R_{act} + R_{conc}). \quad (III.35)$$

Où :  $C$  est la capacité des électrodes [Farads].

$V_C$  : tension de la cathode [V].

$R_{act}$  : résistance d'activation [ohm].

$R_{conc}$  : résistance de concentration [ohm].

La double couche est intégrée dans la modélisation à l'aide de  $V_C$  au lieu de  $V_{act2}$  et  $V_{conc}$  pour calculer  $V_{out}$ . La tension de sortie de la pile à combustible s'avère maintenant être :

$$V_{out} = E - V_C - V_{act1} - V_{ohm} \quad (III.36)$$

### III.3. Modèle dynamique construit dans MATLAB / SIMULINK

Un modèle dynamique pour la pile à combustible PEM a été développé sous Matlab / Simulink. La tension de sortie de la pile à combustible qui est fonction de la température et du courant de charge, peut être obtenue à partir du modèle.

Dans cette figure III.7, les grandeurs d'entrée sont la température de la pile à combustible, et le courant. La température  $T$  interne étant déterminée, le courant de charge et la température sont ensuite communiqués aux différents blocs, qui participent dans le calcul de la tension de sortie de la pile à combustible.

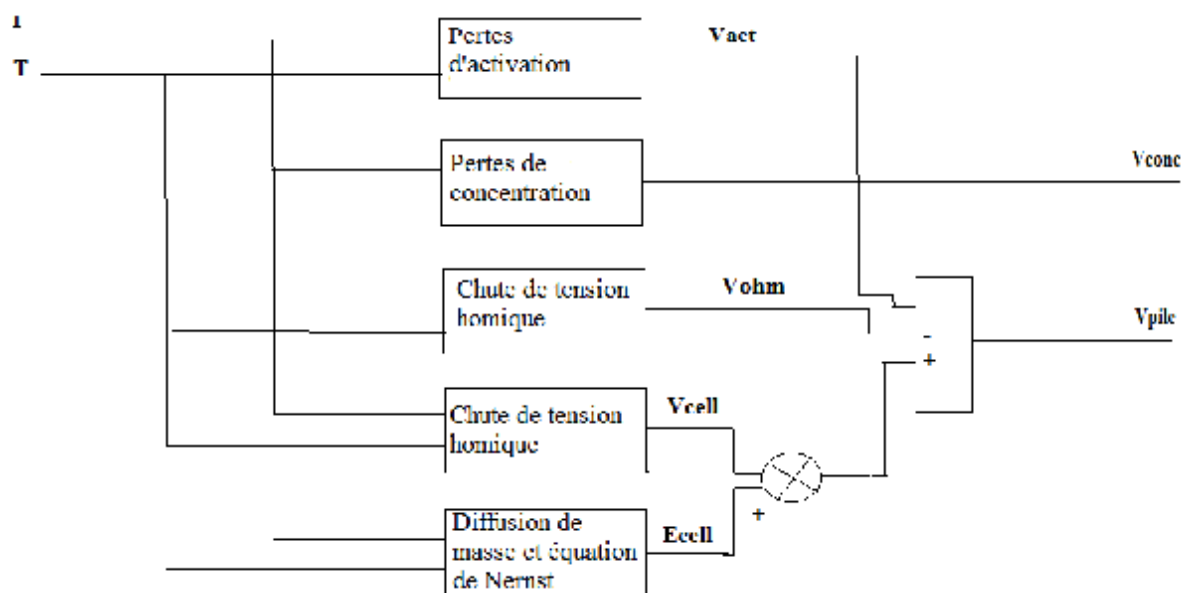


Figure III.7. Schéma de simulation du modèle dynamique d'une pile à combustible

### III.4. Paramètres de simulation de la pile à combustible PEM

Les paramètres électriques de la pile à combustible: PEM qui sont utilisés en simulation sont :

$$E_0 [\text{V}] = 58.9;$$

$$K_E = 0.00085;$$

$$\tau_e [\text{s}] = 80.0 ;$$

$$\lambda_e [\text{m}] = 0.00333 ;$$

$$\phi_0 [\text{V}] = 20.145;$$

$$a = -0.1373;$$

$$C_h = 22000;$$

$$R_T [\text{ohm}] = 0.0347;$$

$$C = 0.1;$$

$$F = 96487;$$

$$R [\text{ohm}] = 8.3143;$$

$$\tau_a [\text{s}] = 0.003;$$

$$\tau_c [\text{s}] = 0.03;$$

$$N_{\text{cell}} = 46;$$

$$I_{\text{limit}} [\text{A}] = 100;$$

$$b = 0.9816;$$

$$E_{0\text{cell0}} [\text{V}] = 27.6468;$$

$$x_{\text{H}_2\text{Ochannel}} [\text{atome/mole}] = 0.1558;$$

$$l_a [\text{m}] = 0.000365;$$

$$x_{\text{N}_2\text{channel}} [\text{atome/mole}] = 0.21;$$

$$l_c [\text{m}] = 0.000365;$$

$$K = 1.9\text{e}37;$$

$$R_c [\text{ohm}] = 10;$$

$$R_m [\text{ohm}] = 0.04;$$

$$R_{\text{act0}} [\text{ohm}] = 258;$$

$$R_{\text{ohm0}} [\text{ohm}] = 0.2793;$$

### III.5. Résultats et interprétations

La pile à combustible PEM comporte 5 zones : les deux canaux d'amenés de combustible et de carburant, les deux électrodes à travers lesquelles les gaz diffusent et enfin la membrane électrolyte. Dans cette étude nous nous intéresserons en premier lieu à établir la caractéristique : courant tension dans la pile considérée isotherme à 90°C et dans son régime de fonctionnement permanent. Pour se faire, nous avons besoin de considérer les suppositions

suivantes : traitement unidimensionnel du modèle dynamique de la pile à combustible, gaz idéal uniformément distribués : l'oxygène et l'hydrogène, pressions constantes des gaz de la pile à combustible, l'oxydant et l'air sont humides en supposant que la pression efficace de la vapeur d'eau à l'anode est de 50 % et celle de cathode de 100 %, les produits des différentes réactions dans la pile à combustible sous 100 °C sont en phase liquide, les propriétés thermodynamiques sont évaluées à la température moyenne de la pile et les variations de cette dernière sont négligées donc supposée constante.

On prend les valeurs des différents paramètres de simulation de la pile telles que définies dans le paragraphe (III.4), la pile est composée de 46 cellules élémentaires.

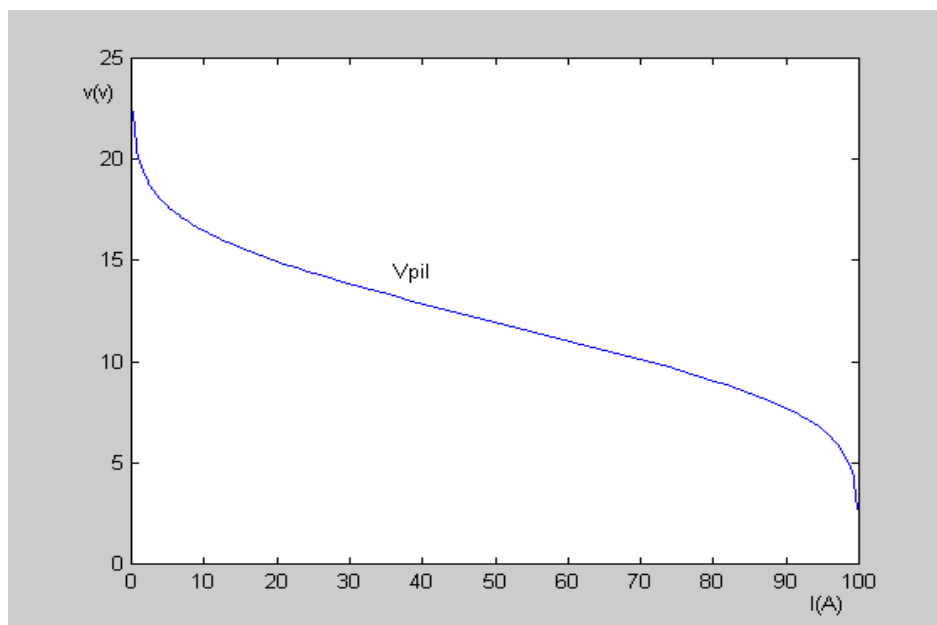
La courbe obtenue correspond à celle que l'on retrouve dans la littérature [50].

#### **\*Caractéristique courant-tension**

On peut remarquer que l'on a une tension plus faible que la valeur théorique (58.9 V) puis une chute de tension rapide à faible valeur de courant, ensuite une zone de décroissance linéaire et enfin une chute rapide de la tension à fort courant.

La chute de tension au début et à la fin de la courbe montrée sur la figure (III.3) due à l'activation et aux pertes de concentration, respectivement.

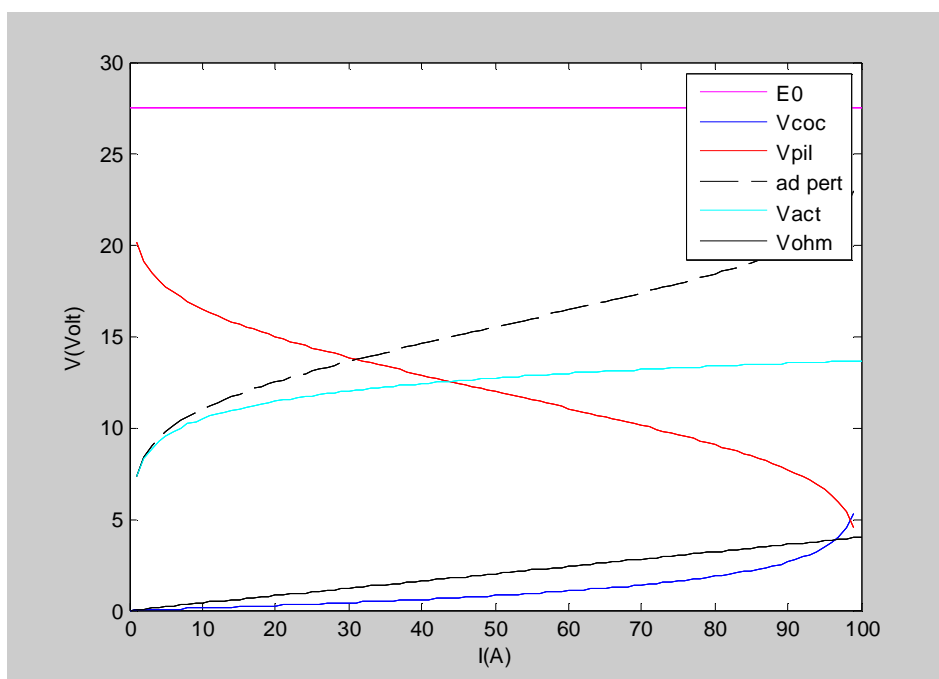
La chute de tension au milieu de la courbe (qui est approximativement linéaire) est due à la perte ohmique dans la pile à combustible.



**Figure III.8. Caractéristique courant-tension**

**\*Les différentes chutes de tension de la pile à combustible (PEM)**

Sur la figure (III.4) on a fait apparaître les différentes chutes de tension. On remarque que tant que l'on ne s'approche pas du courant limite (100 A), la chute de tension la plus importante est celle due aux pertes d'activation.



**Figure III.9 Différentes chutes de tension de la pile**

Où :  $E_0$  : potentiel de référence [V],  $V_{coc}$  : chute de tension de concentration dans la pile à combustible [V],  $V_{pile}$  : tension de la pile à combustible [V].

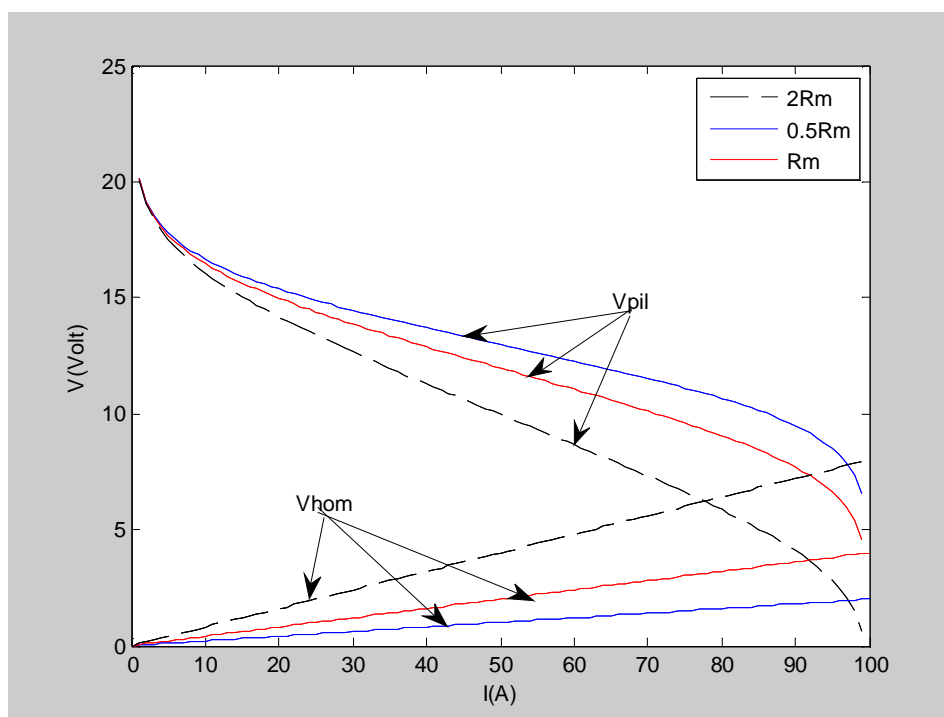
ad pert : les différentes pertes dans la pile à combustible [V],  $V_{act}$  : chute de tension d'activation dans la pile à combustible [V] et  $V_{ohm}$  : chute de tension ohmique dans la pile à combustible [V].

### **\*Influence de la résistance de la membrane sur la chute ohmique et la tension totale de la pile à combustible**

La figure (III.5) montre l'influence d'une variation de la résistance de la membrane sur la pile. La résistance interne de la membrane augmente et ça engendre l'augmentation des pertes ohmiques et la chute de la tension de la pile. Avec l'augmentation de débit combustible, la densité de courant augmente, mais la résistance de la membrane entraîne une diminution de la tension aux bornes des électrodes.

Pour minimiser les pertes de résistance ohmique on doit :

- Ø réduire la résistance de l'électrolyte (réduction de l'épaisseur)
- Ø augmenter la conductivité ionique de l'électrolyte (nature de matériau)



**Figure III.10 Influence de la résistance de la membrane sur la chute ohmique et la tension totale de la pile à combustible**

### III.6. Conclusion

Par notre présente étude, nous avons considéré une source d'énergies nouvelles, renouvelables et propres qui est la pile à combustible. Vue l'importance de l'utilisation d'une PAC, sa caractérisation présente de grandes difficultés. La grande diversité des PAC et le nombre de paramètres qui interviennent font que l'on ne peut donner qu'une représentation empirique du comportement dynamique. Nous avons fourni une modélisation des piles à combustible. Plusieurs modèles sont nécessaires pour simuler le comportement de la PAC. Ce chapitre présente les résultats de la modélisation de la cinétique électrochimique et la production électrique des piles à combustible PEMFC alimentée directement en gaz pur (hydrogène et oxygène. Nous avons maintenu les pressions des gaz dans la pile constante (1.4 Bar) à une température moyenne constante  $T= 90^{\circ}\text{C}$ .

La caractéristique électrique d'une pile à combustible (courant-tension) est déterminée par le nombre de cellules en série, définissant la tension totale et par la taille de la surface active, déterminant le courant délivré.

Les performances intéressantes de ce modèle électrique sont : faible poids, robuste, électrolyte solide, démarrage rapide, large gamme de puissance de 1 W à 10 MW, etc. Il est donc

important de pousser encore plus loin les efforts de recherche/développement autour de cette technologie pour pouvoir la maîtriser et étendre son application.

Enfin, au-delà des objectifs prioritaires évidents, comme la fiabilité et la durée de vie, il peut être difficile de prévoir la façon dont les piles à combustibles seront utilisées à l'avenir : pourra-t-on se passer du couplage de la pile avec des batteries ? Comment gérer le refroidissement d'une PEMFC de traction ? Comment aborder la question des basses températures et du gel ? Et beaucoup d'autres questions... .

# Conclusion générale

Par notre présente étude, nous avons considéré une source d'énergies nouvelles, renouvelables et propres qui est la pile à combustible. Vue l'importance de l'utilisation d'une PAC, sa caractérisation présente de grandes difficultés. La grande diversité des PAC et le nombre de paramètres qui interviennent font que l'on ne peut donner qu'une représentation empirique du comportement dynamique.

Nous avons fourni une modélisation des piles à combustible. Plusieurs modèles sont nécessaires pour simuler le comportement de la PAC. Dans cette étude, nous avons présenté les résultats de la modélisation de la cinétique électrochimique et la production électrique des piles à combustible PEMFC alimentée directement en gaz pur (hydrogène et oxygène, nous nous sommes intéressés en premier lieu à établir la caractéristique : courant tension dans la pile considérée isotherme à 90°C et dans son régime de fonctionnement permanent. Pour ce faire, nous avons besoin de considérer les suppositions suivantes : traitement unidimensionnel du modèle dynamique de la pile à combustible, gaz idéal uniformément distribués : l'oxygène et l'hydrogène, pressions constantes des gaz de la pile à combustible, l'oxydant et l'air sont humides en supposant que la pression efficace de la vapeur d'eau à l'anode est de 50 % et celle de cathode de 100 %, les produits des différentes réactions dans la pile à combustible sous 100 °C sont en phase liquide, les propriétés thermodynamiques sont évaluées à la température moyenne de la pile et les variations de cette dernière sont négligées donc supposées constantes.

La caractéristique électrique d'une pile à combustible (courant-tension) est déterminée par le nombre de cellules en série, définissant la tension totale et par la taille de la surface active, déterminant le courant délivré.

Les performances intéressantes de ce modèle électrique sont : faible poids, robuste, électrolyte solide, démarrage rapide, large gamme de puissance de 1 W à 10 MW, etc. Il est donc important de pousser encore plus loin les efforts de recherche/développement autour de cette technologie pour pouvoir la maîtriser et étendre son application.

Enfin, au-delà des objectifs prioritaires évidents, comme la fiabilité et la durée de vie, il peut être difficile de prévoir la façon dont les piles à combustibles seront utilisées à l'avenir: pourra-t-on se passer du couplage de la pile avec des batteries ? Comment gérer le refroidissement d'une PEMFC de traction ? Comment aborder la question des basses températures et du gel ? Et beaucoup d'autres questions... .

# BIBLIOGRAPHIE

## Bibliographie

- [1] F. Z. ZERHOUNI; M. T. BENMASSAOUD; A. BOUDGHENE, Approche dans la modélisation et dans la caractérisation d'une pile à combustible. Université des sciences et de la technologie d'Oran, 2007.
- [2] M. Boudellal, la pile à combustible : Structure, fonctionnement et applications. Edition Dunod, Paris, 2007.
- [3] G. LEFEVRE, Conception de convertisseurs statiques pour l'utilisation de la pile à combustible. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 2004.
- [4] F. BARBIR, PEM Fuel Cells. Theory and practice. Academic Press, 2005.
- [5] J. LACHAIZE, Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à Pile à Combustible (PAC) destinés à la traction. Thèse de doctorat, l'Institut national POLYTECHNIQUE de Toulouse, 2004.
- [6] F. DUBAS, Conception d'un moteur rapide à aimants permanents pour l'entraînement de compresseurs de piles à combustible. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2006.
- [7] G. Fontès, Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse , 2005.
- [8] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, et S. Gottestfeld. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, J Electrochemical. Soc. Vol 138 No 8. August 1991.
- [9] N. ROMANI, Modélisation et Commande du Système d'Alimentation en Air pour le Module de Puissance d'un Véhicule à Pile à Combustible avec Reformeur Embarqué. Thèse de doctorat, Université Paris Sud-11, Faculté des sciences d'Orsay, 2007.
- [10] J. C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge and T.J. Harris, Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell I, Mechanistic Model Development, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 142, N°8, 1995.
- [11] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge and A. Rodrigues, Parametric Modeling of the Performance of a 5 kW Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Stack, Journal of Power Sources, Vol. 49, pp. 349 - 356, 1994.

- [12] J.C. Amphlett, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge and A. Rodrigues, A Model Predicting Transient Responses of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 61, pp. 183 - 188, 1996.
- [13] R.F. Mann, J.C. Amphlett, M.A.I. Hooper, H.M. Jensen, B.A. Peppley and P.R. Roberge, Development and Application of a Generalised Steady-State Electrochemical Model for a PEM Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 86, pp. 173 - 180, 2000.
- [14] M.W Fowler, R.F. Mann, J.C Amphlett, B.A. Peppley and P.R. Roberge, 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, 2002.
- [15] J.M. Corrêa, F.A. Farret and L.N. Canna, An Analysis of the Dynamic Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using an Electromechanical Model, in *Proc. IEEE IECO N'01*, pp. 141 – 146, 2001.
- [16] C.N. Maxoulis, D.N. Tsinoglou, G.C. Koltsakis, Modeling of Automotive Fuel Cell Operation in Driving Cycles, *Energy Conversion and Management*, Vol. 45, pp. 559 – 573, 2004.
- [17] J.M. Corrêa, F.A. Farret, M. Godoy Simes and V.A. Popov, Sensitivity Analysis of the Modeling Parameters Used in Simulation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE)*, Accepted for Publication- 2004.
- [18] J.M. Corrêa, F.A. Farret, J.R. Gomes and M. Godoy Simes, Simulation of Fuel-Cell Stacks Using a Computer - Controlled Power Rectifier with the Purposes of Actual High Power Injection Applications, *IEE Transactions on Industry Applications*, Vol. 39, N°4, July/August 2003.
- [19] D. Chu and R. Jiang, 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, pp. 128 - 133, 1999.
- [20] M. Yamaguchi et al., Analysis of Control Characteristics Using Fuel Cell Plant Simulator, *IEEE Transactions on Industry Electron.*, Vol. 37, pp. 378 - 386, October 1990.
- [21] J. Paddules, G.W. Ault and J.R. Donald, An Approach to Dynamic Modeling of Fuel Cell Characteristics for Distributed Generation Operation, in *Proc. IEEE – PES, Winter Meeting*, Vol. 1, pp. 134 – 138, 2000.
- [22] F. Amrouche, Caractérisation Expérimentale d'un Assemblage -Stacks- de Piles à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons, *Mémoire de PFE, USTHB*, Novembre 2004.

- [23] H. Wendt et G. Kreysa, Génie Electrochimique : Principes et Procédés, Ed. Dunod, p.372, Paris, 2001.
- [24] O. Morisot, Evaluation et Analyse Technico-économique des Systèmes Piles à Combustible - Hiérarchisation des Verrous sur la Voie des Applications Stationnaires, Rapport final de l'étude EASYPAC, Août 2001.
- [25] T. Okada and G. Xie, Simulation for Water Management in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells, MEEG, Electrochemical Acta., Vol. 43, N°14-15, pp. 2141 -2155, 1998.
- [26] G. Maggio, V. Recupere and L. Pino, Modelling Polymer Electrolyte Fuel Cells - An Innovative Approach, Journal of Power Sources, Vol. 101, pp. 275 – 286, 2001.
- [27] D. Yu and S. Yuvarajan, Electronic Circuit Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Journal of Power Sources, Vol. 142, Issue: 1-2, pp. 238 – 242, March 24, 2005.
- [28] Y. Wang and C.Y. Wang, Transient Analysis of Polymer Electrolyte Fuel Cells, Electrochemical Acta, Vol. 50, pp. 1307 – 1315, 2005
- [29] A.R. Maher and S. Al-Baghdadi, Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance Based on Semi-Empirical Equations, Renewable Energy, Vol. 30, pp. 1587 -1599, 2005.
- [30] P.R. Pathapati, J. Tang, A New Dynamic Model for Predicting Transient Phenomena in a PEM Fuel Cell System, Renewable Energy, Vol. 30, Issue 1, January 2005.
- [31] National Energy Technology Laboratory, Fuel Cell Handbook, 6th Ed, pp. 2 – 9, 2002.
- [32] T. Mennola, Design and Experimental Characterization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Thesis of Licentiate of Technology, Department of Engineering, Physics and Mathematics, Helsinki University of Technology, 2000.
- [33] C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, and P. R. Roberge, Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell, I. Mechanistic model development, J. Electrochemical. Soc., vol. 142, no. 1, pp. 1–8, Jan. 1995.

- [34] Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell, II. Empirical model development, *J. Electrochemical. Soc.*, vol. 142, no. 1, pp. 9–15, Jan. 1995.
- [35] R. Cownden, M. Nahon, and M. A. Rosen, Modeling and analysis of a solid polymer fuel cell system for transportation applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 6, pp. 615–623, Jun. 2001.
- [36] C. E. Chamberlin, Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation, *J. Electrochemical. Soc.*, vol. 142, no. 8, pp. 2670–2674, Aug. 1995.
- [37] A. Rowe and X. Li, Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, vol. 102, no. 1–2, pp. 82–96, Dec. 2001.
- [38] D. Bevers and M. Wöhr, Simulation of a polymer electrolyte fuel cell electrode, *J. Appl. Electrochemical.*, vol. 27, no. 11, pp. 1254–1264, Nov. 1997.
- [39] G. Maggio, V. Recupero, and L. Pino, Modeling polymer electrolyte fuel cells: an innovative approach, *J. Power Sources*, vol. 101, no. 2, pp. 275–286, Oct. 2001.
- [40] J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, and A. Rodrigues, A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, vol. 61, no. 1–2, pp. 183–188, Jul./Aug. 1996.
- [41] J. Hamelin, K. Agbossou, A. Laperrière, F. Laurencelle, and T. K. Bose, Dynamic behavior of a PEM fuel cell stack for stationary applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 6, pp. 625–629, Jun. 2001.
- [42] M. Wöhr, K. Bolwin, W. Schnurnberger, M. Fischer, W. Neubrand, and G. Eigenberger, Dynamic modeling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 3, pp. 213–218, Mar. 1998.
- [43] H. P. L. H. Van Bussel, F. G. H. Koene, and R. K. A. M. Mallant, Dynamic model of solid polymer fuel cell water management, *J. Power Sources*, vol. 71, no. 1–2, pp. 218–222, Mar. 1998.
- [44] M. Wang and M. H. Nehrir, Fuel cell modeling and fuzzy logic-based voltage control, *Int. J. Renewable Energy Eng.*, vol. 3, no. 2, August 2001.
- [45] M. D. Lukas, K. Y. Lee, and H. Ghezal-Ayagh, Performance implications of rapid load changes in carbonate fuel cell systems, in *Proc. IEEE Power Eng. Soc. Winter Meeting*, vol. 3, 2001, pp. 979–984.
- [46] R. Lasseter, Dynamic models for micro-turbines and fuel cells, in *Proc. IEEE Power Eng. Soc. Summer Meeting*, vol. 2, 2001, pp. 761–766.

- [47] P. Srinivasan, A. Feliachi, and J. E. Sneckenberger, Proton exchange membrane fuel cell dynamic model for distributed generation control purposes, in Proc. 34th North American Power Symp., Tempe, AZ, Oct. 2002, pp. 393–398.
- [48] P. Famouri and R. S. Gemmen, Electrochemical circuit model of a PEM fuel cell, in Proc. IEEE Power Eng. Soc. Summer Meeting, Toronto, ON, Canada, Jul. 2003.
- [49] J. Larminie and A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained. New York: Wiley, 2001.
- [50] Fuel Cell Handbook (Fifth Edition), EG and G. Services, Parsons Inc, DEO of Fossil Energy, National Technology Lab, Oct. 2000.
- [51] J. A. Smith, M. H. Nehrir, V. Gerez, and S. R. Shaw, A broad look at the workings, types and applications of fuel cells, in Proc. IEEE Power Eng. Soc. Summer Meeting, vol. 1, Chicago, IL, Jul. 2002, pp. 70–75.
- [52] G. Kortum, Treatise on Electrochemistry (2nd Edition). New York: El-sevier, 1965.
- [53] A. Schneuwly, M. Bärtschi, V. Hermann, G. Sartorelli, R. Gallay, and R. Koetz, BOOSTCAP double-layer capacitors for peak power automotive applications, in Proc. 2nd Int. Advanced Automotive Battery Conf., Las Vegas, NV, Feb. 2002.
- [54] G. N. Hatsopoulos and J. H. Keenan, Principles of General Thermodynamics. New York: Wiley, 1965.
- [55] T. G. Burke and D. A. Schiller, Using PSPICE for electrical heat analysis, IEEE Potentials, vol. 22, no. 2, pp. 35–38, Apr./May 2003.
- [56] P.Spice, Includes P.Spice A/D, P.Spice A/D Basics, and P.Spice, Reference Guide, Cadence Design Systems, Inc..
- [57] SR-12 Modular PEM Generator TM Operator’s Manual, Avista Labs, Spokane, WA, Jul. 2000.
- [58] M. T. Iqbal, Simulation of a small wind fuel cell hybrid energy system, Renew. Energy, vol. 28, no. 4, pp. 511–522, Apr. 2003.