HAL
open science

Modélisation dynamique du "coeur" de pile à combustible de type PEM

Dinh An Nguyen

▶ **To cite this version:**

Dinh An Nguyen. Modélisation dynamique du "coeur" de pile à combustible de type PEM. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010. Français. NNT : 2010INPL035N . tel-01748865

HAL Id: tel-01748865

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748865

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ECOLE DOCTORALE "Informatique, Automatique, Electronique-Electrotechnique, Mathématiques"
Département de Formation Doctorale "Electronique/Electrotechnique"

N° attribué par la bibliothèque
|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

En vue d'obtention du titre de

DOCTORAT DE L'INPL

Spécialité : Génie Electrique

par

Dinh An NGUYEN

Ingénieur de l'Institut Polytechnique de Hanoi

MODELISATION DYNAMIQUE DU « COEUR » DE PILE A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM

Date de soutenance : 09 juillet 2010

Membres du Jury

Rapporteurs	:	Stéphan ASTIER
		Daniel HISSEL
Examinateurs	:	Frédéric BOUILLAULT
		Philippe DESPREZ
		Melika HINAJE
		Stéphane RAËL

Thèse préparée au sein du Groupe de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nancy
Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Groupe de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nancy (GREEN) sous la direction du Professeur Stéphane Raël et de la Maître de Conférences Melika Hinaje.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux Professeurs Bernard Davat, Abderrezak Rezzoug, et Shahrokh Saadate pour leur accueil au sein du laboratoire GREEN.

Mes respectueux remerciements s'adressent à mon directeur de thèse, M. Stéphane Raël pour avoir accepté de diriger cette thèse et dont les conseils précieux m'ont été indispensable sur le plan scientifique. Je tiens également à le remercier pour la confiance et la sympathie qu'il m'a témoignées au cours de ces trois années de thèse.

Je remercie chaleureusement Mme. Melika Hinaje d'avoir co-encadré cette thèse, pour les moyens qu'elle a mis à ma disposition pour effectuer ce travail, la confiance, l'enthousiasme, et les conseils avisés qu'elle m'a apportés.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Messieurs les Professeurs Frédéric Bouillault, Daniel Hissel, Stéphan Astier, et le Docteur Philippe Desprez qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse et de participer au jury.

Ce travail a été réalisé grâce à la compétence et la sympathie du Professeur Denis Netter et du Maître de Conférences Julien Fontchastagner. Je tiens à les remercier pour leurs contributions et leurs aides à résoudre les problèmes techniques autour des simulations.

Je voudrais aussi remercier les docteurs, les futurs docteurs qui m'ont aidé au cours des trois ans de thèse, et l'ensemble du personnel du Laboratoire pour sa gentillesse et la gaieté de l'ambiance.

Finalement j'adresse un grand merci à toute ma famille, et mes parents ainsi ma fiancée en particulier, pour leur soutient et leurs encouragements tout au long de mon cursus.

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 11
1.1 LES PILES A COMBUSTIBLE 11
1.1.1. Pile à électrolyte alcalin 14
1.1.2. Piles à méthanol direct 15
1.1.3. Piles à combustible à acide phosphorique 15
1.1.4. Les piles à combustible à carbonate fondu 16
1.1.5. Les piles à combustible à oxyde solide 17
1.2 THERMODYNAMIQUE ET TENSION A VIDE 18
1.2.1 Énergie et tension à vide 18
1.2.2 Rendements 19
1.3 PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM 22
1.3.1 Principe de fonctionnement 22
1.3.2 Description générale d'une cellule individuelle 23
1.3.3 Membrane 24
1.3.4 Electrodes 25
1.3.5 Plaques bipolaires 26
1.3.6 Auxiliaires 26
1.4 MODELES DE PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM 27
1.4.1 Modèle de piles à combustible 27
1.4.2 Modèle étudié dans le travail 28
CHAPITRE 2 MODELE MATHEMATIQUE 30
2.1 ÉQUATIONS GENERALES DU MODELE 32
2.1.1 Couches de diffusion (GDL) 32
2.1.1.1 Diffusion des gaz 32
2.1.1.2 Transport de charges 33
2.1.1.3 Conditions aux limites 34
2.1.1.4 Lois paramétriques 40
2.1.2 Membrane 42
2.1.2.1 Transport d'eau 42
2.1.2.2 Transport de charges 42
2.1.2.3 Conditions aux limites 43
2.1.2.4 Lois paramétriques 44
2.1.3 Couches de réaction (CL) 46
2.1.3.1 Modèle à faible courant (Butler-Volmer) 46
2.1.3.2 Modèle d'agglomérat à fort courant 47
2.1.4 Synthèse 48
2.1.4.1 Résumé des équations 48
2.1.4.2 Conditions aux limites 50
2.1.4.3 Géométrie et paramètres du modèle 53
2.1.4.4 Variables intégrales 55
2.2 MISE EN ŒUVRE DU MODELE 56
2.2.1 Outil de simulation 56
2.2.2 Vérifications élémentaires 57
2.2.2.1 Densité de flux massique ou vitesse 57
2.2.2.2 Faible courant ou fort courant 60
2.2.3 Réglages 62
2.2.4 Comparaison avec le modèle 1D analytique 63
2.2.4.1 Équations de transport et conditions aux limites 63
2.2.4.2 Solution statique 64

2.2.4.3 Comparaison 1D analytique 68
2.2.5 Validation expérimentale 71
2.2.5.1 Banc expérimental 71
2.2.5.2 Régime statique 74
2.2.5.3 Régime dynamique 75
2.2.5.4 Couplage direct d'une pile et d'une capacité 80
2.3 CONCLUSION 81

CHAPITRE 3 RESULTATS DE SIMULATION 83

3.1 RESULTATS EN STATIQUE 83
3.1.1 Influences des conditions opératoires 83
3.1.1.1 Température de pile 83
3.1.1.2 Stoechiométrie 88
3.1.1.3 Humidité relative des gaz entrants 89
3.1.1.4 Porosité des couches de diffusion 92
3.1.1.5 Densité de courant d'échange 96
3.1.1.6 Conclusion 97
3.1.2 Différentes études sur le transport d'eau dans la membrane 97
3.2 RESULTATS EN DYNAMIQUE 100
3.2.1 Utilisation du modèle dynamique pour la spectroscopie 100
3.2.2 Réponse dynamique à des échelons 106
3.2.2.1 Echelon de courant 106
3.2.2.2 Echelon de la stoechiométrie de cathode 108
3.2.2.3 Défaut dans les GDLs – échelon de porosité 109
3.2.2.4 Sens de circulation des flux dans les électrodes 112
3.2.2.5 Variation de HR 115
3.2.2.6 Variation des densités de courant d'échange 116
3.2.2.7 Couplage avec une capacité 118
3.3 CONCLUSION 119

REFERENCES 123

LIST DES FIGURES

Figure 1.1 : Pile PAFC de 200 kWe et 200 kWth exploitée par EDF pour l'alimentation d'un groupe de HLM à Chelles (Seine-et-Marne). Source : http ://www.alphea.com/upload/c1331_convertis_energie.pdf..... 12
Figure 1.2 : Le Kangoo be bop Z.E., prototype 100% électrique dévoilé par Renault lors de l'Assemblée Générale des actionnaires à Paris le 6 mai 2009. Ce véhicule possède une technologie très proche de celle des futurs véhicules de série actuellement en développement dont la «commercialisation massive » est prévue en 2011 par le constructeur. Source : http ://www.radiobfm.com/edito/home/31791/vehicules-electriques-le-match-renault-peugeot-/ 13
Figure 1.3 : Système pile à combustible de type PEM intégré dans un ordinateur portable. Source : http ://www.fuelcell.no/applications_portable_eng.htm 14
Figure 1.4 : AFC PC3A-2 pour le programme Apollo de la NASA [5]..... 14
Figure 1.5 : Exemple de MCFC - stack du système de cogénération MTU "Hot Module" [8] 16
Figure 1.6 : Conception d'une pile 300 kW classe MW combinée avec une turbine à gaz réalisée par Siemens Westinghouse. La pile de type SOFC est montrée au milieu de la figure. La turbine à gaz, le compresseur, l'alternateur sont derrière la pile [6]..... 17
Figure 1.7 : Les entrées et sorties de la pile à combustible 18
Figure 1.8 : Comparaison des rendements (T_2 = 50°C, l'eau est en liquide) [7]..... 21
Figure 1.9 : Fonctionnement de principe d'une cellule de la pile à combustible 22
Figure 1.10 : Pile à combustible constituée de 3 cellules, [9] 23
Figure 1.11 : Description d'une cellule typique [10] 23
Figure 1.12 : Formule chimique et structure d'une membrane du type Nafion [6]..... 24
Figure 1.13 : Zone de triple contact [10]..... 25
Figure 1.14 : Plaques bipolaires de la pile PEM [15]..... 26
Figure 2.1 : Schéma tridimensionnel d'une PEMFC et ses composants 30
Figure 2.2 : Diagramme schématique de l'AME étudié..... 31
Figure 2.3 : Définition de la géométrie 2D. Domaines (Ω) et frontières ($\partial\Omega$) 31
Figure 2.4 : Résumé des conditions aux limites du modèle 2D 54
Figure 2.5 : Un élément triangulaire quadratique de type Lagrange 57
Figure 2.6 : Conditions aux limites du transport d'air sec dans la cathode. 58
Figure 2.7 : Fraction molaire d'oxygène et d'azote 59
Figure 2.8 : Fraction molaire d'oxygène et d'azote 60
Figure 2.9. Caractéristiques statiques V(I) obtenues à partir du modèle d'agglomérat..... 62
Figure 2.10 : Maillage utilisé du modèle 2D..... 62
Figure 2.11 : Schéma 1D de la monocellule de PEMFC [10] 63
Figure 2.12 : Procédure itérative de calcul..... 67
Figure 2.13 : Caractéristiques statiques à T = 60°C. 69
Figure 2.14 Bilan des fractions molaires d'oxygène et d'hydrogène à I_{pile} = 10 A. 70
Figure 2.15 Densité de courant dans les électrodes à I_{pile} = 10 A. 70
Figure 2.16 : Banc de test monocellule du GREEN..... 72
Figure 2.17 : Interface de pilotage de la pile à combustible (dSPACE)..... 73
Figure 2.18 : Polarisation statique à I_{ref} = 40 A, ζ_a = 1 et ζ_c = 2. 75
Figure 2.19 : Polarisation statique à I_{ref} = 40 A, ζ_a = 1 et ζ_c = 1. 75
Figure 2.20 : Réponses dynamiques en tension à un échelon 0A/30A. I_{ref} = 40A, ζ_a = 1 et ζ_c = 1. 76
Figure 2.21 : Réponses dynamiques en tension à un échelon 0A/30A. I_{ref} = 40A, ζ_a = 1 et ζ_c = 2. 77
Figure 2.22 : Réponses expérimentales en tension à un échelon 0A/30A (I_{ref} = 40A). 78
Figure 2.23 : Réponses dynamiques en tension à un échelon 5A/30A. I_{ref} = 40A, ζ_a = 1 et ζ_c = 2..... 79
Figure 2.24 : Réponse expérimentale de la monocellule du GREEN à un échelon 10A/20A..... 79
Figure 2.25 : Réponses dynamiques en tension à un échelon 10A/20A..... 80
Figure 2.26 : Couplage direct pile-condensateur. Courant mesuré (courbe bleue) et profil de courant (courbe rouge) utilisé dans la simulation. I_{ref} = 40A, ζ_a = 1 et ζ_c = 1..... 81
Figure 2.27 : Réponse de tension mesurée (bleue) et de simulation (rouge)..... 81
Figure 3.1 : Caractéristiques statiques à différentes températures de pile..... 84
Figure 3.2 : Résistance de membrane à différentes températures de pile..... 84
Figure 3.3 : Teneur en eau à l'interface membrane/cathode à différentes températures de pile. 85
Figure 3.4 : Teneur en eau à l'interface anode/membrane à différentes températures de pile. 85
Figure 3.5 : Caractéristiques statiques à différentes températures de pile..... 86
Figure 3.6 : Résistance de membrane à différentes températures de pile..... 86
Figure 3.7 : Teneur en eau à l'interface membrane/cathode à différentes températures de pile. 87
Figure 3.8 : Teneur en eau à l'interface anode/membrane à différentes températures de pile. 87

Figure 3.9 : Caractéristiques statiques pour différentes stoechiométries. 88
Figure 3.10 : Résistance de membrane pour différentes stoechiométries. 89
Figure 3.11 : Caractéristiques statiques pour différentes humidifications anodiques. 90
Figure 3.12 : Teneur moyenne en eau dans la membrane pour différentes humidifications anodiques. 90
Figure 3.13 : Résistance de membrane pour différentes humidifications anodiques. 90
Figure 3.14 : Caractéristiques statiques pour différentes humidifications cathodiques. 91
Figure 3.15 : Teneur moyenne en eau dans la membrane pour différentes humidifications cathodiques. 91
Figure 3.16 : Résistance de membrane pour différentes humidifications cathodiques. 92
Figure 3.17 : Caractéristiques statiques pour différentes porosités de GDL. 93
Figure 3.18 : Résistance de membrane pour différentes porosités de GDL. 93
Figure 3.19 : Surtension moyenne d'anode pour différentes porosités de GDL. 94
Figure 3.20 : Fraction molaire d'hydrogène à l'interface anode/membrane pour différentes porosités de GDL. 94
Figure 3.21 : Surtension moyenne de cathode pour différentes porosités de GDL. 95
Figure 3.22 : Fraction molaire d'oxygène à l'interface membnrane/cathode pour différentes porosités de GDL.95
Figure 3.23 : Fraction molaire d'oxygène à l'interface membrane/cathode pour différentes porosités de GDL. 96
Figure 3.24 : Caractéristiques statiques pour différentes densités de courant d'échange. A gauche : j_c^0 =20A.m^{-2}, à droite : j_a^0 =5000A.m^{-2}. I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}. 97
Figure 3.25 : Résistance de membrane pour différentes densités de courant d'échange. A gauche : j_c^0 =20A.m^{-2}, à droite : j_a^0 =5000A.m^{-2}. I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}. .. 97
Figure 3.26 : Teneur moyenne en eau dans la membrane pour différents coefficients de diffusion. 98
Figure 3.27 : Résistance de membrane pour différents coefficients de diffusion..... 98
Figure 3.28 : Teneur moyenne en eau dans la membrane pour différents coefficients électro-osmotiques. 99
Figure 3.29 : Résistance de membrane pour différents coefficients électro-osmotiques. 99
Figure 3.30 : Répartition des chutes de tension dans une pile à combustible à 80°C [70]. 100
Figure 3.31 : Principe de mesure d'impédance par spectroscopie. 101
Figure 3.32 : Spectroscopie d'impédance d'une monocellule de pile à combustible. 102
Figure 3.33 : Modèle électrique d'une cellule de pile PEM. 102
Figure 3.34 : Polarisation statique simulée de la monocellule de pile à combustible. 103
Figure 3.35 : Simulation de la réponse en tension à une perturbation sinusoïdale de courant. 104
Figure 3.36. Comparaison entre résistance dynamique de polarisation et tangente de la courbe statique. 105
Figure 3.37. Comparaison entre deux modes de calcul de Rp (I). 105
Figure 3.38 : Comparaison entre les surtensions de polarisation. 106
Figure 3.39 : Échelon de courant 5A-30A appliqué à la pile. 107
Figure 3.40 : Réponse en tension de la pile à combustible. 107
Figure 3.41 : Evolution de la résistance de membrane. 107
Figure 3.42 : Échelon de la stoechiométrie de cathode. 108
Figure 3.43. Réponse en tension 109
Figure 3.44. Résistance ohmique de la membrane. 109
Figure 3.45. Défaut dans les GDLs représenté par un échelon de 0,6 à 0,015 110
Figure 3.46. Réponse de la tension et de la résistance ohmique 110
Figure 3.47. Bilan de fractions molaires et de teneur en eau aux interfaces membrane/électrode 111
Figure 3.48 : Comparaison des sens de circulation des gaz. Membrane d'épaisseur 15µm. 112
Figure 3.49. Fractions molaires d'hydrogène et d'oxygène. Teneur en eau dans la membrane à l'instant t = 10s. 113
Figure 3.50. Fractions molaires d'eau dans les GDLs à l'instant t = 10s. 113
Figure 3.51 : Comparaison des sens de circulation des gaz. Membrane d'épaisseur 125µm. 114
Figure 3.52. Echelon de HR_a. Réponse de la tension et de la résistance de membrane. 115
Figure 3.53. Echelon de HR_c. Réponse de la tension et de la résistance de membrane. 116
Figure 3.54. Réponses à un échelon de courant pour différentes densités de courant d'échange anodiques. 117
Figure 3.55. Réponses à un échelon de courant pour différentes densités de courant d'échange cathodiques. . 117
Figure 3.56 : Courant mesuré (courbe bleue) et profil de courant (courbe rouge) utilisé dans la simulation. ... 118
Figure 3.57. Densité de courant des électrodes à différents instants 119

LIST DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Différents types de piles à combustible. 11
Tableau 1.2 : Energie libre de Gibbs de formation de l'eau 19
Tableau 1.3 : Rendement en fonction de la température et de la forme de l'eau produite 20
Tableau 2.1 : Diffusivité binaire à 1 atm [37] 41
Tableau 2.2 : Équations utilisées dans le modèle 49
Tableau 2.3 : Géométries et paramètres de fonctionnement 53
Tableau 2.4 : Paramètres utilisés dans la simulation 2D sous différentes conditions 55
Tableau 2.5 : Paramètres utilisés dans la comparaison de deux modèles. 61
Tableau 2.6 : Coefficients utilisés pour la comparaison des modèles 1D et 2D. 68
Tableau 2.7 : Paramètres de fonctionnement de la monocellule du GREEN. 73
Tableau 2.8 Coefficients utilisés pour la validation du modèle 2D. 74

Nomenclature

A	Surface [m^2]
a	Activité d'eau [-]
c	Concentration [$mol.m^{-3}$]
C	Capacité [F]
d	Débit de gaz [$m.s^{-1}$]
D	Coefficient de diffusion [$m^2.s^{-1}$]
E^{eq}	Potentiel équilibre [V]
EW	Masse équivalente de la membrane [$g.mol^{-1}$]
F	Constant de Faraday
f	Fréquence [Hz]
G	Enthalpie libre de Gibbs [$J.mol^{-1}$]
I	Courant [A]
J	Densité de courant [$A.m^{-2}$]
j^0	Densité de courant d'échange [$A.m^{-2}$]
K	Perméabilité [m^2] Constant d'Henry [$Pa.m^3.mol^{-1}$]
$\dot{m}$	Densité de flux massique [$kg.s^{-1}.m^{-2}$]
L	Épaisseur [m]
M	Masse molaire [$kg.mol^{-1}$]
N	Densité de flux molaire [$mol.s^{-1}.m^{-2}$]
n	Nombre de charges [-] Vecteur normal unitaire [-]
n_d	Coefficient électroosmotique [-]
p	Pression [Pa]
	Constant de gaz, 8.314 [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]
R	Rayon de l'agglomérat [m] Résistance ohmique [Ω]
	Constante de Faraday [$A.s.mol^{-1}$]
S	Entropie [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]
HR	Humidité relative [-]
T	Température [K]
t	Temps [s]
u	Vitesse [$m.s^{-1}$]
ut	Coefficient d'utilisation [%]
V_{pile}	Tension de pile [V]
w	Fraction massique [-]
x	Fraction molaire [-] Abscisse dans le modèle 2D [m]
y	Abscisse dans le modèle 2D [m]
z	Abscisse dans le modèle 1D et 2D [m]
Z	Impédance [Ω]

Lettres grecques

α	Coefficient de transfert de charge [-]
γ	Coefficient de transfert de masse [$m.s^{-1}$]
ε	Porosité [-]
η	Surtension [V]
λ	Teneur en eau [-]
μ	Viscosité [$kg.m^{-1}.s^{-1}$]
ξ	Stoechiométrie [-]
ρ	Densité massique [$kg.m^{-3}$]
σ	Conductivité [$S.m^{-1}$]
φ	Potentiel [V] Déphasage [rad]
Ω	Domaine
ω	Pulsation [$rad.s^{-1}$]

Exposants et indices

a	anode
agg	agglomérat
c	cathode
CL	couche de réaction
dc	courant continu
dl	double couche
eff	valeur effective
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
GDL	couche de diffusion
in	entrée
i, j	espèce
m	membrane
o	condition standard
out	sortie
p	polarisation
ref	condition de référence
s	phase électronique
sat	valeur saturée

Introduction

En 1839, William Robert Grove inventa la première pile à combustible. À partir de l'utilisation de l'électricité pour séparer l'eau en hydrogène et oxygène, d'après lui, il était possible d'inverser ce procédé et de produire de l'électricité en faisant réagir de l'oxygène avec de l'hydrogène. Par rapport aux dispositifs de stockage d'énergie (batteries, super capacités, etc.), les piles à combustible ne fonctionnent que tant qu'elles sont alimentées en carburant. Dans les années 1950, Francis T. Bacon a développé une pile à combustible pratique de 6 kW. La première application s'est faite dans le cadre du programme spatial américain. Après la crise énergétique de 1973, la technologie de la pile à combustible évolue vite et fortement à l'échelle industrielle. Elles ont été utilisées avec succès dans une grande variété d'applications. Bien que les piles à combustible soient en phase de commercialisation, il reste de nombreux aspects scientifiques à améliorer. Pour une utilisation efficace de ces dispositifs, une modélisation mathématique pour comprendre le fonctionnement interne avec les effets physiques est donc indispensable. Du fait du grand nombre de paramètres à contrôler à l'entrée et à la sortie d'une pile, la description de son comportement afin de l'intégrer dans les systèmes de production énergétique n'est pas simple. Chaque pile a ses propres conditions de fonctionnement comme la température, l'état de l'électrolyte ou l'environnement. Parmi différents types, la pile à combustible à membrane échangeuse d'ions (ou PEMFC) est la plus adaptée pour les applications transports, groupes de secours, portables. Quelques avantages de la PEMFC peuvent être cités :

- Pouvoir de générer plus de puissance pour un volume ou un poids donné de pile à combustible.
- Densité de puissance élevée.
- Rapidité de démarrage avec température inférieure à 100 degré C.
- Electrolyte solide provoquant moins de problèmes de corrosion par rapport à électrolyte liquide.

Pourtant, la PEMFC a des inconvénients comme une température pas suffisamment élevée pour de la production en cogénération. De plus, elle demande une régulation de l'humidité de l'eau dans le système (à anode et à cathode) pour éviter le noyage ou l'assèchement de la membrane et optimiser ainsi son fonctionnement.

Dans un premier chapitre, une présentation générale des systèmes de piles sera abordée. Une description détaillée de la structure des éléments qui constituent une cellule de pile, particulièrement son cœur, suivra. Ensuite, la description du principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM sera présentée. La structure complète d'une cellule sera également abordée avec les canaux acheminant des réactants, les plaques bipolaires, les couches de diffusions, de réactions et la membrane. Et à la fin du premier chapitre, plusieurs thématiques de recherche seront proposées en vue d'une élaboration des différents types de modèle de pile à combustible qui ont été étudiés.

Le chapitre 2 s'intéresse à la définition d'un modèle phénoménologique qui décrit le transfert de matière dans le coeur de la pile, transfert qui dépend des conditions opératoires (la stoechiométrie des réactants, la température, l'humidité relative...). Un modèle bidimensionnel dans le cadre de cette thèse sera détaillé. Les entrées, les sorties du modèle et les relations entre elles seront définies pour bien appréhender les phénomènes internes dans l'Assemblage Membrane Électrodes, AME. La pile sera alimentée soit par des flux des réactifs adaptés (qui assurent une quantité de gaz compatible à la demande de la charge), soit par des flux constants qui dépendent d'un courant de référence et de la stoechiométrie.
La deuxième partie du chapitre 2 présente une comparaison de deux modèles 1D et 2D, la validation expérimentale des caractéristiques statiques à différentes stoechiométries, et des réponses en tension à un échelon de courant sur un banc de test équipé d'une monocellule de $100cm^2$. De plus, le comportement dynamique de la pile sera abordé lorsque la pile est directement connectée à une capacité. La prise en compte du phénomène de double couche électrique aux interfaces membrane/électrode s'avèrera nécessaire.

Après avoir validé le modèle choisi dans le chapitre précédent, le dernier chapitre étudie l'influence de différentes conditions de fonctionnement sur les performances de la pile (c'est-à-dire essentiellement la tension de pile et la résistance ohmique de la membrane) en statique et en dynamique. En particulier, on s'intéressera au régime transitoire provoqué par un échelon de paramètre. Dans ce cadre, on envisagera un défaut des couches de diffusion qui sera abordé en statique et en dynamique. En outre, le modèle 2D sera utilisé comme outil de spectroscopie d'impédance, pour caractériser la résistance de polarisation à faible fréquence et déterminer la surtension à partir de cette dernière.

Chapitre 1 Introduction

1.1 Les piles à combustible

La première pile à combustible (PàC) a été inventée par William Robert Grove en 1839, un chercheur scientifique à Londres. Elle a trouvé un regain d'intérêt au début des années 60, lorsque la NASA (Nation Aeronautique and Space Administration) chercha une solution énergétique plus satisfaisante que les batteries, l'énergie solaire et l'énergie nucléaire. Cette recherche a amené la technologie de pile à combustible à un développement de la première membrane échangeuse de protons. Dès le début, les piles utilisant de l'oxygène et de l'hydrogène pur étaient chères et non disponibles dans le commerce. L'épuisement des ressources énergétiques fossiles et les problèmes environnementaux deviennent évidents. D'après une enquête datant de 2007, 80% de la consommation provient de source d'énergie fossile [1]. Le secteur de la production d'électricité représente la majeure partie de la consommation de gaz (22% dans la demande totale d'énergie [2]). D'autre part, la demande mondiale de charbon s'accroît en moyenne de 2% par an, et atteindra 29% de la production totale d'électricité en 2030. A noter que 85% de cette demande provient du secteur de l'électricité de la Chine et de l'Inde [2]. Tout ceci explique le développement et l'utilisation des piles à combustible aujourd'hui. Historiquement, différents types de piles à combustible ont été développés. Le tableau 1.1 en présente les principales caractéristiques, ainsi que les domaines d'applications associés.

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice d'ions	Membrane polymère conductrice d'ions	Acide phosphorique	Li_2CO_3 et KCO_3 fondu dans une matrice $LiALO_2$	ZrO_2 et Y_2O_3
Ions dans l'électrolyte	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Température de fonctionnement	50°-200°C	30°-100°C	20°-90°C	190°-220°C	600°-660°C	500°-1000°C
Combustible	H_2	H_2 (pur ou reformé)	Méthanol	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)
Oxydant	O_2 (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Rendement électrique	25-50%	50-60%	20-30%	55%	60-65%	55-65%
Domaine d'applications	Portable, Spatial	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération, Production centralisée d'énergie	Cogénération, Production centralisée d'énergie

Tableau 1.1 : Différents types de piles à combustible.

De façon générale, les piles à combustible sont modulables en puissance, en fonction de la demande de chaque application. Leurs puissances nominales peuvent en effet se dimensionner via la surface active des cellules (réglage du courant nominal) et/ou via le nombre de cellules en série (réglage de la tension nominale). Les domaines d'applications des piles à combustible peuvent être classés en 3 catégories : stationnaire, automobile et portable.

En premier lieu, les piles à haute température, comme la MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell), la SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) ou la PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), sont compatibles avec la production centralisée d'énergie électrique, et avec la cogénération, du fait de leur température de fonctionnement très élevée. Un exemple en est donné figure 1.1, relatif à une PAFC démarrée en 2000 par EDF pour l'alimentation d'un groupe de HLM, pile d'une puissance électrique de 200 kW, et d'une puissance thermique équivalente. D'autre part, ces piles à combustible possèdent des rendements plus élevés que les autres moteurs thermiques. Elles pourraient donc remplacer les centrales thermiques polluantes de moyenne puissance (de quelques centaines kW). En outre, leur température de fonctionnement très élevée permet de convertir la chaleur produite en électricité à l'aide une turbine à vapeur ou à gaz. En revanche, un inconvénient de ces technologies haute température est un temps de démarrage très important, et à ce titre, elles ne sont pas utilisées pour les applications mobiles. Dans le but d'améliorer la disponibilité de ces dispositifs stationnaires de génération d'énergie, leur durée de vie pourrait atteindre de 40000 à 80000 heures de fonctionnement [3].

Figure 1.1 : Pile PAFC de 200 kWe et 200 kWth exploitée par EDF pour l'alimentation d'un groupe de HLM à Chelles (Seine-et-Marne). Source : http ://www.alphea.com/upload/c1331_convertis_energie.pdf

Compte tenu de leur temps de démarrage très court, les piles à basse température, comme la PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), peuvent quant à elles convenir pour les applications domestiques de faible de puissance (quelques kW), les systèmes de secours, de sécurité, et pour la production décentralisée d'énergie électrique en général.

En second lieu, pour les applications automobile, les piles de type PEMFC semblent les plus prometteuses. Elles possèdent une haute densité de puissance, un haut rendement énergétique, un électrolyte solide, un temps de démarrage court, et une basse température de fonctionnement (<100°C). La plupart des constructeurs automobiles (Daimler Chrysler, Renault, General Motors, Toyota, Honda, etc.) ont déjà développé au moins un véhicule prototype (un exemple est donné figure 1.2), et quelques-uns, comme Toyota et Honda, en sont à plusieurs générations de véhicules utilisant une pile à combustible comme source d'énergie. D'un point de vue environnement, les véhicules électriques ou hybrides utilisant cette technologie émettent moins de CO_2 et de NO_x (gaz à effet de serre) que des véhicules à moteur thermique. Les nuisances sonores sont également faibles, et essentiellement dues aux systèmes auxiliaires, tels que les compresseurs. Enfin, les piles peuvent être utilisées pour fournir l'énergie électrique nécessaire aux appareils de bords (climatisation, appareils électroniques, …). A noter toutefois que les piles ne sont pas adaptées pour répondre instantanément aux pics de consommation, de sorte que l'on envisage le recours à des organes de stockage, tels que les batteries ou les supercondensateurs, comme solution pour répondre aux sollicitations transitoires.

Figure 1.2 : Le Kangoo be bop Z.E., prototype 100% électrique dévoilé par Renault lors de l'Assemblée Générale des actionnaires à Paris le 6 mai 2009. Ce véhicule possède une technologie très proche de celle des futurs véhicules de série actuellement en développement dont la «commercialisation massive » est prévue en 2011 par le constructeur. Source : http ://www.radiobfm.com/edito/home/31791/vehicules-electriques-le-match-renault-peugeot-/

La troisième application des piles à combustible, actuellement en croissance constante, est le marché des appareils électroniques portatifs (ordinateurs, téléphones portables, caméscope,…). Pour des raisons de stockage des combustibles et de gestion thermique, les candidats les plus sérieux sont la PEMFC et la DMFC (Direct Methanol Fuel Cell). La photographie de la figure 1.3 présente pour illustration un ordinateur portable alimenté par une PEMFC. La miniaturisation des piles et leur coût élevé demeurent cependant des difficultés à surmonter.

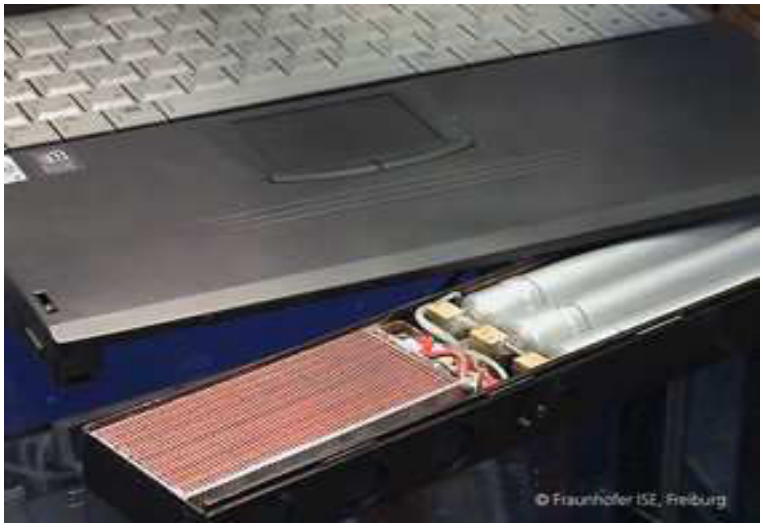


Figure 1.3 : Système pile à combustible de type PEM intégré dans un ordinateur portable. Source : http ://www.fuelcell.no/applications_portable_eng.htm

1.1.1. Pile à électrolyte alcalin

Les piles alcalines (AFC, pour Alkaline Fuel Cell) utilisant la potasse (KOH) comme électrolyte ont été présentées pour la première fois en 1902 [4]. Ces piles alcalines utilisent le platine comme catalyseur pour assurer un maximum d'efficacité volumétrique et spécifique. Dans les années 1960, bien que la pile à combustible de type PEM ait été initialement choisie pour le premier vaisseau spatial de la NASA, c'est la pile à électrolyte alcalin qui, au final, a équipé les missions lunaires Apollo (cf. figure 1.4) [5].

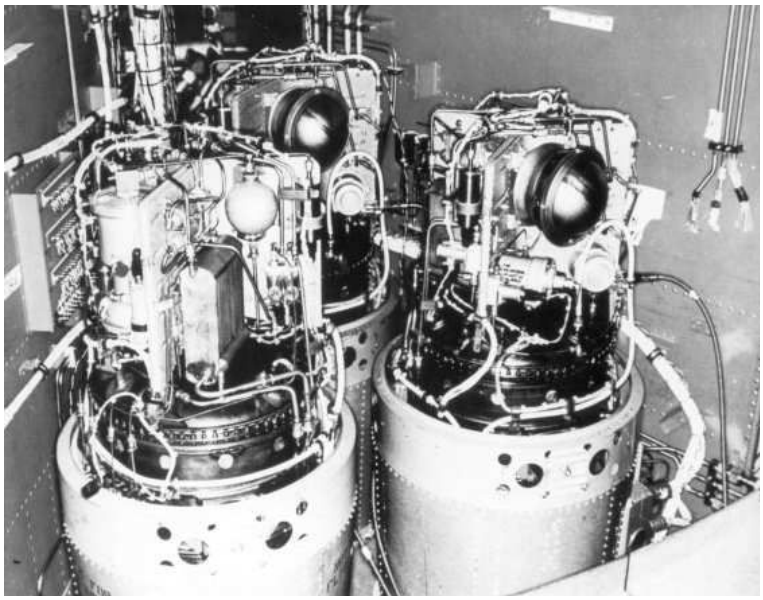


Figure 1.4 : AFC PC3A-2 pour le programme Apollo de la NASA [5]

Les réactions en jeu sont, côté anode :

$$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^- \quad \textbf{(1.1)}$$

et côté cathode :

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + H_2O \rightarrow 2OH^- \quad \textbf{(1.2)}$$

Les piles de ce type présentent des avantages comme leur simplicité, leur faible coût (par rapport aux autres piles), une cathode de bonne performance (électrode solide de poudre de Nickel qui donne une structure poreuse, fine et humide pour le côté liquide et plus de pores ouverts pour le côté gaz [6]). Pourtant, le problème principal de cette pile pour les applications terrestres est celui du dioxyde de carbone qui réagit avec l'électrolyte alcalin. Les produits de cette réaction sont des cristaux de carbonates qui sont bloqués dans l'électrolyte [5]. Par conséquent, les performances des AFC vont diminuer considérablement à long terme.

1.1.2. Piles à méthanol direct

Les piles à méthanol direct (DMFC, pour Direct Methanol Fuel Cell) utilisent directement méthanol liquide (CH_3OH) comme combustible à l'anode :

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + 6e^- + CO_2 \quad \textbf{(1.3)}$$

Comme indiqué ci-dessus, le méthanol doit être dissous dans l'eau avant d'entrer dans la pile. Cependant, cette procédure a lieu de manière « directe », contrairement à la façon « indirecte » où le méthanol est transformé par un dispositif externe en hydrogène et en dioxyde de carbone. La réaction à la cathode s'écrit :

$$\frac{1}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O \quad \textbf{(1.4)}$$

L'oxydation du méthanol à l'anode se passe très lentement. Cela provoque une perte de tension importante à l'anode et donc un rendement plus faible par rapport aux autres piles à combustible. De plus, la membrane de cette pile peut absorber une quantité de combustible non négligeable, et une réaction directe, qui ne produit que de la chaleur, peut avoir lieu à la cathode. Par contre, le méthanol présente un intérêt important et prometteur : il est facile à stocker, à transporter et à charger dans les conditions normales.

1.1.3. Piles à combustible à acide phosphorique

Les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC, pour Phosphoric Acid Fuel Cell) se basent sur une oxydoréduction d'hydrogène et d'oxygène en utilisant un électrolyte acide

liquide (acide phosphorique) comme conducteur ionique. Les catalyseurs anodique et cathodique sont du platine. Les deux réactions mises en jeu sont, à l'anode :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad \textbf{(1.5)}$$

et à la cathode :

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \quad \textbf{(1.6)}$$

Pour éviter la dissolution de l'eau dans l'électrolyte acide, la température de fonctionnement est d'au moins 190°C. Par contre, elle ne doit pas dépasser 220°C, qui est la température de décomposition de l'électrolyte. Aujourd'hui, des systèmes de cogénération à base d'une pile de type PAFC sont disponibles, avec des puissances comprises entre 200kW et quelques MW. HydroGen Corp. [7] à Cleveland qui commercialise une unité de 400 kW en collaborant avec Samsung Corp, assure pouvoir prochainement couvrir la gamme 6-30 MW sur la base d'un module de 2MW.

1.1.4. Les piles à combustible à carbonate fondu

Les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC, pour Molten Carbonate Fuel Cell) utilisent comme électrolyte un mélange de carbonate de lithium et de potasse, ou de carbonate de lithium et de sodium. Comme les PAFC, les MCFC utilisent un électrolyte liquide immobilisé dans une matrice poreuse. Actuellement, les piles à combustible à carbonate fondu sont développées en Europe, aux États-Unis et en Asie. Un exemple de 250 kW « Hot Module » développé par MTU Friedrichshafen [8] est schématisé figure 1.5.

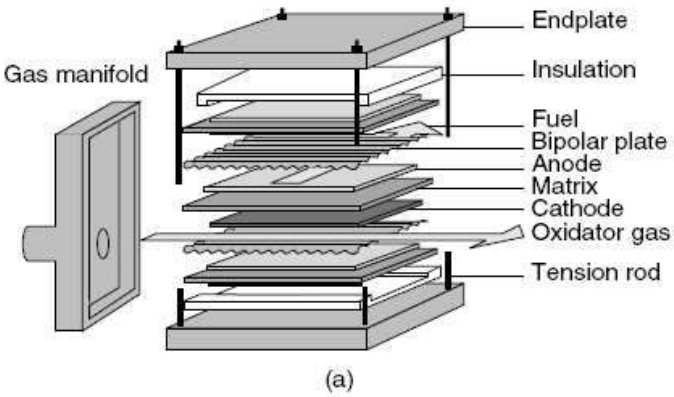


Figure 1.5 : Exemple de MCFC - stack du système de cogénération MTU "Hot Module" [8]

À haute température, les ions CO_3^{2-} sont transportés de la cathode à l'anode à travers l'électrolyte. La réaction anodique s'écrit :

$$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^- \quad \textbf{(1.7)}$$

et la réaction cathodique est :

$$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-} \quad \textbf{(1.8)}$$

Dans les réactions ci-dessus, l'eau est produite à l'anode. La cathode est alimentée en oxygène et dioxyde de carbone.

1.1.5. Les piles à combustible à oxyde solide

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC, pour Solide Oxyde Fuel Cell) sont adaptées aux demandes de puissance importantes et stables dans le temps. Leur démarrage demande des heures, et la température très élevée ne permet pas un changement brusque de charge. Pour ce type de pile, les ions négatifs O^{2-} sont transportés de la cathode à l'anode à travers l'électrolyte. De plus, l'eau produite se forme à l'anode. Les réactions sont, à l'anode :

$$2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^- \quad \textbf{(1.9)}$$

et à la cathode :

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} \quad \textbf{(1.10)}$$

Grâce à leur température de fonctionnement très élevée, les SOFC sont utilisées en cogénération. De plus, elles peuvent être combinées avec les turbines à vapeur ou à gaz (cf. figure 1.6) pour produire de l'électricité à une puissance élevée.

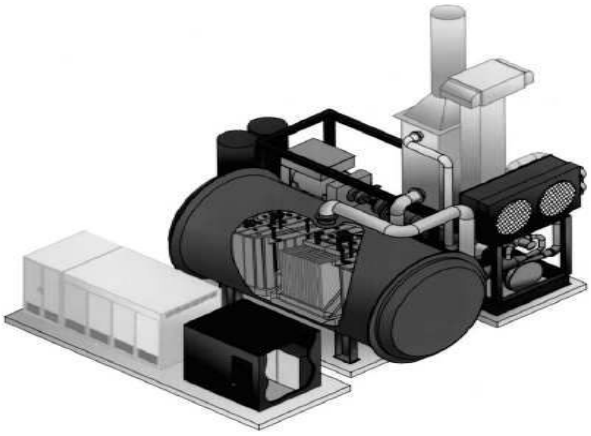


Figure 1.6 : Conception d'une pile 300 kW classe MW combinée avec une turbine à gaz réalisée par Siemens Westinghouse. La pile de type SOFC est montrée au milieu de la figure. La turbine à gaz, le compresseur, l'alternateur sont derrière la pile [6].

1.2 Thermodynamique et tension à vide

1.2.1 Énergie et tension à vide

Le principe d'une pile à combustible est de transformer directement l'énergie chimique contenue dans les gaz entrant dans la pile en énergie électrique et thermique. La puissance électrique est calculée par la tension et le courant délivré par la pile. L'énergie thermique est quantifiée par les flux de chaleur. En revanche, l'énergie chimique des gaz entrants n'est pas facile à définir.

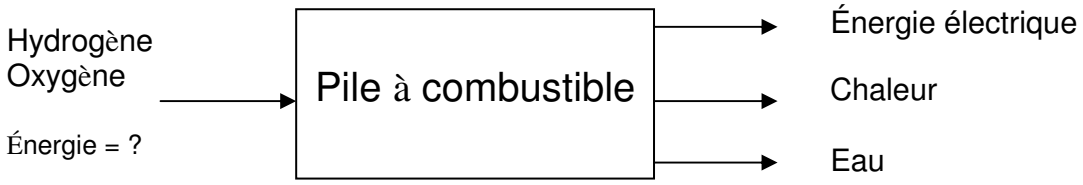


Figure 1.7 : Les entrées et sorties de la pile à combustible

Dans notre cas, on utilise l'énergie libre de Gibbs, c'est-à-dire l'énergie disponible pour un travail externe en négligeant celui effectué par des changements de pression ou de volume. Dans la pile à combustible, le travail externe représente le mouvement des électrons dans le circuit extérieur. Pour une pile à combustible d'hydrogène qui fonctionne à une température et une pression standard (25°C et 0.1 MPa), cette énergie est appelée « énergie libre de Gibbs de formation », représentée par l'indice « f » dans l'équation (1.11). Dans la pile à combustible, le changement de ce type d'énergie est la différence entre l'énergie des produits et des gaz entrants :

$$\Delta g_f = g_f(\text{produits}) - g_f(\text{réactants}) \tag{1.11}$$

L'énergie libre de Gibbs est souvent ramenée à une mole et prend l'unité $J.mol^{-1}$. Calculons l'énergie libre de Gibbs pour la réaction hydrogène/oxygène ayant lieu dans la pile, à savoir :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \tag{1.12}$$

Le produit de la réaction est donc une mole d'eau, pour une mole d'hydrogène et une demi-mole d'oxygène. Le nombre d'électrons échangés est de deux moles. La charge électrique associée vaut $2.N_A.e$, N_A étant le nombre d'Avogadro ($N_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}) et e étant la charge électronique ($e = -1{,}602.10^{-19}$ C). Cette charge électrique vaut également -2.F, avec F la constante de Faraday ($F = 96485$ $C.mol^{-1}$). L'énergie libre de Gibbs de formation, pour la réaction (1.12), vaut :

$$\Delta g_f = g_f(H_2O) - g_f(H_2) - \frac{1}{2} g_f(O_2) \quad \textbf{(1.13)}$$

Le processus est « réversible » si toute cette énergie libre de Gibbs de formation est convertie en énergie électrique. Elle est utilisée pour calculer la tension à vide de la pile à combustible. Ainsi, si le système est réversible (pas de perte), le travail électrique nécessaire pour faire circuler les électrons dans un circuit extérieur est égal à l'énergie libre de Gibbs de formation, ce qui s'écrit :

$$\Delta g_f = \text{travail électrique} = \text{charge x tension} = -2.F.E \quad \textbf{(1.14)}$$

On en déduit la tension thermodynamique (ou réversible) de la pile à combustible :

$$E = \frac{-\Delta g_f}{2F} \quad \textbf{(1.15)}$$

Par exemple, si la pile fonctionne à 200°C, cette tension est de :

$$E = -\frac{-224000}{2 \text{ x } 96485} = 1{,}14 \text{ V} \quad \textbf{(1.16)}$$

Le tableau ci-dessous donne l'évolution de l'énergie libre de Gibbs de formation de l'eau en fonction de la température.

Etat de l'eau produite	Température (°C)	Δg_f (kJ.mol^{-1})
Liquide	25	-237,2
Liquide	80	-228,2
Gaz	80	-226,1
Gaz	100	-225,2
Gaz	200	-220,4
Gaz	400	-210,3
Gaz	600	-199,6
Gaz	800	-188,6
Gaz	1000	-177,4

Tableau 1.2 : Energie libre de Gibbs de formation de l'eau

1.2.2 Rendements

Le rendement d'une pile à combustible est calculé en se basant sur l'énergie libérée lors de la combustion des réactants (enthalpie de formation, ou pouvoir calorifique du combustible

Δh) et sur l'énergie libre de Gibbs de formation. L'expression (1.14) suppose que toute l'énergie libre de Gibbs de formation peut être convertie en énergie électrique. Donc, cette énergie électrique maximale disponible est égale à Δg_f et le rendement énergétique maximal est alors donné par :

$$\eta_{max} = \frac{\Delta g_f}{\Delta h_f} \quad \textbf{(1.17)}$$

L'enthalpie de formation indiquée au-dessus dépend de l'état des gaz réactifs avant et après la réaction. Par exemple, pour la réaction (1.12) à 25°C, si l'eau est produite sous forme gazeuse, l'enthalpie de formation est de -241,83 kJ.mol^{-1}. Elle vaut -285,84 kJ.mol^{-1} si l'eau est produite sous forme liquide. La différence entre ces deux valeurs (44 kJ.mol^{-1}) correspond à l'enthalpie d'évaporation de l'eau. Il est donc important d'expliquer quelle valeur utiliser lors du calcul du rendement. D'autre part, ce rendement dépend également de la température, comme indiqué tableau 1.3.

Etat de l'eau produite	Température (°C)	Δg_f (kJ.mol^{-1})	E (V)	η_{max} (%)
Liquide	25	-237,2	1,23	83
Liquide	80	-228,2	1,18	80
Gaz	100	-225,2	1,17	79
Gaz	200	-220,4	1,14	77
Gaz	400	-210,3	1,09	74
Gaz	600	-199,6	1,04	70
Gaz	800	-188,6	0,98	66
Gaz	1000	-177,4	0,92	62

Tableau 1.3 : Rendement en fonction de la température et de la forme de l'eau produite

Entre deux températures différentes T_1 et T_2, il est possible de comparer le rendement énergétique maximal avec celui d'un moteur thermique, à savoir (formule de Carnot) :

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \textbf{(1.18)}$$

Les températures sont en Kelvin (K). Par exemple, pour une turbine à vapeur fonctionnant à T_1 = 400 °C (673 K), et une eau à T_2 = 50 °C (323 K) en sortie du condenseur, le rendement est de 52 %. La figure 1.8 présente une comparaison entre le rendement maximal d'une pile à combustible et le rendement maximal de Carnot, ce en fonction de la température. Il apparaît clairement que la pile à combustible a un meilleur rendement que le moteur thermique à basse température.

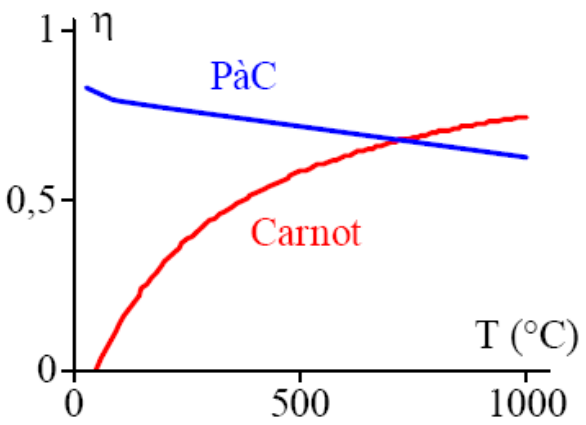


Figure 1.8 : Comparaison des rendements (T_2 = 50°C, l'eau est en liquide) [7]

La tension à vide théorique maximale de la pile serait, en supposant une eau produite sous forme liquide, de :

$$E_{max} = \frac{-\Delta g_f(\text{eau liquide})}{2\ F} = 1{,}23\ V \qquad \textbf{(1.19)}$$

En réalité, la tension de la pile à combustible n'atteint pas cette valeur théorique maximale, en raison de différentes pertes :

- les pertes d'activation, liées à l'énergie nécessaire pour démarrer la réaction électrochimique,
- les pertes de concentration, dues à la chute de concentration des réactants au niveau des sites réactionnels,
- les pertes ohmiques associées au courant électronique dans les électrodes, et au courant ionique dans la membrane,
- les fuites de combustible à travers la membrane,
- le courant de fuite de la membrane.

Le rendement électrique d'une pile peut être défini par le rapport entre la tension effectivement délivrée et la tension déduite de l'énergie libre de Gibbs de formation de l'eau liquide :

$$\eta_{électrique} = \frac{V_{effective}}{1,23} \qquad \textbf{(1.20)}$$

En pratique, les piles sont suralimentées, et tout le combustible entrant dans la pile n'est pas consommé. Une partie du combustible ne participe donc pas à la réaction électrochimique. Dans ce cas, un coefficient d'utilisation est défini [6] :

$$ut = \frac{\text{quantité de combustible consommée par la réaction}}{\text{quantité de combustible entrant dans la pile}} \quad \textbf{(1.21)}$$

Ce coefficient correspond aussi au rapport entre le courant effectivement délivré, et le courant obtenu si tout le combustible avait réagi. Le rendement corrigé s'écrit donc :

$$\eta_{électrique} = ut \frac{V_{effective}}{1,23} \quad \textbf{(1.22)}$$

1.3 Piles à combustible de type PEM

1.3.1 Principe de fonctionnement

La pile à combustible de type PEM est constituée d'un empilement de cellules électrochimiques en série (stack). Chaque cellule est le siège d'une réaction d'oxydoréduction dans laquelle l'hydrogène et l'oxygène réagissent pour produire de l'eau, de la chaleur, et de l'énergie électrique :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \text{ + électricité + chaleur} \quad \textbf{(1.23)}$$

Pour séparer les deux demi-réactions et récupérer les électrons produits, il est nécessaire d'utiliser un électrolyte. Dans ce cas, il s'agit d'une membrane conductrice pour les ions, mais imperméable aux gaz et électroniquement isolante. Le principe de fonctionnement est schématisé figure 1.9.

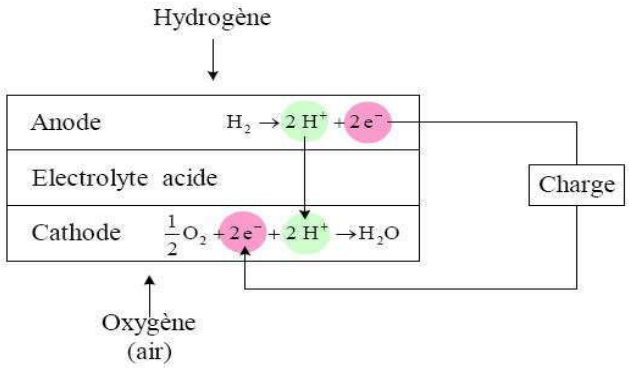


Figure 1.9 : Fonctionnement de principe d'une cellule de la pile à combustible

La différence de potentiel entre les électrodes, de l'ordre du volt, est très faible. C'est pourquoi les constructeurs assemblent plusieurs cellules électrochimiques en série afin d'obtenir une tension suffisamment élevée et un rendement satisfaisant. La figure 1.10 présente par exemple le schéma d'une pile constituée de 3 cellules.

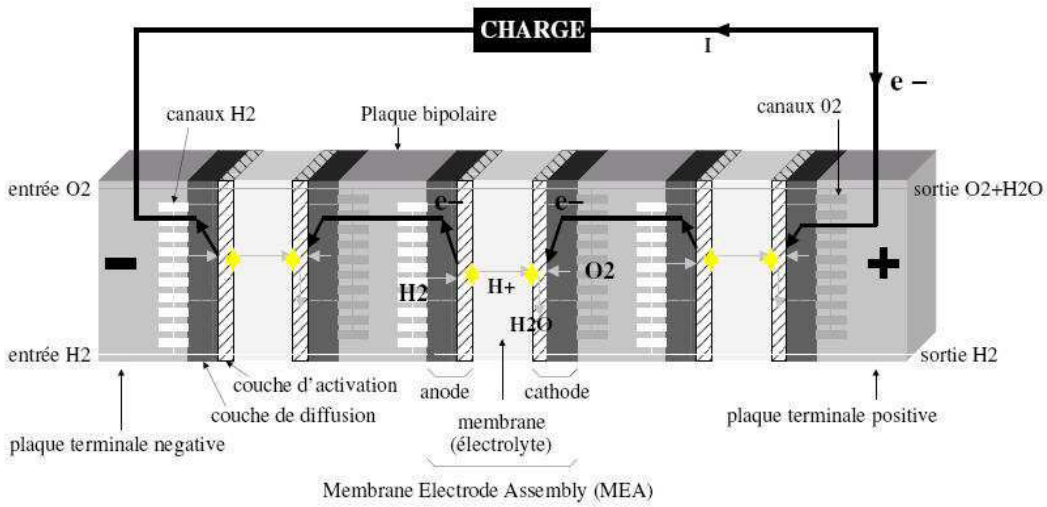


Figure 1.10 : Pile à combustible constituée de 3 cellules, [9]

1.3.2 Description générale d'une cellule individuelle

Un stack de pile à combustible est un ensemble de cellules électrochimiques. Chaque cellule individuelle est constituée d'un assemblage de différents éléments spécifiques qui jouent des rôles précis, en satisfaisant à de nombreuses exigences (mécanique, électrique, chimique...). Comme indiqué figure 1.11, une cellule élémentaire typique se compose d'une membrane, de deux couches de réaction, de deux couches de diffusion, et de deux plaques bipolaires.

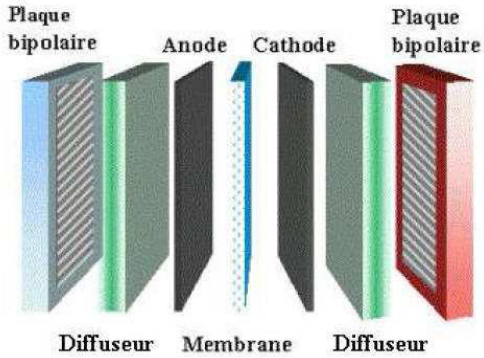


Figure 1.11 : Description d'une cellule typique [10]

La membrane se situe au milieu de l'assemblage. Elle joue le rôle d'électrolyte, et est à ce titre conductrice ionique et isolante électronique. Les diffuseurs assurent la répartition uniforme des réactifs au niveau des couches de réaction, lesquelles sont le lieu des deux demi-réactions décrites figure 1.9. Les plaques bipolaires distribuent les gaz. Elles assurent également le refroidissement, le contact électrique avec les cellules adjacentes, et la tenue mécanique de l'ensemble.

1.3.3 Membrane

Elément central de la pile à combustible de type PEM, la membrane assure la séparation des compartiments anodique et cathodique. Les performances de la pile dépendent fortement de ses caractéristiques mécaniques, chimiques et électriques. Elle permet l'échange de protons de l'anode vers la cathode. Plusieurs recherches se dirigent vers des membranes polymères à structure perfluorée pour assurer une bonne stabilité chimique en milieu oxydoréduction.

La membrane se comporte comme une solution acide dans laquelle se trouvent des sites sulfoniques (SO_3^-) fixes chargés négativement. Ces sites dissocient les molécules d'eau pour créer des protons H^+. La membrane assure le transport d'ions et d'eau par des effets de diffusion et d'entraînement osmotique. La structure d'une membrane de type Nafion est présentée dans la figure 1.12. Le schéma à droite de cette figure montre la structure hydrophobe micro-phase d'une membrane de type Nafion. Les régions hydrophiles autour des groupes sulfoniques peuvent conduire à l'absorption d'une grande quantité d'eau. Dans ces régions hydratées, les ions H^+ sont faiblement attirés par les groupes $SO3^-$, et peuvent donc se déplacer aisément. Le matériau obtenu présente des régions d'acide dilué dans une structure hydrophobe forte et robuste. Les longues chaînes de molécules de la membrane contiennent les régions hydratées autour des sites sulfoniques.

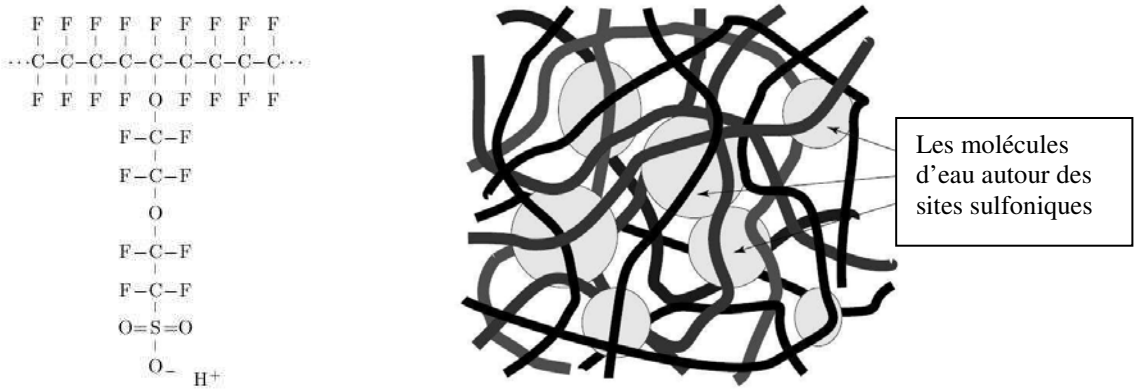


Figure 1.12 : Formule chimique et structure d'une membrane du type Nafion [6]

Les protons H^+ qui emmènent avec eux les molécules d'eau se déplacent de l'anode vers à la cathode. Ce transport s'associe au transfert des électrons par le circuit extérieur, qui est à l'origine du courant électrique. La conductivité ionique de la membrane dépend fortement de la température de fonctionnement, de son état d'hydratation, de la répartition et de la concentration des groupes acides. Lorsque la membrane est bien humidifiée, sa conductivité ionique augmente. A l'inverse, une mauvaise hydratation de la membrane provoque une baisse des performances de la pile.

Pour des raisons d'hydratation et de tenue mécanique, la température de fonctionnement de la membrane est limitée. Sinon, l'eau n'est pas retenue dans la membrane et le transport des ions est fortement limité. Le phénomène d'assèchement de la membrane fait apparaître des fissures qui rendent la membrane perméable aux gaz, avec pour conséquence des réactions

électrochimiques directes, auxquelles sont associés des échauffements locaux importants et potentiellement nuisibles à la pile. J. A. Kolde *et al.* selon l'état d'hydratation [11] ont présenté une comparaison de différentes membranes. Cependant, pour diminuer l'effet de condensation de la vapeur d'eau dans les couches de diffusion (noyage des sites réactionnels), et les difficultés d'évacuation de l'énergie thermique, il serait intéressant d'augmenter la température de fonctionnement de la membrane. En outre, cette augmentation entraînerait l'amélioration de l'activité des catalyseurs aux électrodes, et la réduction du risque d'empoisonnement de l'anode au monoxyde carbone. De ce point de vue, les polyéthers éther cétones peuvent améliorer les inconvénients des membranes du type Nafion. Dans ce travail, on étudiera une cellule mettant en œuvre une membrane de type Gore. D'après la référence [12], Gore Fuel Cells Technologies serait capable, pour les applications de la pile à combustible, de fabriquer les ionomères à bas coût et aux performances élevées. Liu *et al.* [13] ont montré expérimentalement que la durée de vie était considérablement augmentée par le renforcement mécanique. D'après Jinfeng Wu *et al.* [14], les membranes composites comme Gore-Select renforcée par ePTFE (Expanded PolyTetraFluoroEthylene) peuvent ainsi améliorer les performances des piles à combustible plus durablement qu'une membrane non renforcée de la même épaisseur comparable

1.3.4 Electrodes

Les électrodes se composent d'une couche d'activation et d'une couche de diffusion. Les couches d'activation, lieux des réactions électrochimiques, doivent en outre assurer le transport des réactants vers les sites catalytiques (le catalyseur utilisé est généralement le platine), et celui des protons produits ou consommés. Les électrons produits à l'anode, circulent dans le circuit électrique externe vers la cathode. C'est pourquoi les électrodes sont bonnes conductrices ioniques et électroniques. Elles sont constituées d'un mélange de carbone (pour la conductivité électronique), d'électrolyte (pour la conductivité ionique) et de catalyseur (platine). Ce triple contact est présenté figure 1.13.

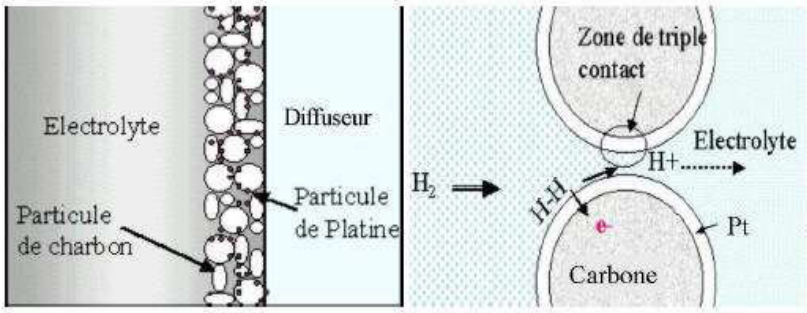


Figure 1.13 : Zone de triple contact [10]

Une quantité suffisante de monoxyde de carbone peut empoisonner les sites actifs et provoquer une chute de potentiel. Les électrodes sont donc sensibles à ce composé qui peut

être un des produits du reformage de l'hydrogène. Le coeur de pile est communément appelé ***Assemblage Membrane Électrodes (AME)***. Des propriétés de l'AME dépendent les phénomènes de transport de matière et de charges dans cet ensemble, et en définitive les performances de la pile.

Les couches de diffusion assurent la répartition uniforme des gaz réactifs sur la surface des électrodes, et le transport des électrons vers, ou depuis, le circuit électrique externe. Elles sont faites de minces fibres de carbone (matériau poreux et hydrophobe) pour faciliter le transport de l'eau et des gaz.

1.3.5 Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires jouent un rôle de distribution des gaz dans les assemblages membranes électrodes, et de conduction électrique de façon à ce que le courant électronique issu de la réaction électrochimique puisse circuler d'une cellule à l'autre. Elles sont généralement fabriquées à partir des plaques de graphite haute densité. Ce matériau est intéressant en raison de son excellente conductivité, sa neutralité et son coût plutôt bas. Chaque plaque contient des canaux sinueux (cf. figure 1.14) afin de maximiser la répartition des gaz. La forme des canaux est un paramètre important pour la production uniforme d'électricité, la gestion de l'eau et un fonctionnement stable des cellules.

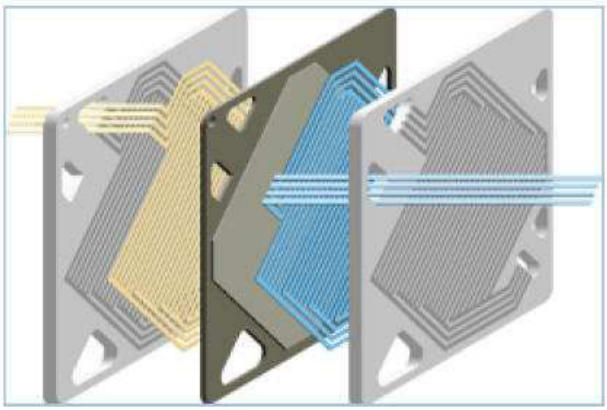


Figure 1.14 : Plaques bipolaires de la pile PEM [15]

1.3.6 Auxiliaires

Les systèmes auxiliaires (refroidissement, contrôle et régulation des flux de gaz et de la pression) assurent le bon fonctionnement de la pile à combustible. En effet, les variations de pression, d'humidité des gaz entrants, ou simplement de leurs débits ont une influence majeure sur les performances de la pile. Un système de recirculation de l'hydrogène non consommé du côté anodique peut être intéressant, pour des raisons de coût et de stockage de l'hydrogène (un des problèmes de la pile à combustible). Des humidificateurs sont souvent

nécessaires pour humidifier les gaz en entrée, et diminuer en conséquence la résistance ohmique de la membrane. Enfin, dans la mesure où le monoxyde de carbone et le soufre sont des poisons pour les électrodes de la pile, un purificateur peut s'avérer nécessaire après reformage de l'hydrogène.

1.4 Modèles de piles à combustible de type PEM

1.4.1 Modèle de piles à combustible

Cette section présente les études antérieures sur les modèles de pile à combustible de type PEM. Un des premiers modèles mathématiques a été proposé par Springer *et al.* [16, 17]. Il est isotherme, monodimensionnel et stationnaire, et décrit le transport d'eau vapeur dans les électrodes, et d'eau liquide dans la membrane. Il intègre également l'épaisseur de la membrane dans le calcul de la résistance de membrane, et par conséquent dans la chute ohmique de tension. Les paramètres du modèle, comme le coefficient de diffusion d'eau, le coefficient d'entraînement électro-osmotique, la conductivité ionique de la membrane, ont été mesurés expérimentalement. En 1991, D. Bernardi et M. Verbrugge [18, 19] ont établi un modèle statique bidimensionnel qui exploite le transport mécanique des espèces complexes (dans les phases gazeuse, liquide et solide) pour la pile à combustible de type PEM. Cette étude considère aussi les facteurs qui limitent la performance de la pile à combustible, comme l'état déshydraté de la membrane et les limitations dues au transport de masse. Dans un modèle 2D statique, Nguyen et White [20] ont montré que le transport diffusif d'eau dans la membrane de la cathode vers l'anode n'était pas suffisant, à densité de courant élevée, pour maintenir la membrane hydratée. La conclusion est que le comburant et le combustible doivent être humidifiés. J. Kim *et al.* [21] ont présenté dans leur travail une équation empirique de la tension en fonction de la densité de courant pour valider les résultats de simulation avec ceux de l'expérience en stationnaire à différentes températures, et pressions. En 1996, les études de J. C. Amphlette et ses collègues [22] ont développé un modèle empirique monodimensionnel, statique et isotherme d'une PEMFC en utilisant une combinaison des techniques de modélisation empiriques et mécaniques. La surtension d'activation a été modélisée comme une fonction de la température de fonctionnement, de la concentration d'oxygène dans la couche de réaction. En référence [23], un modèle bidimensionnel statique a été étudié pour une pile à combustible de type PEM, en se basant sur le transport des réactants et la concentration des espèces. Dans ce travail, les données d'entrées sont les paramètres contrôlables en réalité. En résolvant les équations de transport, dans les couches de réaction et dans la membrane, les courbes de polarisation ont été obtenues sous différentes conditions opératoires. J. Ramousse *et al.* [24] ont effectué, via un modèle monodimensionnel statique, l'analyse des transferts de charge, de masse et de chaleur dans le cœur de pile. Les différents mécanismes mis en jeu dans une PEMFC ont été étudiés afin de prévoir les conditions de fonctionnement optimales pour des puissances désirées. Rowe et Li [25] ont publié un modèle monodimensionnel d'une PEMFC qui prend en compte

l'hydratation variable de la membrane. Le modèle permet également d'étudier l'influence du changement de phase de l'eau dans les couches de diffusion sur la distribution de la température dans la pile à combustible. Enfin, dans le travail de W. Friede *et al*. [26], un modèle monodimensionnel dynamique d'une PEMFC est présenté, et une étude est menée sur l'influence des conditions opératoires et de la densité de courant sur la réponse dynamique des paramètres internes, particulièrement la résistance ohmique.

En parallèle des modèles phénoménologiques précédemment cités, ont été développés des modèles basés sur une approche « circuits ». F. Standaert *et al.* [27] ont établi un modèle de ce type, statique et isotherme, avec deux variables indépendantes : la résistance externe de la charge, et l'alimentation en combustible représentée par le courant entrant équivalent. M. D. Lyster [28] a analysé les modèles statiques et dynamiques de circuit équivalent pour les piles à combustible. Dans son travail, un modèle à base de circuits passifs des circuits est proposé, et validé sur un stack de pile à combustible. Dans une étude menée par E. A. Hernandez [29], un modèle circuit « petit signal » est proposé pour modéliser le comportement dynamique d'une PEMFC. Cette étude expose les résultats obtenus à partir d'une analyse de sensibilité réalisée sur une fonction de transfert d'entrée-sortie de la PEMFC, dans le but de déterminer les paramètres ayant le plus impact sur la réponse dynamique. M. Becherif *et al* [30] ont développé un modèle électrique équivalent de pile à combustible PEM, modèle dans lequel les phénomènes physiques (conservation de masse, de charges et d'énergie) sont représentés par une analogie électrique-fluidique et électrique-pneumatique. Leur modèle peut être utilisé pour le contrôle automatique et la gestion de l'énergie de la pile à combustible couplée avec les batteries et les supercondensateurs dans les véhicules.

Enfin, d'autres approches s'appuient sur les transferts d'énergie dans les systèmes dynamiques physiques, et font appel à des formalismes de représentation graphique pour la résolution des équations. Citons dans ce cadre R. Saisset *et al* [31], qui ont modélisé le comportement dynamique d'une pile à combustible en appliquant la théorie des « bond graphs », laquelle permet une approche multi-physique des systèmes. D'autre part, une approche se basant sur des réseaux de neurones considère que la pile à combustible est une boîte noire [32]. Ce type de modèle décrit le comportement de la pile à combustible sans avoir recours aux paramètres souvent peu évidents à définir.

1.4.2 Modèle étudié dans le travail

Dans le cadre de cette thèse, un modèle 2D phénoménologique isotherme est proposé, tant en régime statique que dynamique. Le transport de matière dans le cœur de pile est décrit sous une phase gazeuse dans les couches de diffusion, et sous phase liquide dans la membrane. Par application d'une densité uniforme de courant ou d'une tension sur les deux plaques bipolaires (considérées comme conditions aux limites), le transport de charges dans les domaines étudiés est appréhendé au moyen du seul phénomène de conduction électrique. Les couches de réactions sont considérées comme des zones d'agglomérats composés de sites catalytiques et de particules enchâssées dans l'électrolyte polymère. Le modèle d'agglomérats

n'est toutefois pas évalué pour les faibles valeurs de densité de courant. Dans ce cas en effet, le comportement des couches de réaction est supposé répondre des classiques équations Butler-Volmer. On envisagera deux types d'alimentation en gaz :

- débits adaptés, proportionnels au courant de pile,
- débits constants, fixés via un courant de référence,

les débits étant pondérés dans les deux cas par des coefficients de stoechiométrie. Avec ce modèle, il est possible d'étudier l'influence des conditions opératoires (humidité relative des réactants, température de pile, stoechiométrie des gaz) sur les performances et réponses électriques de la pile. En particulier, ce modèle permet d'appréhender le comportement dynamique d'une PEMFC intégrée dans un circuit électronique de puissance. On s'intéressera notamment, dans ce travail, au couplage direct d'une pile sur un condensateur déchargé (représentatif du filtre capacitif des convertisseurs statiques). D'autre part, on analysera les résultats de simulation associés à une méthode d'identification paramétrique très répandue, en l'occurrence la spectroscopie d'impédance.

Chapitre 2 Modèle mathématique

Dans ce chapitre, le cœur de pile est segmenté en trois domaines distincts : l'anode, la cathode et la membrane. Pour décrire les phénomènes physiques dans l'AME, on utilise des lois phénoménologiques de transport et de cinétique électrochimique. Ainsi, on a recours à la loi de Stefan-Maxwell (diffusion binaire) pour la diffusion des mélanges gazeux dans les couches de diffusion. Le mouvement convectif des mélanges gazeux dans les couches de diffusion est décrit par la loi de Darcy (gradient de pression). Les réactions électrochimiques, qui se passent dans les couches de réaction considérées comme des conditions de passage (aux interfaces membrane/électrodes), sont électriquement représentées par des lois de cinétique électrochimique, telles que celle de Butler-Volmer. Le transport des électrons dans les électrodes, et des ions dans la membrane, est quant à lui décrit par l'usuelle loi d'Ohm (transport par conduction). Enfin, le transport de l'eau dans la membrane se compose de la diffusion (due au gradient de la concentration d'eau liquide) et de l'électro-osmose (due au courant des protons H^+ produits dans la couche de réaction à l'anode). On associe à ces lois phénoménologiques des équations de conservation de masse, de quantité de mouvement, et de charges électriques. La figure 2.1 présente un plan coupe de la géométrie étudiée.

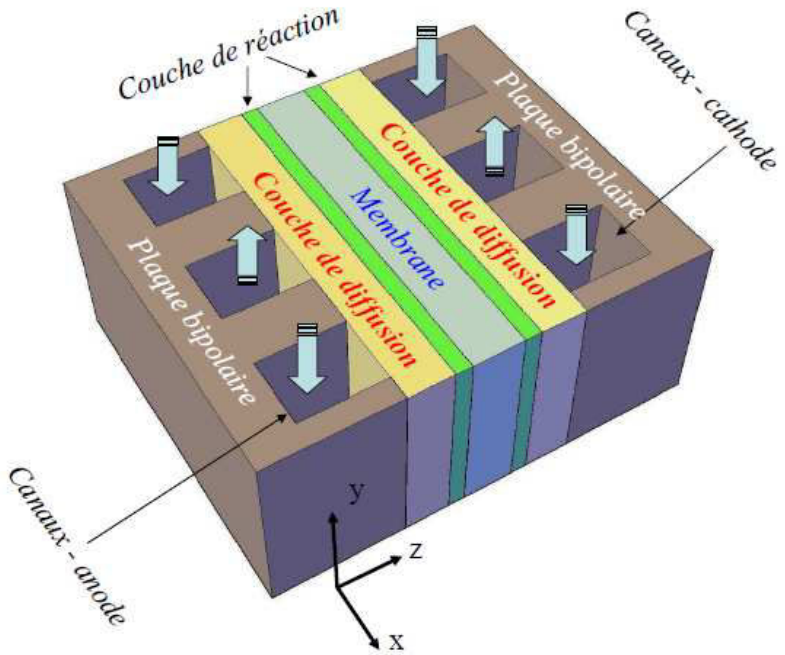


Figure 2.1 : Schéma tridimensionnel d'une PEMFC et ses composants

Comme indiqué ci-dessus, la direction des flux de gaz est prise en compte. Les hypothèses simplificatrices que nous adopterons sont les suivantes :

- la température est supposée uniforme et invariante dans toute la cellule,
- les réactants sont sous forme gazeuse dans les couches de diffusion (pas d'eau liquide),

- les domaines (couches de diffusion et membrane) sont considérés isotropes et homogènes,
- la membrane est supposée isolante et imperméable aux gaz,
- les diverses résistances électriques de contact (entre les plaques bipolaires et les couches de diffusion, et entre ces dernières et les couches de réaction) sont négligées.

Compte tenu des symétries, le domaine d'étude peut se réduire, en 2D dans le plan (xOz), à la surface comprise entre le milieu d'un canal et le milieu du canal suivant (cf. la figure 2.2). Les flux de gaz anodique et cathodique sont opposés (flux à contre-courant). Chacune des deux plaques bipolaires est représentée par une condition aux limites pour le transport de charges (densité de courant imposée, ou tension imposée), et une condition d'isolation pour le transport des gaz. Les domaines et les frontières du problème sont définis figure 2.3.

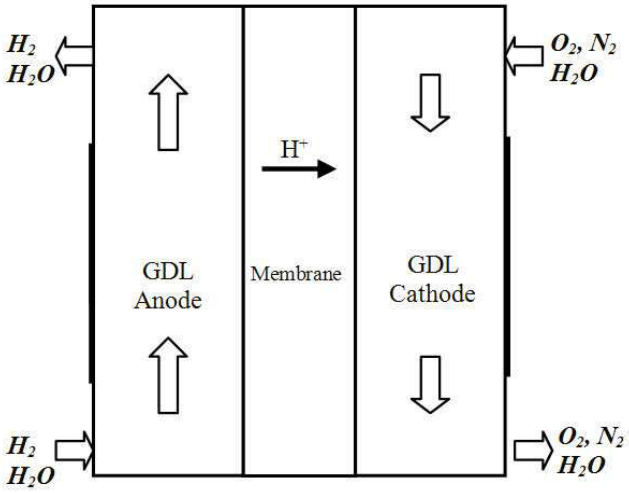


Figure 2.2 : Diagramme schématique de l'AME étudié

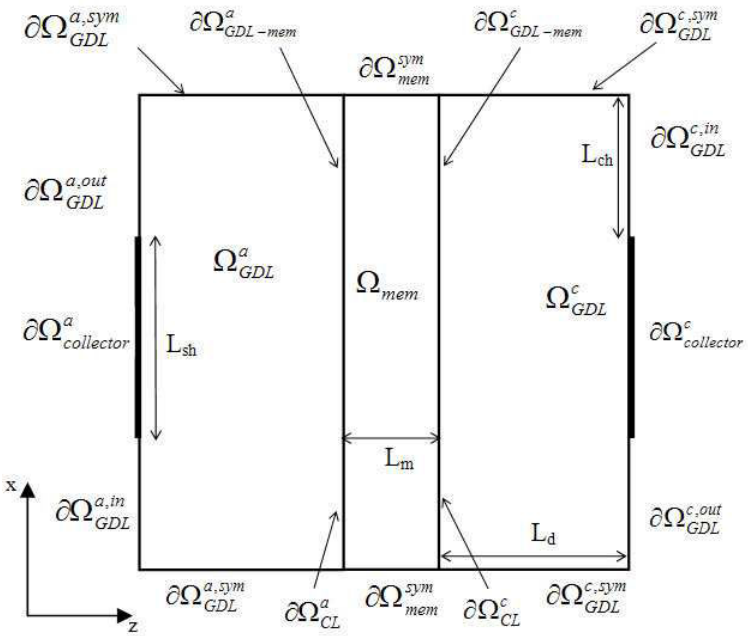


Figure 2.3 : Définition de la géométrie 2D. Domaines (Ω) et frontières (∂Ω)

2.1 Équations générales du modèle

2.1.1 Couches de diffusion (GDL)

2.1.1.1 Diffusion des gaz

La loi de Darcy qui décrit la convection d'un mélange gazeux dans les couches de diffusion est basée sur l'homogénéisation des milieux poreux et fluides dans un endroit où la description géométrique détaillée de la structure des pores n'est pas nécessaire [33]. Dans ce cas, le volume du milieu est considéré relativement large par rapport à la taille des pores, en conséquence de quoi la vitesse du mélange de gaz est déterminée par le gradient de la pression, la viscosité et la structure du milieu poreux :

$$\vec{u} = -\frac{k_p}{\mu}.\vec{\nabla}p \tag{2.1}$$

avec $\vec{u}$ la vitesse superficielle [$m.s^{-1}$], μ la viscosité du gaz [$kg.m^{-1}.s^{-1}$], k_p la perméabilité [m^2] et *p* la pression [Pa]. L'équation de conservation de la masse du mélange gazeux s'écrit en dynamique :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho.\varepsilon_s) + \vec{\nabla}.(\rho.\vec{u}) = 0 \tag{2.2}$$

dans laquelle ε_s est la porosité du milieu (rapport entre le volume poreux et le volume total), et ρ est la masse volumique du mélange de gaz [$kg.m^{-3}$].

La diffusion binaire du mélange à faible densité est décrite par le modèle de Stefan-Maxwell [34, 35] qui prend en compte les collisions entre les molécules des gaz :

$$\begin{cases} \vec{\nabla}x_i = \sum_{j=1, j\neq i}^{N} \left(\frac{1}{c.D_{ij}^{eff}} \left(x_i.\vec{N}_j - x_j.\vec{N}_i \right) \right) \\ \sum_{i=1}^{N} x_i = 1 \end{cases} \tag{2.3}$$

où N est le nombre d'espèces (N=2 pour l'anode et 3 pour la cathode), $\vec{N}_i$ est la densité de flux molaire du gaz i [$mol.m^{-2}.s^{-1}$], x_i est la fraction molaire du gaz i [-], c est la concentration totale du mélange [$mol.m^{-3}$], et les D_{ij} [$m^2.s^{-1}$] sont les coefficients de diffusion binaire du mélange gazeux. À partir de la loi des gaz parfaits, la pression totale est liée à la concentration du mélange :

$$p = c.R.T \tag{2.4}$$

En raison de la structure poreuse des électrodes, le calcul de la diffusivité binaire a besoin d'être corrigé par la porosité ε_s du milieu [18] :

$$D_{ij}^{eff} = D_{ij}.\varepsilon_s^{1,5} \tag{2.5}$$

A noter également que les coefficients de diffusion des gaz i et j sont liés par une relation de réciprocité, appelée ici relation réciproque d'Onsager [36] :

$$D_{ij}^{eff} = D_{ji}^{eff} \tag{2.6}$$

Le transport des espèces dans les couches de diffusion, transport qui comprend la diffusion binaire de Stefan-Maxwell et la convection développée par C. F. Curtiss and R. B. Bird [34], s'exprime par une équation de conservation de la masse de chacune des composants du mélange gazeux :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho.\varepsilon.w_i) + \vec{\nabla}.\left(-\rho.w_i.\sum_{j=1,j\neq i}^{N} D_{ij}.\left[\vec{\nabla}x_j + (x_j - w_j).\frac{\vec{\nabla}p}{p}\right] + \rho.w_i.\vec{u}\right) = 0 \tag{2.7}$$

avec i = H_2 ou H_2O pour l'anode, et i = N_2, O_2 ou H_2O pour la cathode. La fraction massique w_i du gaz i est calculée à partir de la fraction molaire xi et la masse molaire des gaz comme suit :

$$\begin{cases} w_i = \dfrac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^{N} x_j M_j} \\ \sum_{i=1}^{N} w_i = 1 \end{cases} \tag{2.8}$$

Dans l'équation de transport (2.7), la densité du mélange de gaz est déterminée par :

$$\rho = \frac{p/(RT)}{\sum_{i=1}^{N} \frac{w_i}{M_i}} \tag{2.9}$$

2.1.1.2 Transport de charges

Le transport des charges électriques dans les couches de diffusion est régi par la loi d'Ohm :

$$\vec{j} = -\sigma_s.\vec{\nabla}\varphi_s \tag{2.10}$$

avec σ_s la conductivité effective électronique [S.m^{-1}], φ_s le potentiel superficiel de la phase solide des électrodes [V], et $\vec{j}$ la densité de courant [A.m^{-2}]. La conservation de charge est décrite dans les électrodes par la relation de continuité suivante :

$$\vec{\nabla}.\vec{j} = 0 \tag{2.11}$$

2.1.1.3 Conditions aux limites

a. Anode :

Transport de gaz :

- *Entrée de l'anode* $\partial\Omega_{GDL}^{a,in}$ *:*

Les fractions massiques ($w_{H_2O}^{a,in}, w_{H_2}^{in}$) ou molaires ($x_{H_2O}^{a,in}, x_{H_2}^{in}$) des gaz sont données comme conditions aux limites à l'entrée de l'anode. Elles sont calculées à partir de l'humidité relative comme suit :

$$x_{H_2O_a}^{in} = HR_a.\frac{p_{sat}(T)}{p_a} \tag{2.12}$$

et :

$$x_{H_2}^{in} = 1 - x_{H_2O_a}^{in} \tag{2.13}$$

avec p_{sat} (T) la pression de saturation de l'eau à la température T [K], et p_a [Pa] la pression totale du mélange à l'anode.

Lorsque les gaz sont fournis à débits constants, ils sont réglés pour un courant de référence et un coefficient stoechiométrique ζ. La pile est suralimentée si $\zeta > 1$, et inversement, elle est sous-alimentée si $\zeta < 1$. A l'entrée anodique, le débit du mélange gazeux est calculé à partir du courant de référence noté I_{ref}, du facteur de stoechiométrie ζ_a, de la température de l'hydrogène entrant $T_{H_2}^{in}$ et de l'humidité relative de l'hydrogène HR_a, par :

$$d_a = \frac{1}{x_{H_2}^{in}}\frac{I_{ref}}{2F}.\frac{RT_{H_2}^{in}}{p_a^{in}}.\zeta_a.1000.60 \quad \left[l.min^{-1}\right] \tag{2.14}$$

Dans l'outil de simulation utilisé, en l'occurrence COMSOL-Multiphysics, on utilisera la vitesse du mélange gazeux à l'anode, à savoir, en notant $A_{canal\text{-}a}$ l'aire globale des canaux d'alimentation en combustible à l'anode :

$$u_a^{in} = \frac{1}{A_{canal-a}} \frac{1}{x_{H_2}^{in}} \frac{I_{ref}}{2F} . \frac{RT_{H_2}^{in}}{p_a^{in}} . \zeta_a \quad \left[m.s^{-1} \right] \tag{2.15}$$

La quantité de gaz à l'entrée $\partial\Omega_{GDL}^{a,in}$ peut également être exprimée par la densité du flux massique du côté anode [37] :

$$\dot{m}_{H_2}^{in} = M_{H_2} . \zeta_a . \frac{J_{ref}}{2F} \quad \left[kg.m^{-2}.s^{-1} \right] \tag{2.16}$$

J_{ref} étant le courant de référence rapporté à la surface active de la cellule. Lorsque les gaz sont fournis à débits adaptés, on remplace dans les expressions (2.14), (2.15) et (2.16) le courant de référence par le courant de pile en régime stationnaire, et une fonction temporelle du courant de pile en régime transitoire.

- *Sortie de l'anode* $\partial\Omega_{GDL}^{a,out}$ *:*

La densité de flux massique d'hydrogène est convective, c'est-à-dire que l'hydrogène sort de la couche de diffusion sous l'effet de la différence de pression entre l'entrée et la sortie. On écrit donc à cette interface la nullité de la composante de diffusion :

$$\vec{n}_a . \left(-\rho_a . w_{H_2} . D_{H_2-H_2O} . \left[\vec{\nabla} x_{H_2O} + (x_{H_2O} - w_{H_2O}) . \frac{\vec{\nabla} p_a}{p_a} \right] \right) = 0 \tag{2.17}$$

$\vec{n}_a$ étant le vecteur normal unitaire dirigé vers l'extérieur du domaine Ω_{GDL}^{a}. Une autre façon d'exprimer la condition sur la frontière considérée et d'écrire que la quantité d'hydrogène sortant de l'anode correspond à ce qui n'a pas été consommé par la réaction :

$$\dot{m}_{H_2}^{out} = \dot{m}_{H_2}^{in} - M_{H_2} . \frac{J_{pile}}{2F} \quad \left[kg.m^{-2}.s^{-1} \right] \tag{2.18}$$

- *Interface anode/membrane* $\partial\Omega_{GDL\text{-}mem}^{a}$ *:*

A l'interface anode/membrane où les molécules H_2 sont oxydées en protons H^+, la consommation d'hydrogène dans la couche réactive impose la condition aux limites suivante :

$$-\vec{n}_a . \left(-\rho_a . w_{H_2} . D_{H_2-H_2O} . \left[\vec{\nabla} x_{H_2O} + (x_{H_2O} - w_{H_2O}) . \frac{\vec{\nabla} p_a}{p_a} \right] + \rho_a . w_{H_2} . \vec{u}_a \right) = -\frac{j_a}{2F} M_{H_2} \tag{2.19}$$

j_a étant la densité de courant normale à l'interface anode/membrane $\partial\Omega_{GDL\text{-}mem}^{a}$, donnée par des relations de cinétique électrochimique (cf. section 2.1.3). La vitesse du mélange gazeux

$\vec{u}_a$ intervenant dans la relation (2.19), est calculée à partir de la consommation d'hydrogène dans la couche réactive, et de la densité de flux massique d'eau à l'interface anode/membrane :

$$-\vec{n}_a.\vec{u}_a = -\left(\frac{j_a}{2F}.M_{H_2} + \dot{m}_{H_2O}^{m-a}\right)/\rho_a \qquad \textbf{(2.20)}$$

la densité totale de flux massique d'eau étant donnée en fonction de la densité de flux molaire d'eau $\vec{N}_{H_2O}^{m-a}$ par :

$$\dot{m}_{H_2O}^{m-a} = \vec{n}_a.\vec{N}_{H_2O}^{m-a}.M_{H_2O} \quad \left[kg.m^{-2}.s^{-1}\right] \qquad \textbf{(2.21)}$$

La densité de flux molaire d'eau à l'interface anode/membrane de la teneur en eau λ côté membrane, et de l'isotherme de sorption λ_a d'eau côté anode (cf. relations (2.50) et (2.51)). Ainsi, en appliquant la loi de Henry, cette densité s'écrit [38, 39] :

$$\vec{n}_a.\vec{N}_{H_2O}^{m-a} = \frac{\rho_m}{EW}.\gamma.\left(\lambda_a - \lambda_{z=L_d}\right) \qquad \textbf{(2.22)}$$

expression dans laquelle ρ_m [kg.m^{-3}] est la masse volumique de la membrane, EW [kg.mol^{-1}] représente la masse équivalente de la membrane, et γ [m.s^{-1}] correspond au coefficient de transfert de masse de l'eau.

- *Frontières* $\partial\Omega_{\mathbf{collector}}^{\mathbf{a}}$ et $\partial\Omega_{\mathbf{GDL}}^{\mathbf{a,sym}}$ *:*

La plaque bipolaire $\partial\Omega_{\mathbf{collector}}^{\mathbf{a}}$ est supposée imperméable aux gaz, de même que les frontières $\partial\Omega_{\mathbf{GDL}}^{\mathbf{a,sym}}$ pour des raisons de symétrie. Ce qui s'écrit, pour la densité de flux massique d'hydrogène :

$$-\vec{n}_a.\left(-\rho_a.w_{H_2}.D_{H_2-H_2O}.\left[\vec{\nabla}x_{H_2O} + (x_{H_2O} - w_{H_2O}).\frac{\vec{\nabla}p_a}{p_a}\right] + \rho_a.w_{H_2}.\vec{u}_a\right) = 0 \qquad \textbf{(2.23)}$$

et pour la vitesse du mélange gazeux :

$$-\vec{n}_a.\vec{u}_a = 0 \qquad \textbf{(2.24)}$$

<u>Transport de charges :</u>

La condition aux limites pour le transport de charge sur la plaque bipolaire $\partial\Omega_{collector}^{a}$ peut être posée sous forme d'une densité de courant débitée par la pile :

$$-\vec{n}_a.\left(-\sigma_s.\vec{\nabla}\varphi_a\right) = J_{pile} \quad \textbf{(2.25)}$$

ou sous forme d'un potentiel imposé (φ_a = 0 V). La densité de courant générée sur l'interface anode/membrane $\partial\Omega^{a}_{GDL\text{-}mem}$ dépend de la concentration locale d'hydrogène, et sera définie dans la section 2.1.3 sur les couches de réaction. A ce niveau, on écrit simplement la continuité de la densité de courant normale :

$$-\vec{n}_a.\left(-\sigma_s.\vec{\nabla}\varphi_a\right) = -j_a \quad \textbf{(2.26)}$$

Sur les frontières isolantes $\partial\Omega^{a,in}_{GDL}$ et $\partial\Omega^{a,out}_{GDL}$, et sur les frontières $\partial\Omega^{a,sym}_{GDL}$ pour des raisons de symétrie, on écrit la nullité de la densité de courant normale :

$$\vec{n}_a.\vec{\nabla}\varphi_a = 0 \quad \textbf{(2.27)}$$

b. Cathode :

<u>Transport de gaz :</u>

- *Entrée de la cathode* $\partial\Omega^{c,in}_{GDL}$ *:*

De la même manière qu'à l'anode, les fractions molaires des gaz à l'entrée cathodique $\partial\Omega^{c,in}_{GDL}$ sont données comme conditions aux limites, en supposant que l'air sec contient 21% d'oxygène et 79% d'azote :

$$\begin{cases} x^{in}_{H_2Oc} = HR_c.\dfrac{p_{sat}(T)}{p_c} \\ x^{in}_{O_2} = 0,21.\left(1 - HR_c.\dfrac{p_{sat}(T)}{p_c}\right) \\ x^{in}_{N_2} = 0,79.\left(1 - HR_c.\dfrac{p_{sat}(T)}{p_c}\right) \end{cases} \quad \textbf{(2.28)}$$

Le débit d'air dépend de l'humidité relative HRc, et de la stoechiométrie ζ_c. Dans le cas d'une alimentation à débit constant, il s'écrit :

$$d_{air} = \frac{1}{x^{in}_{O_2}}\frac{I_{ref}}{4F}.\frac{RT^{in}_{air}}{p^{in}_c}.\zeta_c.1000.60 \quad \left[l.min^{-1}\right] \quad \textbf{(2.29)}$$

et la vitesse du mélange de gaz (H_2O vapeur, O_2 et N_2) entrant dans la pile est calculée comme ci-dessous, en notant $A_{canal\text{-}c}$ l'aire globale des canaux d'alimentation en air à la cathode :

$$u_c^{in} = \frac{1}{A_{canal-c}} \frac{1}{x_{O_2}^{in}} \frac{I_{ref}}{4F} . \frac{RT_{air}^{in}}{p_c^{in}} . \zeta_c \quad \left[m.s^{-1} \right] \tag{2.30}$$

Comme précédemment, la quantité d'oxygène à l'entrée cathodique peut également être exprimée par sa densité du flux massique [37, 40] :
De la même manière, on écrit la densité du flux massique d'oxygène à la cathode comme suit

$$\dot{m}_{O_2}^{in} = M_{O_2} . \zeta_c . \frac{J_{ref}}{4F} \quad \left[kg.m^{-2}.s^{-1} \right] \tag{2.31}$$

- *Sortie de la cathode* $\partial\Omega_{GDL}^{c,out}$ *:*

La densité de flux massique d'air est supposée convective à la sortie de la cathode, ce qui s'écrit pour l'oxygène :

$$-\vec{n}_c . \left(-\rho_c . w_{O_2} . \sum_{j=1}^{2} D_{O_2-j} . \left[\vec{\nabla} x_j + (x_j - w_j) . \frac{\vec{\nabla} p_c}{p_c} \right] \right) = 0 \tag{2.32}$$

et pour l'eau :

$$-\vec{n}_c . \left(-\rho_c . w_{H_2O} . \sum_{j=1}^{2} D_{H_2O-j} . \left[\vec{\nabla} x_j + (x_j - w_j) . \frac{\vec{\nabla} p_c}{p_c} \right] \right) = 0 \tag{2.33}$$

$\vec{n}_c$ étant le vecteur normal unitaire dirigé vers l'extérieur du domaine Ω_{GDL}^{c}. En termes de densités de flux massique, ces conditions s'écrivent :

$$\dot{m}_{O_2}^{out} = \dot{m}_{O_2}^{in} - M_{O_2} . \frac{J_{pile}}{4F} \quad \left[kg.m^{-2}.s^{-1} \right] \tag{2.34}$$

et :

$$\dot{m}_{H_2O}^{out} = \dot{m}_{H_2O}^{in} + \dot{m}_{H_2O}^{m-c} + \frac{J_{pile}}{2F} M_{H_2O} \quad \left[kg.m^{-2}.s^{-1} \right] \tag{2.35}$$

$\dot{m}_{H_2O}^{m-c}$ $[kg.m^{-2}.s^{-1}]$ étant la densité de flux massique d'eau venant de la membrane.

- *Interface membrane/cathode* $\partial\Omega_{GDL\text{-}mem}^{c}$ *:*

La consommation d'oxygène à l'interface membrane/cathode est calculée à partir de la densité de courant générée j_c :

$$-\vec{n}_c.\left(-\rho_c.w_{O_2}.\sum_{j=1}^{2}D_{O_2-j}.\left[\vec{\nabla}x_j+(x_j-w_j).\frac{\vec{\nabla}p_c}{p_c}\right]+\rho_c.w_{O_2}.\vec{u}_c\right)=\frac{j_c}{4F}M_{O_2} \quad \textbf{(2.36)}$$

avec j_c la densité de courant normale à l'interface cathode/membrane $\partial\Omega^c_{GDL\text{-}mem}$ (cf. section 2.1.3). Concernant l'eau, la densité totale de flux massique se compose de l'eau produite par la réaction, de l'eau venant de la membrane (fonction de la teneur en eau λ), et de l'eau adsorbée à côté couche de diffusion (fonction de l'isotherme de sorption λ_c) :

$$-\vec{n}_c.\left(-\rho_c w_{H_2O}.\sum_{j=1}^{2}D_{H_2O-j}.\left[\vec{\nabla}x_j+(x_j-w_j).\frac{\vec{\nabla}p_c}{p_c}\right]+\rho_c w_{H_2O}.\vec{u}_c\right)=\left(\frac{\rho_m}{EW}\gamma\left(\lambda_{z=L_d+L_m}-\lambda_c\right)-\frac{j_c}{2F}\right).M_{H_2O} \quad \textbf{(2.37)}$$

La vitesse du mélange u_c est déterminée à partir du flux d'oxygène consommé et du flux d'eau :

$$-\vec{n}_c.\vec{u}_c=\left(\frac{j_c}{4F}.M_{O_2}-\vec{n}_c.\vec{N}^{m-c}_{H_2O}.M_{H_2O}\right)/\rho_c \quad \textbf{(2.38)}$$

avec :

$$-\vec{n}_c.\vec{N}^{m-c}_{H_2O}=\left(\frac{\rho_m}{EW}\gamma\left(\lambda_{z=L_d+L_m}-\lambda_c\right)-\frac{j_c}{2F}\right) \quad \textbf{(2.39)}$$

avec $\lambda_{z=Ld+Lm}$ la teneur en eau à l'interface membrane/cathode côté membrane, et λ_c la teneur en eau à l'interface membrane/cathode côté GDL (cf. relations (2.50) et (2.51)).

- *Frontières* $\partial\Omega^c_{collector}$ et $\partial\Omega^{c,sym}_{GDL}$ *:*

Aux frontières $\partial\Omega^c_{collector}$ et $\partial\Omega^{c,sym}_{GDL}$, des conditions de densités de flux nulles sont appliquées :

$$-\vec{n}_c.\left(-\rho_c.w_{O_2}.\sum_{j=1}^{2}D_{O_2-j}.\left[\vec{\nabla}x_j+(x_j-w_j).\frac{\vec{\nabla}p_c}{p_c}\right]+\rho_c.w_{O_2}.\vec{u}_c\right)=0 \quad \textbf{(2.40)}$$

et :

$$-\vec{n}_c.\left(-\rho_c.w_{H_2O}.\sum_{j=1}^{2}D_{H_2O-j}.\left[\vec{\nabla}x_j+(x_j-w_j).\frac{\vec{\nabla}p_c}{p_c}\right]+\rho_c.w_{H_2O}.\vec{u}_c\right)=0 \quad \textbf{(2.41)}$$

En outre, la vitesse normale du mélange gazeux est imposée nulle sur ces frontières :

$$\vec{n}_c.\vec{u}_c=0 \quad \textbf{(2.42)}$$

Pour le transport de charge :

Les conditions aux limites sont analogues à celles exposées côté anode. Elles s'écrivent, sur la plaque bipolaire :

$$-\vec{n}_c.\left(-\sigma_s\vec{\nabla}\varphi_c\right) = -J_{pile} \tag{2.43}$$

Si une densité de courant est imposée, ou :

$$\varphi_c = V_{pile} \tag{2.44}$$

Si on impose le potentiel. A l'interface membrane/cathode, la continuité de la densité de courant normale s'exprime par :

$$-\vec{n}_c.\left(-\sigma_s.\vec{\nabla}\varphi_c\right) = -j_c \tag{2.45}$$

Les autres frontières (entrée, sortie, et frontières de symétrie) sont caractérisées par une densité normale de courant nulle :

$$\vec{n}_c.\vec{\nabla}\varphi_c = 0 \tag{2.46}$$

2.1.1.4 Lois paramétriques

a. Pression de saturation :

Plusieurs formules différentes ont été proposées pour déterminer la pression de saturation de l'eau. M. Wöhr a présenté dans ses travaux la formule empirique suivante [41] :

$$p_{sat}(T) = 10^{\left(A-\frac{B}{C+T-273}\right)}.100 \text{ [Pa]} \tag{2.47}$$

Dans cette relation, la température est en Kelvin, et les coefficients ont les valeurs suivantes : A = 8,073, B = 1656,39, et C = 226,86 K. Chun-Ying Hsu *et al.*, quant à eux [42], ont utilisé une autre formule où le logarithme décimal de p_{sat} est obtenu à partir d'un polynôme de température d'ordre 3. Dans ce cas, l'unité de p_{sat} est [atm] :

$$\begin{aligned}\log\left(p_{sat}(T)\right) = &-2{,}1794 + 0{,}02953.(T-273) - 9{,}1837.10^{-5}.(T-273)^2 \\ &+1{,}4454.10^{-7}.(T-273)^3\end{aligned} \tag{2.48}$$

b. Coefficients de diffusion binaire du mélange gazeux :

D_{ij}^{eff} est le coefficient de diffusion effectif en milieu poreux du mélange binaire des gaz i et j [$m^2.s^{-1}$]. Il est déterminé de la manière empirique suivante [38] :

$$D_{ij} = D_{ij}^{0}(T_0, p_0).\frac{p_0}{p}.\left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,5} \quad \textbf{(2.49)}$$

La pression de référence p_0 vaut 1 atm, et la température de référence T_0 est choisie selon le couple de gaz considéré. Les différentes valeurs des D_{ij}^{0}, coefficients de diffusion binaire pour les conditions de pression et de température de référence, sont données dans le tableau 2.1.

Gaz binaire	Température de référenceT_0 [K]	Unité	Valeur
$D^0_{H_2,H_2O}$	307,1	$m^2.s^{-1}$	$9,15.10^{-5}$
$D^0_{O_2,H_2O}$	308,1	$m^2.s^{-1}$	$2,82.10^{-5}$
$D^0_{O_2,N_2}$	293,2	$m^2.s^{-1}$	$2,2.10^{-5}$
$D^0_{N_2,H_2O}$	307,5	$m^2.s^{-1}$	$2,56.10^{-5}$

Tableau 2.1 : Diffusivité binaire à 1 atm [38]

c. Adsorption isotherme :

Aux interfaces membrane/diffuseurs a lieu le changement de phase de l'eau (phase vapeur dans les diffuseurs, et phase liquide dans la membrane). Ce phénomène est nommé sorption. La structure poreuse du site polymère permet l'adsorption de l'eau existant dans les couches de diffusion sous forme de gaz [43, 44]. Supposant l'équilibre thermodynamique entre la vapeur d'eau dans les couches de support et de l'eau liquide dans le polymère, la courbe de sorption de Hinatsu et al. [45] permet le calcul des teneurs en eau, λ_a et λ_c, en fonction de l'activité de l'eau vapeur, à 30°C :

$$\lambda_{30^0C} = 0,043 + 17,81.a - 39,85.a^2 + 36.a^3 \quad \textbf{(2.50)}$$

et à 80°C :

$$\lambda_{80^0C} = 0,3 + 10,8.a - 16.a^2 + 14,1.a^3 \quad \textbf{(2.51)}$$

l'activité de l'eau vapeur dans les couches de diffusion étant calculée à partir de la concentration en eau et de la pression de saturation à la température de pile considérée, au niveau de l'interface membrane/diffuseur :

$$a = c_{H2O} \frac{RT}{p_{sat}(T)} \tag{2.52}$$

Pour une température intermédiaire entre 30°C et 80°C, on estime la teneur en eau en interpolant d'une manière linéaire ces deux courbes.

2.1.2 Membrane

2.1.2.1 Transport d'eau

Le transport de l'eau dans la membrane est décrit par le modèle phénoménologique donné par les références [16, 20]. Il est la combinaison de deux mouvements : un diffusif créé par les gradients de concentration en eau dans la membrane, et l'autre électro-osmotique engendré par des amas de molécules d'eau emportées par des protons $(H_2O)_nH^+$ quand ils traversent la membrane de l'anode vers la cathode. Le nombre de molécules d'eau emportées par un proton, n_d, est appelé le coefficient de transport de l'eau par l'effet électro-osmotique. La densité de flux molaire de l'eau transportée dans la membrane est définie en [mol.m^{-2}.s^{-1}] et s'écrit :

$$\vec{N}^{m}_{H_2O} = n_d . \frac{-\sigma_m . \vec{\nabla} \varphi_m}{F} - D^{m}_{H_2O} . \vec{\nabla} c_{H_2O} \tag{2.53}$$

où φ_m est le potentiel de la membrane [V], σ_m la conductivité ionique de la membrane [S.m^{-1}] et $D^{m}_{H_2O}$ [m^2.s^{-1}] le coefficient de diffusion d'eau dans la membrane. Ces deux derniers paramètres dépendent fortement de la teneur en eau. L'équation de conservation de la quantité d'eau s'écrit :

$$\frac{\partial c_{H_2O}}{\partial t} + \vec{\nabla} . \vec{N}^{m}_{H_2O} = 0 \tag{2.54}$$

2.1.2.2 Transport de charges

Le bilan de charges dans la membrane s'écrit de la manière suivante :

$$\vec{\nabla} . (-\sigma_m . \vec{\nabla} \varphi_m) = 0 \tag{2.55}$$

Dans ce travail, la teneur locale en eau dans le polymère sera modélisée en 2D. La résistance ohmique interne de la membrane est calculée à partir de la chute de tension ohmique (la différence de potentiel entre le potentiel à l'interface anode/membrane et le potentiel à l'interface membrane/cathode).

2.1.2.3 Conditions aux limites

Transport d'eau dans la membrane :

- *Interfaces électrode/membrane* $\partial\Omega^{a}_{GDL\text{-}mem}$ *et* $\partial\Omega^{c}_{GDL\text{-}mem}$ *:*

Aux interfaces anode/membrane et membrane/cathode, on écrit la continuité de la densité de flux molaire d'eau. Compte tenu des (2.22) et (2.39), on a donc à l'anode :

$$-\vec{n}_m.\vec{N}^{m}_{H_2O} = \frac{\rho_m}{EW}.\gamma.\left(\lambda_a - \lambda_{z=L_d}\right) \quad \textbf{(2.56)}$$

et à la cathode :

$$-\vec{n}_m.\vec{N}^{m}_{H_2O} = -\left(\frac{\rho_m}{EW}.\gamma.\left(\lambda_{z=L_d+L_m} - \lambda_c\right) - \frac{j_c}{2F}\right) \quad \textbf{(2.57)}$$

- *Frontières* $\partial\Omega^{sym}_{mem}$ *:*

Par symétrie, la densité de flux molaire normal d'eau sur les frontières symétriques $\partial\Omega^{sym}_{mem}$ est nulle :

$$\vec{n}_m.\vec{N}^{m}_{H_2O} = 0 \quad \textbf{(2.58)}$$

Transport de charges :

Aux interfaces anode/membrane et membrane cathode, on écrit la continuité de la densité de courant, à savoir, côté anode :

$$-\vec{n}_m.\left(-\sigma_m.\vec{\nabla}\varphi_m\right) = j_a \quad \textbf{(2.59)}$$

et côté cathode :

$$-\vec{n}_m.\left(-\sigma_m.\vec{\nabla}\varphi_m\right) = j_c \quad \textbf{(2.60)}$$

Sur les frontières $\partial\Omega^{sym}_{mem}$, et toujours pour des raisons de symétrie, la densité de courant normale est nulle :

$$\vec{n}_m.\vec{\nabla}\varphi_m = 0 \quad \textbf{(2.61)}$$

2.1.2.4 Lois paramétriques

a. Coefficient de diffusion d'eau dans la membrane :

Le coefficient de diffusion d'eau dans la membrane $D^{m}_{H_2O}$ dépend fortement de la teneur locale en eau, laquelle est définie comme le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de sites sulfoniques (SO_3^-) disponibles dans le polymère :

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}} \tag{2.62}$$

La teneur en eau peut également être définie en fonction de la masse équivalente EW, la masse volumique de la membrane sèche ρ_m et la concentration en eau dans la membrane c_{H2O} comme suit :

$$\lambda = \frac{EW}{\rho_m}.c_{H_2O} \tag{2.63}$$

En pratique, la valeur de λ varie entre 2 et 22 environ.

Le coefficient de diffusion d'eau dans la membrane dépend également du type de membrane. Pour la membrane de type Nafion, A. C. West et T. F. Fuller [46] ont donné dans leur étude la formule suivante :

$$D^{m}_{H_2O} = 3{,}5.10^{-7}.\exp\left(\frac{-2436}{T}\right).\lambda \tag{2.64}$$

Motupally [47] a présenté une autre formule pour déterminer ce coefficient de transport d'eau en fonction de la teneur λ :

$$D^{m}_{H_2O} = \begin{cases} 3{,}1.10^{-7}.\lambda.\left[\exp(0{,}28.\lambda)-1\right].\exp\left(\frac{-2346}{T}\right) \text{ si } \lambda \leq 3 \\ 4{,}17.10^{-8}.\lambda.\left[1+161.\exp(-\lambda)\right].\exp\left(\frac{-2346}{T}\right) \text{ si } \lambda > 3 \end{cases} \tag{2.65}$$

Enfin, toujours pour les membranes de type Nafion, Neubrand *et al.* [48] ont adopté la formule empirique suivante :

$$D^{m}_{H_2O} = 10^{-10{,}775+0{,}3436\lambda-0{,}0189\lambda^2+0{,}0004\lambda^3}.\exp\left[\left(2640.(-0{,}6\lambda)+1517\right).\left(\frac{1}{353}-\frac{1}{T}\right)\right] \tag{2.66}$$

Il y a quelques années, une étude a présenté une relation déduite de l'expérience pour l'estimation du coefficient $D^{m}_{H_2O}$ dans la membrane de type Gore-Select [49] :

$$D^{m}_{H_2O} = 0{,}5.10^{-10}.\exp\left[2416\left(\frac{1}{303}-\frac{1}{T}\right)\right].(2{,}563 - 0{,}33.\lambda + 0{,}0264.\lambda^2 - 0{,}000671.\lambda^3) \quad \textbf{(2.67)}$$

b. Coefficient électro-osmotique :

Le coefficient n_d intervenant dans l'équation (2.53) a été expérimentalement mesuré par Springer *et al.* [16] pour une membrane du type Nafion :

$$n_d = \frac{2{,}5}{22}.\lambda \quad \textbf{(2.68)}$$

Pour le même type de Nafion, T. A. Zawodzinski *et al.* [50] ont pris pour n_d une valeur constante égale à 1 sur l'intervalle de teneur en eau [5, 14]. Pour $\lambda<5$, une relation de proportionnalité est adoptée, les auteurs considérant que le coefficient électro-osmotique est nul pour $\lambda=0$. Pour $\lambda>14$, n_d augmente de façon linéaire [51] :

$$n_d = \begin{cases} 0{,}2.\lambda \quad \text{pour } \lambda < 5 \\ 1 \quad \text{pour } 5 \le \lambda \le 14 \\ 0{,}1875.\lambda - 1{,}625 \text{ pour } \lambda > 14 \end{cases} \quad \textbf{(2.69)}$$

D'ailleurs, ce coefficient a récemment été mesuré à environ 1,07 [49, 52] pour une membrane de type Gore ®.

c. Conductivité ionique de la membrane :

Les références [53] et [54] proposent, pour la conductivité ionique en fonction de la teneur en eau, et dans le cas où $\lambda>1$, la détermination empirique suivante :

$$\sigma_m = (0{,}5139.\lambda - 0{,}326).\exp\left[1268.\left(\frac{1}{303}-\frac{1}{T}\right)\right] \quad \textbf{(2.70)}$$

D'autre part, dans un article de Neubrand *et al.* [48], on trouve la formule de calcul suivante, formule valable quelque soit la valeur de λ :

$$\sigma_m = (0{,}0014\lambda^3 + 0{,}0298\lambda^2 + 0{,}2658\lambda).\exp\left[\left(2640.\exp(-0{,}6\lambda) + 1183\right).\left(\frac{1}{303}-\frac{1}{T}\right)\right] \quad \textbf{(2.71)}$$

2.1.3 Couches de réaction (CL)

2.1.3.1 Modèle à faible courant (Butler-Volmer)

Les couches de réaction sont les lieux dans lesquels les réactions électrochimiques se produisent. Dû au processus de frittage, une partie du catalyseur se trouve dans la membrane. Dans la mesure où ces couches sont très minces par rapport aux autres éléments de la pile à combustible (canaux, GDL), elles sont considérées comme des interfaces, ou des conditions aux limites, dans les modèles mathématiques. Afin d'obtenir la distribution de la densité de courant locale sur la surface de catalyseur, l'équation cinétique de Butler-Volmer [55, 56] est utilisée dans les modèles statiques et dynamiques. A très faible courant (quelques µA ou moins), cette équation assure une tension de pile de simulation cohérente (contrairement au modèle d'agglomérat présenté section 2.1.3.2). C'est-à-dire que la tension de pile reste inférieure à la tension d'équilibre. Les densités de courant sont calculées comme suit [56], côté anode :

$$j_a = j_a^0 \left(\frac{c_{H_2}}{c_{H_2}^{ref}} \right)^{0.5} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_a \right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_a \right) \right] \tag{2.72}$$

et côté cathode :

$$j_c = j_c^0 \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^{ref}} \right) \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_c \right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c \right) \right] \tag{2.73}$$

où α_a et α_c sont les deux coefficients de transfert de charge, et c_{H_2} et c_{O_2} sont les concentrations en hydrogène et en oxygène aux interfaces membrane/électrode. Elles sont calculées par la loi de Henry :

$$c_{H_2} = \frac{p_a . x_{H_2}}{K_{H_2}} \tag{2.74}$$

et :

$$c_{O_2} = \frac{p_c . x_{O_2}}{K_{O_2}} \tag{2.75}$$

K_{H2} et K_{O2} étant les constantes de Henry de l'hydrogène et de l'oxygène. Dans les équations (2.72) et (2.73), les surtensions d'activation $\eta_{a,c}$ [V] sont déterminées à partir des potentiels locaux des électrodes et de la membrane :

$$\eta_{a,c} = \varphi_{a,c} - \varphi_m - E_{a,c}^{eq} \tag{2.76}$$

avec $E_{a,c}^{eq}$ les potentiels d'équilibre de l'anode et de la cathode [57]. Le potentiel d'équilibre de l'anode est nul, et celui de la cathode dépend de la température de pile (en Kelvin) selon l'expression :

$$E_c^{eq} = 1{,}23 - 0{,}9.10^{-3}(T - 298) \tag{2.77}$$

2.1.3.2 Modèle d'agglomérat à fort courant

Pour intégrer dans la simulation le transport des réactants dans les couches d'activation, Gloaguen *et al.* [58] ont noté que le modèle d'agglomérat était plus précis que le modèle macro-homogène. De fait, ce modèle d'agglomérat décrit deux processus de transport des réactants vers les sites de catalyseur : (i) le premier présente la diffusion des gaz à travers les pores secondaires entre les agglomérats, et (ii) le deuxième intègre la dissolution des réactants dans l'électrolyte avant d'atteindre les couches de réaction. En appliquant ce type de modèle, Siegel *et al.* [53] ont montré que la performance de la pile à combustible dépendait considérablement de la structure de catalyseur.

Les densités de courant ioniques, $j_{a,c}$ [A.m^{-2}], sont liées aux densités moyennes de courant $j_{agg}^{a,c}$ sur la surface des particules d'agglomérats [59, 60] :

$$j_{a,c} = L_{act}.(1-\varepsilon_{cl}).j_{a,c}^{agg} \tag{2.78}$$

avec L_{act} l'épaisseur de la couche de réaction [m], et ε_{cl} la porosité de la couche de réaction. Les densités volumiques de courant $j_{a,c}^{agg}$ [A.m^{-3}] sont déterminées en appliquant l'équation de diffusion et l'équation électrocinétique de Butler-Volmer [55] pour les agglomérats. Ce qui donne, à l'anode :

$$j_a^{agg} = -6n_a^{e-}.F.\left(\frac{D_{H_2}^{agg}}{R_{agg}^2}\right).\left(c_{H_2}^{agg} - c_{H_2}^{ref}.\exp\left(\frac{2F}{RT}\eta_a\right)\right).\left(1 - R_{agg}.\sqrt{\frac{j_a^0.S_a}{2.F.c_{H_2}^{ref}.D_{H_2}^{agg}}}.\coth\left(R_{agg}.\sqrt{\frac{j_a^0.S_a}{2.F.c_{H_2}^{ref}.D_{H_2}^{agg}}}\right)\right) \tag{2.79}$$

$D_{H_2}^{agg}$ est le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les agglomérats [m^2.s^{-1}], R_{agg} est le rayon de l'agglomérat [m]. La concentration de l'hydrogène dans la couche de réaction anodique est celle donnée par l'équation (2.74) :

$$c_{H_2}^{agg} = c_{H_2} \tag{2.80}$$

S_a représente la surface spécifique par une unité de volume dans chaque particule agglomérat. Le nombre de charges pour l'anode : $n_a^{e-} = 1$. A la cathode, de la même façon, la densité moyenne de courant j_{agg}^c est calculée comme ci-dessous :

$$j_c^{agg} = 6n_c^{e-}.F.\left(\frac{D_{O_2}^{agg}}{R_{agg}^2}\right).c_{O_2}^{agg}.\left(1 - R_{agg}.\sqrt{\frac{j_c^0.S_a}{4.F.c_{O_2}^{ref}.D_{O_2}^{agg}}.\exp\left(-\frac{0,5.F}{R.T}\eta_c\right)}.\coth\left(R_{agg}.\sqrt{\frac{j_c^0.S_a}{4.F.c_{O_2}^{ref}.D_{O_2}^{agg}}.\exp\left(-\frac{0,5.F}{R.T}\eta_c\right)}\right)\right) \quad \textbf{(2.81)}$$

avec ici $n_c^{e-} = 2$. La concentration en oxygène dans la couche de réaction anodique est celle de l'équation (2.75) :

$$c_{O_2}^{agg} = c_{O_2} \quad \textbf{(2.82)}$$

Les densités de courant d'échange $j_{a,c}^0$ [A.m^{-2}] expriment les vitesses de réaction du côté anodique et cathodique (respectivement).

Dans ce travail de thèse, les deux densités de courant $j_{a,c}$ sont utilisées comme conditions aux limites à l'interface anode/membrane et membrane/cathode (continuité des densités de courant aux interfaces). On pourrait également introduire les termes sources $j_{a,c}^{agg}$ dans l'évaluation de la divergence des densités de courant aux électrodes [61, 62]. A noter aussi qu'à très faible courant (quelques µA ou moins), le calcul des densités de courant générées dans les couches d'activation par les relations (2.79) et (2.81) donne des surtensions aberrantes (la tension de pile qui en résulte est supérieure à la tension d'équilibre).

2.1.4 Synthèse

2.1.4.1 Résumé des équations

Le modèle 2D décrit le transport des gaz dans les couches de diffusion en 2D, transport qui se compose de la diffusion binaire de Stefan-Maxwell et de la convection par gradient de pression. Les couches de réaction sont modélisées en appliquant les équations de Butler-Volmer pour calculer les densités de courant générées dans ces couches. Le mécanisme de transport de l'eau dans la membrane dépend du gradient de concentration en eau, et de la répartition du potentiel dans la membrane. Enfin, le transport de charges électriques dans les électrodes et dans la membrane est basé sur la seule loi d'Ohm. Les domaines considérés sont la couche de diffusion anodique, la couche de diffusion cathodique, et la membrane (respectivement Ω_{GDL}^a , Ω_{GDL}^c et Ω_{mem} Les inconnues du problème sont, dans Ω_{GDL}^a :

- la fraction massique des gaz w_{H2} et w_{H2Oa},
- la pression du mélange gazeux p_a,
- le potentiel électrique de l'électrode φ_a,
- la vitesse du mélange gazeux $\vec{u}_a$,

dans Ω_{mem} :

- le potentiel électrique de l'électrolyte φ_m,
- la concentration en eau liquide c_{H2O},

et dans Ω^c_{GDL} :

- la fraction massique des gaz w_{O2}, w_{H2Oc} et w_{N2},
- la pression du mélange gazeux p_c,
- le potentiel électrique de l'électrode φ_c,
- la vitesse du mélange gazeux $\vec{u}_c$,

Les équations utilisées dans notre modèle 2D transitoire sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Phénomène	**Équation**	**Domaine**	**Eq.**
Continuité pour chaque gaz	$\frac{\partial}{\partial t}(\rho.\varepsilon.w_i)+\vec{\nabla}.\left(-\rho.w_i.\sum_{j=1}^{N}D_{ij}.\left[\vec{\nabla}x_j+(x_j-w_j).\frac{\vec{\nabla}p}{p}\right]+\rho.w_i.\vec{u}\right)=0$	Ω^a_{GDL} Ω^c_{GDL}	**(2.7)**
Continuité pour le mélange	$\frac{\partial}{\partial t}(\rho.\varepsilon)+\vec{\nabla}.(\rho.\vec{u})=0$ avec $\vec{u}=-\frac{k_p}{\mu}.\vec{\nabla}p$	Ω^a_{GDL} Ω^c_{GDL}	**(2.1)** **(2.2)**
Transport d'eau liquide	$\vec{N}^m_{H_2O}=n_d.\frac{-\sigma_m.\vec{\nabla}\varphi_m}{F}-D^m_{H_2O}.\vec{\nabla}c_{H_2O}$	Ω_{mem}	**(2.53)**
Continuité de la quantité d'eau	$\frac{\partial c_{H_2O}}{\partial t}+\vec{\nabla}.\vec{N}^m_{H_2O}=0$	Ω_{mem}	**(2.54)**
Transport de charges	$\vec{j}=-\sigma.\vec{\nabla}\varphi$	Ω^a_{GDL} Ω^c_{GDL} Ω_{mem}	**(2.10)**
Continuité de la charge	$\vec{\nabla}.(-\sigma.\vec{\nabla}\varphi)=0$	Ω^a_{GDL} Ω^c_{GDL} Ω_{mem}	**(2.11)**

Tableau 2.2 : Équations utilisées dans le modèle

2.1.4.2 Conditions aux limites

Anode : le transport des gaz à l'anode s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_a.\varepsilon.w_{H_2}\right)+\vec{\nabla}.\left(-\rho_a.w_{H_2}.D_{H_2-H_2O}.\left[\vec{\nabla}x_{H_2O}+(x_{H_2O}-w_{H_2O}).\frac{\vec{\nabla}p_a}{p_a}\right]+\rho_a.w_{H_2}.\vec{u}_a\right)=0 \\ w_{H_2}+w_{H_2O}=1 \end{cases} \quad \textbf{(2.83)}$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} \partial\Omega^{a,in}_{GDL} : x_{H_2} = x^{in}_{H_2} \\ \partial\Omega^{a}_{collector}, \partial\Omega^{a,sym}_{GDL} : \vec{n}_a.\left(-\rho_a w_{H_2} D_{H_2-H_2O}.\left[\vec{\nabla}x_{H_2O}+(x_{H_2O}-w_{H_2O})\frac{\vec{\nabla}p_a}{p_a}\right]+\rho_a w_i \vec{u}_a\right)=0 \\ \partial\Omega^{a,out}_{GDL} : -\vec{n}_a.\left(-\rho_a w_{H_2} D_{H_2-H_2O}.\left[\vec{\nabla}x_{H_2O}+(x_{H_2O}-w_{H_2O})\frac{\vec{\nabla}p_a}{p_a}\right]\right)=0 \\ \partial\Omega^{a}_{GDL\text{-}mem} : -\vec{n}_a.\left(-\rho_a w_{H_2} D_{H_2-H_2O}.\left[\vec{\nabla}x_{H_2O}+(x_{H_2O}-w_{H_2O})\frac{\vec{\nabla}p_a}{p_a}\right]+\rho_a w_i \vec{u}_a\right)=-\frac{j_a}{2F}M_{H_2} \end{cases}$$

(2.84)

La convection du mélange gazeux dans la couche de diffusion est représentée par sa vitesse qui dépend du gradient de pression totale. Afin d'exprimer la conservation de la quantité de mouvement, une équation de continuité en utilisant la loi de Darcy s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_a.\varepsilon\right)+\vec{\nabla}.(\rho_a.\vec{u}_a)=0 \\ \vec{u}_a=-\frac{k_p}{\mu}.\vec{\nabla}p_a \end{cases} \quad \textbf{(2.85)}$$

avec les conditions aux limites pour la couche de diffusion :

$$\begin{cases} \partial\Omega^{a,in}_{GDL} : -\vec{n}_a.\vec{u}_a = u^{in}_a \\ \partial\Omega^{a}_{collector}, \partial\Omega^{a,sym}_{GDL} : \vec{n}_a.\vec{u}_a = 0 \\ \partial\Omega^{a}_{GDL\text{-}mem} : -\vec{n}_a.\vec{u}_a = -\left(\frac{j_a}{2F}.M_{H_2}-\vec{n}_a.\vec{N}^{m-a}_{H_2O}.M_{H_2O}\right)/\rho_a \\ \partial\Omega^{a,out}_{GDL} : p = p^{out}_a \end{cases} \quad \textbf{(2.86)}$$

A l'anode, la conservation du courant doit être vérifiée :

$$\vec{\nabla}.(-\sigma_s.\vec{\nabla}\varphi_a)=0 \quad \textbf{(2.87)}$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} \partial\Omega_{GDL}^{a,in}, \partial\Omega_{GDL}^{a,out}, \partial\Omega_{GDL}^{a,sym} : \vec{n}_a.\vec{\nabla}\varphi_a = 0 \\ \partial\Omega_{collector}^{a} : \ -\vec{n}_a.\left(-\sigma_s.\vec{\nabla}\varphi_a\right) = J_{pile} \\ \partial\Omega_{GDL\text{-}mem}^{a} : -\vec{n}_a.\left(-\sigma_s.\vec{\nabla}\varphi_a\right) = -j_a \end{cases} \quad \textbf{(2.88)}$$

Membrane : Dans la membrane, on a la conservation de la quantité d'eau et de la charge :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c_{H_2O}}{\partial t} + \vec{\nabla}.\vec{N}_{H_2O}^{m} = 0 \\ \vec{\nabla}.(-\sigma_m.\vec{\nabla}\varphi_m) = 0 \end{cases} \quad \textbf{(2.89)}$$

Auxquelles s'ajoutent les conditions de continuité de flux aux frontières $\partial\Omega_{GDL\text{-}mem}^{a,c}$ et des conditions de symétrie en $\partial\Omega_{mem}^{sym}$, pour le transport d'eau :

$$\begin{cases} \partial\Omega_{mem}^{sym} : \vec{n}_m.\vec{N}_{H_2O}^{m} = 0 \\ \partial\Omega_{GDL\text{-}mem}^{a} :- \vec{n}_m.\vec{N}_{H_2O}^{m} = \dfrac{\rho_m}{EW}.\gamma.\left(\lambda_a - \lambda_{z=L_d}\right) \\ \partial\Omega_{GDL\text{-}mem}^{c} : -\vec{n}_m.\vec{N}_{H_2O}^{m} = -\left(\dfrac{\rho_m}{EW}.\gamma.\left(\lambda_{z=L_d+L_m} - \lambda_c\right) - \dfrac{j_c}{2F}\right) \end{cases} \quad \textbf{(2.90)}$$

et pour le transport d'ions :

$$\begin{cases} \partial\Omega_{mem}^{sym} : \vec{n}_m.\vec{\nabla}\varphi_m = 0 \\ \partial\Omega_{GDL\text{-}mem}^{a} :- \vec{n}_m.\left(-\sigma_m.\vec{\nabla}\varphi_m\right) = j_a \\ \partial\Omega_{GDL\text{-}mem}^{c} : -\vec{n}_m.\left(-\sigma_m.\vec{\nabla}\varphi_m\right) = j_c \end{cases} \quad \textbf{(2.91)}$$

Cathode : le mélange gazeux se compose d'O_2, N_2, H_2O. La diffusion et la convection de ces gaz sont décrites dans les équations suivantes :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\rho_c.\varepsilon.w_{O_2}\right) + \vec{\nabla}.\left(-\rho_c.w_{O_2}.\sum_{j=1}^{2} D_{O_2j}.\left[\vec{\nabla}x_j + (x_j - w_j).\dfrac{\vec{\nabla}p_c}{p_c}\right] + \rho_c.w_{O_2}.\vec{u}_c\right) = 0 \\ \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\rho_c.\varepsilon.w_{H_2O}\right) + \vec{\nabla}.\left(-\rho_c.w_{H_2O}.\sum_{j=1}^{2} D_{H_2Oj}.\left[\vec{\nabla}x_j + (x_j - w_j).\dfrac{\vec{\nabla}p_c}{p_c}\right] + \rho_c.w_{H_2O}.\vec{u}_c\right) = 0 \\ w_{O_2} + w_{H_2O} + w_{N_2} = 1 \end{cases} \quad \textbf{(2.92)}$$

avec les conditions aux limites ci-dessous pour le transport d'oxygène :

$$\begin{cases} \partial\Omega_{GDL}^{c,in} : x_{O_2} = x_{O_2}^{in} \\ \partial\Omega_{collector}^{c}, \partial\Omega_{GDL}^{c,sym} : \vec{n}_c.\left(-\rho_c.w_{O_2}.\sum_{j=1}^{2} D_{O_2-j}.\left[\vec{\nabla}x_j + (x_j - w_j).\frac{\vec{\nabla}p_c}{p_c}\right] + \rho_c.w_{O_2}.\vec{u}_c\right) = 0 \\ \partial\Omega_{GDL}^{c,out} : -\vec{n}_c.\left(-\rho_c.w_{O_2}.\sum_{j=1}^{2} D_{O_2-j}.\left[\vec{\nabla}x_j + (x_j - w_j).\frac{\nabla p_c}{p_c}\right]\right) = 0 \\ \partial\Omega_{GDL\text{-}mem}^{c} : -\vec{n}_c.\left(-\rho_c.w_{O_2}.\sum_{j=1}^{2} D_{O_2-j}.\left[\vec{\nabla}x_j + (x_j - w_j).\frac{\vec{\nabla}p_c}{p_c}\right] + \rho_c.w_{O_2}.\vec{u}_c\right) = -\frac{j_c}{4F}M_{O_2} \end{cases} \quad \textbf{(2.93)}$$

et les suivantes pour le transport de vapeur d'eau :

$$\begin{cases} \partial\Omega_{GDL}^{c,in} : \ x_{H_2O_c} = x_{H_2O,cathode}^{in} \\ \partial\Omega_{collector}^{c}, \partial\Omega_{GDL}^{c,sym} : \vec{n}_c.\left(-\rho_c w_{H_2O}.\sum_{j=1}^{2} D_{H_2O-j}.\left[\vec{\nabla}x_j + (x_j - w_j).\frac{\vec{\nabla}p_c}{p_c}\right] + \rho_c w_{H_2O}\vec{u}_c\right) = 0 \\ \partial\Omega_{GDL}^{c,out} : \ -\vec{n}_c.\left(-\rho_c w_{H_2O}.\sum_{j=1}^{2}\left[D_{H_2O-j}.\vec{\nabla}x_j + (x_j - w_j).\frac{\nabla p_c}{p_c}\right]\right) = 0 \\ \partial\Omega_{GDL\text{-}mem}^{c} : -\vec{n}_c.\left(-\rho_c w_{H_2O}.\sum_{j=1}^{2} D_{H_2O-j}.\left[\vec{\nabla}x_j + (x_j - w_j).\frac{\vec{\nabla}p_c}{p_c}\right] + \rho_c w_{H_2O}\vec{u}_c\right) = \left(\frac{\rho_m}{EW}\gamma\left(\lambda_{z=L_d+L_m} - \lambda_c\right) - \frac{j_c}{2F}\right).M_{H_2O} \end{cases}$$

(2.94)

Le calcul du champ de vitesse du mélange gazeux, sous l'influence du gradient de pression totale, est régie par :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_c.\varepsilon) + \vec{\nabla}.(\rho_c.\vec{u}_c) = 0 \\ \vec{u}_c = -\frac{k_p}{\mu}.\vec{\nabla}p_c \end{cases} \quad \textbf{(2.95)}$$

avec les conditions aux limites :

$$\begin{cases} \partial\Omega_{GDL}^{c,in} : -\vec{n}_c.\vec{u}_c = u_c^{in} \\ \partial\Omega_{collector}^{c}, \partial\Omega_{GDL}^{c,sym} : \vec{n}_c.\vec{u}_c = 0 \\ \partial\Omega_{GDL\text{-}mem}^{c} : -\vec{n}_c.\vec{u}_c = \left(\frac{j_c}{4F}.M_{O_2} + \left(\frac{\rho_m}{EW}.\gamma.\left(\lambda_{z=L_d+L_m} - \lambda_c\right) - \frac{j_c}{2F}\right).M_{H_2O}\right)/\rho_c \\ \partial\Omega_{GDL}^{c,out} : p = p_c^{out} \end{cases} \quad \textbf{(2.96)}$$

Enfin, le transport de charges vérifie :

$$\vec{\nabla}.(-\sigma_s.\vec{\nabla}\varphi_c) = 0 \tag{2.97}$$

avec les conditions aux limites :

$$\begin{cases} \partial\Omega_{GDL}^{c,in}, \partial\Omega_{GDL}^{c,out}, \partial\Omega_{GDL}^{c,sym} : \vec{n}_c.\vec{\nabla}\varphi_c = 0 \\ \partial\Omega_{collector}^{c} :- \vec{n}_c.\left(-\sigma_s\vec{\nabla}\varphi_c\right) = -J_{pile} \\ \partial\Omega_{GDL\text{-}mem}^{c} : -\vec{n}_c.\left(-\sigma_s.\vec{\nabla}\varphi_c\right) = -j_c \end{cases} \tag{2.98}$$

L'ensemble de ces conditions aux limites est rappelé figure 2.4.

2.1.4.3 Géométrie et paramètres du modèle

La géométrie et les conditions de fonctionnement de la cellule sont présentées dans le tableau suivant.

Paramètre	**Symbole**	**Valeur**
Hauteur de l'entrée du canal	L_{ch}	5.10^{-4} m
Hauteur de la sortie du canal	L_{ch}	5.10^{-4} m
Hauteur de la plaque bipolaire	L_{sh}	10^{-3} m
Epaisseur de la GDL	L_d	4.10^{-4} m
Epaisseur de la membrane (Gore®)	L_m	$(15\text{-}30).10^{-6}$ m
Surface active	A_{active}	100 cm^2
Température de la pile	T	60°C
Température de H_2 à l'entrée	$T_{H_2}^{in}$	18°C
Température de l'air à l'entrée	T_{air}^{in}	40°C
Humidité relative du côté cathode	RH_c	79 %
Humidité relative du côté anode	RH_a	0 %
Pressions des entrées anodique et cathodique	$p^{a,c}{}_{in}$	$1{,}013.10^5$ Pa
Pressions des sorties anodique et cathodique	$p^{a,c}{}_{out}$	$1{,}013.10^5$ Pa

Tableau 2.3 : Géométries et paramètres de fonctionnement

Les paramètres, comme la perméabilité des gaz dans les couches de diffusion, la viscosité des gaz, la conductivité électronique des électrodes, le coefficient de transfert de masse sont indiqués dans le tableau 2.4.

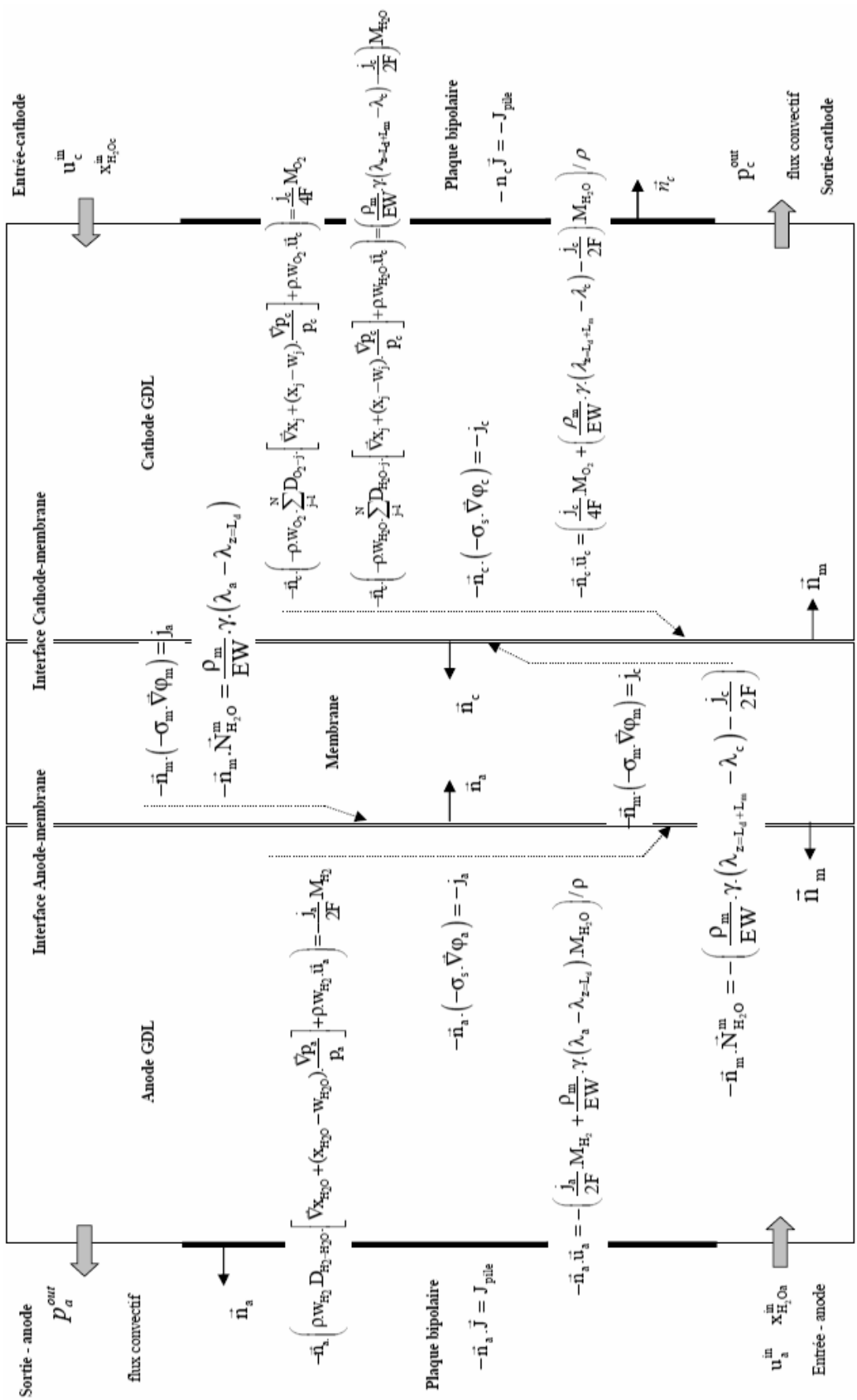


Figure 2.4 : Résumé des conditions aux limites du modèle 2D

Paramètre	Symbole	Valeur	Unité	Ref.
Perméabilité de gaz	k_p	10^{-13}	m^2	[58]
Viscosité des gaz à l'anode	μ_a	$2{,}03.10^{-5}$	$kg.m^{-1}.s^{-1}$	[63]
Viscosité des gaz à la cathode	μ_c	$1{,}05.10^{-5}$	$kg.m^{-1}.s^{-1}$	[63]
Conductivité des électrodes	σ_s	1000	$S.m^{-1}$	[59]
Coefficient de concentration de Henry pour H_2	K_{H2}	$3{,}4.10^4$	$Pa.m^3.mol^{-1}$	[59]
Coefficient de concentration de Henry pour O_2	K_{O2}	$3{,}2.10^4$	$Pa.m^3.mol^{-1}$	[59]
Coefficient de transfert de masse	γ	$1{,}14.10^{-4}$	$m.s^{-1}$	[38]
Porosité des GDLs	ε	0,6	-	[57]
Courant de référence	I_{ref}	40	A	
Stoechiométrie à l'anode	ζ_a	1	-	
Stoechiométrie à la cathode	ζ_c	1	-	

Tableau 2.4 : Paramètres utilisés dans la simulation 2D sous différentes conditions

2.1.4.4 Variables intégrales

Pour pouvoir comparer les résultats de simulation avec ceux, globaux (tension, courant, …), issus de l'expérience, on a besoin de définir certaines grandeurs moyennes. Ainsi, la tension de pile sera numériquement déterminée par la différence des potentiels aux bornes de la pile, moyennés sur la surface des plaques bipolaires :

$$V_{pile} = \frac{1}{L_{sh}} \int_{L_{ch}}^{L_{ch}+L_{sh}} \varphi_c\left(x, 2.L_d + L_m\right).dx - \frac{1}{L_{sh}} \int_{L_{ch}}^{L_{ch}+L_{sh}} \varphi_a\left(x, 0\right).dx \qquad \textbf{(2.99)}$$

Le courant de pile est calculé via la valeur moyenne de la densité de courant sur la membrane (par exemple interface anode/membrane), que l'on multiplie par la surface active de la membrane :

$$I_{pile} = \frac{A_{active}}{2.L_{ch} + L_{sh}} \int_{0}^{2L_{ch}+L_{sh}} j\left(x, L_d\right).dx \qquad \textbf{(2.100)}$$

Autre grandeur qui interviendra dans nos analyses, la résistance de la membrane. Elle est obtenue par le rapport de la chute de tension moyenne aux bornes de la membrane sur le courant de pile :

$$R_m = \frac{1}{2.L_{ch}+L_{sh}}.\left(\int_0^{2.L_{ch}+L_{sh}} \varphi_m\left(x,L_d+L_m\right).dx - \int_0^{2.L_{ch}+L_{sh}} \varphi_m\left(x,L_d\right).dx\right).\frac{1}{I_{pile}} \quad \textbf{(2.101)}$$

Les surtensions moyennes d'activation sont déterminées en intégrant l'expression (2.76) sur les interfaces membrane/électrode, ce qui donne côté anodique :

$$\eta_{am} = \frac{1}{2.L_{ch}+L_{sh}} \int_0^{2.L_{ch}+L_{sh}} \left[\varphi_a\left(x,L_d\right)-\varphi_m\left(x,L_d\right)-E_a^{eq}\right].dx \quad \textbf{(2.102)}$$

et côté cathodique :

$$\eta_{cm} = \frac{1}{2.L_{ch}+L_{sh}} \int_0^{2.L_{ch}+L_{sh}} \left[\varphi_c\left(x,L_d+L_m\right)-\varphi_m\left(x,L_d+L_m\right)-E_c^{eq}\right].dx \quad \textbf{(2.103)}$$

Enfin, pour rendre compte de l'état d'humidification de la membrane, on aura recours à la teneur en eau moyenne, sur l'interface membrane/anode :

$$\lambda_{am} = \frac{1}{2.L_{ch}+L_{sh}} \int_0^{2.L_{ch}+L_{sh}} \lambda(x,L_d).dx \quad \textbf{(2.104)}$$

sur l'interface membrane/anode :

$$\lambda_{cm} = \frac{1}{2.L_{ch}+L_{sh}} \int_0^{2.L_{ch}+L_{sh}} \lambda(x,L_d+L_m).dx \quad \textbf{(2.105)}$$

et sur le domaine de la membrane :

$$\lambda_m = \frac{1}{L_m(2.L_{ch}+L_{sh})} \int_0^{2.L_{ch}+L_{sh}} \int_{L_d}^{L_d+L_m} \lambda(x,z).dz.dx \quad \textbf{(2.106)}$$

2.2 Mise en œuvre du modèle

2.2.1 Outil de simulation

Le modèle 2D défini au dessus a été mis en œuvre au moyen du logiciel commercial COMSOL Multiphysics version 3.5a, anciennement appelé FEMLab. C'est un outil de résolution d'équations aux dérivées partielles (EDP) utilisant la méthode des éléments finis. Les phénomènes physiques comme l'électrostatique, la mécanique des fluides, le transfert thermique ou la déformation des matériaux peuvent être modélisés tous dans un même

problème, grâce au couplage des EDP. D'autre part, il est possible d'entrer manuellement les EDP spécifiques qui ne sont pas disponibles dans la bibliothèque des phénomènes du logiciel. Enfin, COMSOL Multiphysics peut être interfacé avec le logiciel Matlab pour réaliser des scripts, et possède évidemment un environnement graphique qui permet à la fois la création et modification des géométries et de leur maillages et la visualisation des résultats en post-traitement et de dessiner, modifier à la fois des géométries.

Pour résoudre notre modèle, on utilise des éléments finis de Lagrange d'ordre 2 (éléments p2). C'est-à-dire qu'il y a des noeuds aux sommets et au milieu des arrêtes de chaque élément triangulaire (cf. figure 2.5).

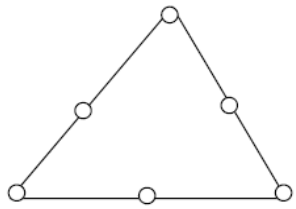


Figure 2.5 : Un élément triangulaire quadratique de type Lagrange

Les solveurs "Stationary nonlinear solver", "Parametric solver" et "Time dependent solver" ont été utilisés pour les analyses stationnaire, paramétrique et dynamique respectivement. En outre, il y a des couplages forts entre les équations différentielles partielles qui rendent le modèle fortement non linéaire. Dans une tolérance relative de 10^{-4} pour les problèmes dynamiques, la simulation dure environ 20 secondes pour un calcul statique, et jusqu'à plusieurs milliers de secondes pour un calcul en régime dynamique, ce sur un PC équipé un Pentium (R) III Xeon 4CPUs 2,8 GHz et 20 Go de RAM.

2.2.2 Vérifications élémentaires

Dans cette partie, quelques exemples simples sont étudiés pour vérifier et montrer la cohérence des résultats obtenus.

2.2.2.1 Densité de flux massique ou vitesse

Dans ce premier exemple, il s'agit de vérifier qu'une cathode seule, alimentée en air sec, présente tant en entrée qu'en sortie des fractions molaires d'oxygène et d'azote de 21% et 79% respectivement. Les conditions aux limites d'un tel problème sont données figure 2.6. En particulier, nous avons envisagé deux types de conditions pour l'entrée et la sortie :

- pression et densité de flux massique imposées en entrée et en sortie,
- fraction molaire et vitesse imposées en entrée, pression et flux convectif imposés en sortie (solution finalement retenue dans notre modèle).

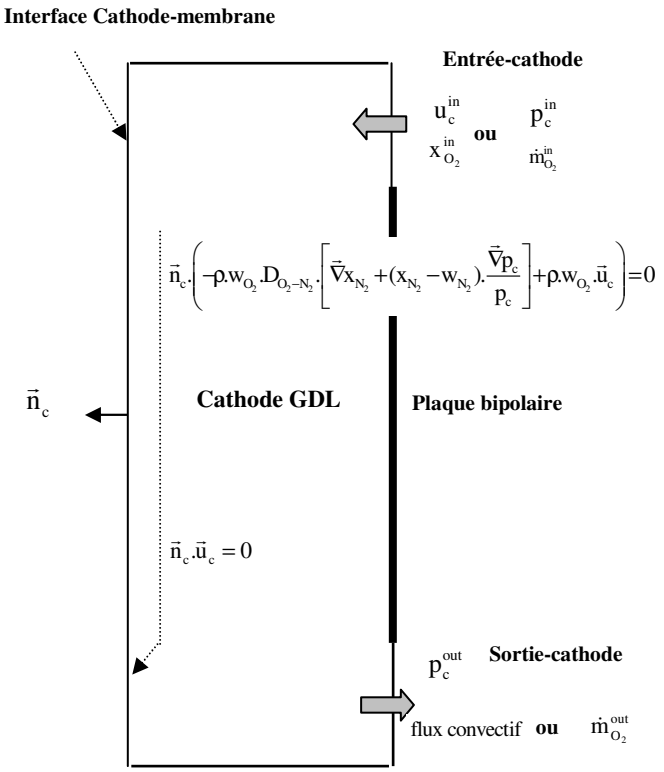


Figure 2.6 : Conditions aux limites du transport d'air sec dans la cathode.

Dans le premier cas, on écrit sur la frontière $\partial\Omega_{GDL}^{c,in}$:

$$\begin{cases} -\vec{n}_c.\left(-\rho_c.w_{O_2}.D_{O_2-N_2}.\left[\vec{\nabla}x_{N_2}+(x_{N_2}-w_{N_2}).\frac{\vec{\nabla}p_c}{p_c}\right]+\rho_c.w_{O_2}.\vec{u}_c\right)=\dot{m}_{O_2}^{in} \\ p=p_c^{in} \end{cases} \quad \textbf{(2.107)}$$

et sur la frontière $\partial\Omega_{GDL}^{c,out}$:

$$\begin{cases} -\vec{n}_c.\left(-\rho_c.w_{O_2}.D_{O_2-N_2}.\left[\vec{\nabla}x_{N_2}+(x_{N_2}-w_{N_2}).\frac{\vec{\nabla}p_c}{p_c}\right]+\rho_c.w_{O_2}.\vec{u}_c\right)=-\dot{m}_{O_2}^{out} \\ p=p_c^{out} \end{cases} \quad \textbf{(2.108)}$$

La densité de flux massique d'oxygène en entrée est calculée en fonction de la stoechiométrie et du courant de référence, conformément à l'équation (2.31). Compte tenu du problème considéré ici, la densité de flux massique d'oxygène en sortie est supposée égale à celle imposée en entrée.

La cathode est alimentée en air avec une stoechiométrie $\zeta_c = 1$, le courant de référence I_{ref} valant 40 A. Les pressions en entrée et en sortie sont prises toutes deux égales à 1 atm. Le coefficient de diffusion binaire O_2-N_2 est supposé constant, et égal à $2{,}82.10^{-5}$ $m^2.s^{-1}$. Nous présentons figure 2.7 la distribution des fractions molaires d'oxygène (à gauche) et d'azote (à

droite). On peut constater qu'entre l'entrée et la sortie, x_{O2} diminue de 0,0878 à 0,0469, alors qu'à l'inverse, la somme des fractions molaires valant 1, x_{N2} augmente de 0,912 à 0,953. Cela n'a pas de sens physique : on devrait avoir en entrée x_{O2} = 0,21 et x_{N2} = 0,79, et autant en sortie puisqu'il n'y a pas de consommation d'oxygène.

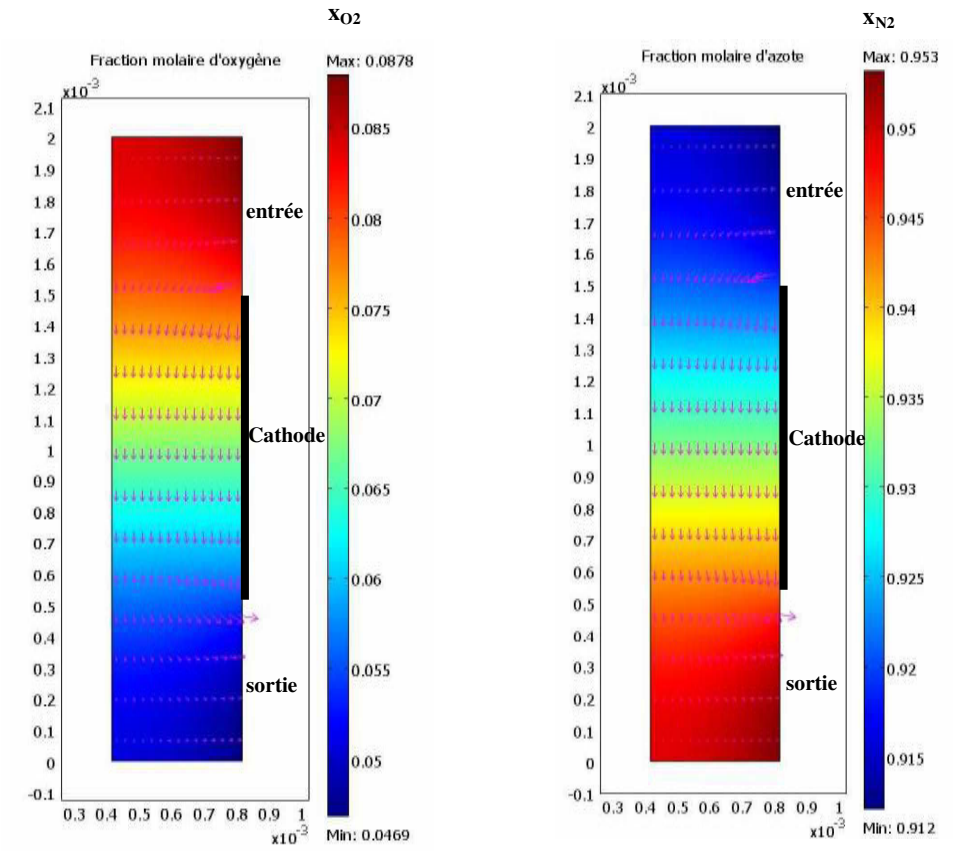


Figure 2.7 : Fraction molaire d'oxygène et d'azote
avec la densité de flux massique comme condition aux limites.

Si maintenant on impose en entrée la fraction molaire d'oxygène (x_{O2} = 0,21) et la vitesse de l'air (calculée à partir de l'équation (2.30) en fonction du courant de référence et de la stoechiométrie), et en sortie la pression totale à 1 atm et un flux d'air convectif (équation (2.32)), qui devient ici :

$$-\vec{n}_c.\left(-\rho_c.w_{O_2}.D_{O_2-N_2}.\left[\vec{\nabla}x_{N_2}+(x_{N_2}-w_{N_2}).\frac{\vec{\nabla}p_c}{p_c}\right]\right)=0 \qquad \textbf{(2.109)}$$

on obtient, comme indiqué figure 2.8, des résultats cohérents. Les fractions molaires d'oxygène et d'azote, évidemment (puisqu'on les impose) égales à 0,21 et 0,79 en entrée, ne changent quasiment pas entre l'entrée et à la sortie. Cette façon d'imposer l'ensemble des conditions aux limites de type fluidique assure le bon rapport de volume entre l'oxygène et l'azote dans l'air. Ces conditions aux limites seront utilisées dans la suite de ce travail. On peut cependant constater quelques petites imprécisions dues au maillage. Par exemple, la

valeur maximale de la fraction d'oxygène est de 0,211, obtenue en bas de la plaque bipolaire où le maillage n'est pas suffisamment fin.

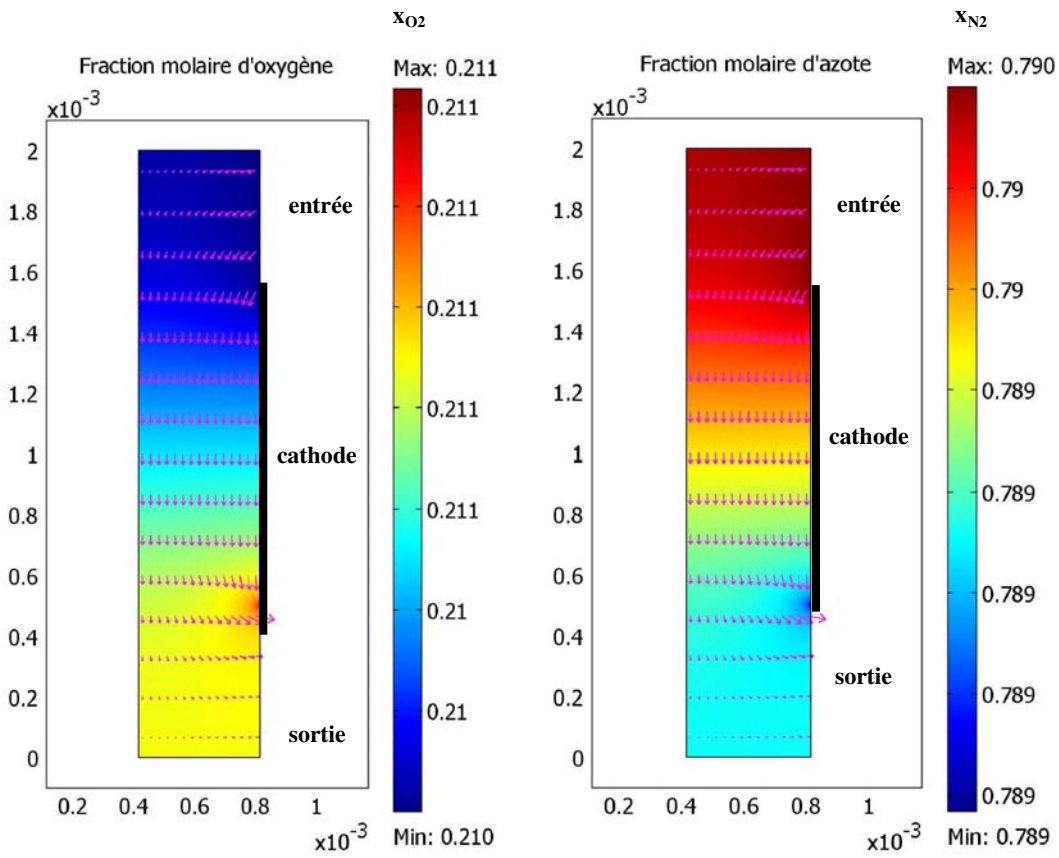


Figure 2.8 : Fraction molaire d'oxygène et d'azote
avec la vitesse du mélange gazeux comme condition aux limites.

2.2.2.2 Faible courant ou fort courant

Dans cette partie, l'assemblage membrane-électrodes de la monocellule de pile à combustible est modélisé avec les phénomènes physiques représentés par le système d'équation dans le tableau 2.2, sauf pour ce qui concerne les couches de réactions. Le modèle d'agglomérat présenté dans la section 2.1.3 intègre le transport des réactants vers les sites catalytiques. Les densités de courant générées dans les couches de réaction dépendent de l'épaisseur de ces couches, de leur porosité, et des dimensions des agglomérats, équations (2.78), (2.79), (2.81).

Le deuxième modèle testé ici se base sur deux équations de Butler-Volmer pour calculer les densités de courant dans les couches de réaction :

$$j_a = j_a^0 . \left[\frac{c_{H_2}}{c_{H_2}^{ref}} \exp\left(\alpha_a . \frac{2F}{RT} \eta_a \right) - \exp\left(-(1-\alpha_a) \frac{2F}{RT} \eta_a \right) \right] \quad \textbf{(2.110)}$$

à l'anode, et :

$$j_c = j_c^0 \cdot \left[\exp\left(\alpha_c \frac{2F}{RT} \eta_c \right) - \frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^{ref}} \exp\left(-(1-\alpha_c) \frac{2F}{RT} \eta_c \right) \right] \quad \textbf{(2.111)}$$

à la cathode. Les paramètres utilisés dans les deux modèles sont cités dans le tableau ci-dessous.

Paramètre	**Symbole**	**Valeur**	**Unité**	**Ref.**
Coefficient de diffusion d'eau dans la membrane	$D_{H_2O}^m$	f(λ,T)	$m^2.s^{-1}$	eq (2.66)
Coefficient électro-osmotique	n_d	1,07	-	[49]
Densité de courant d'échange à l'anode	j_a^0	2465,598	$A.m^{-2}$	[64]
Densité de courant d'échange à la cathode	j_c^0	$1,8081.10^{-3}$	$A.m^{-2}$	[64]
Porosité des GDLs	ε	0,6	-	[57]
Porosité des CLs	ε_{cl}	0,06	-	[40]
Surface spécifique	S	10^7	$m^2.m^{-3}$	[59]
Rayon de l'agglomérat	R_{agg}	10^{-7}	m	[59]
Diffusivité de H_2 dans l'agglomérat	$D_{H_2}^{agg}$	$12,8.10^{-10}$	$m^2.s^{-1}$	[63]
Diffusivité de O_2 dans l'agglomérat	$D_{O_2}^{agg}$	$8,45.10^{-10}$	$m^2.s^{-1}$	[63]
Potentiel d'équilibre coté cathode	E_c^{eq}	f(T)	V	eq (2.77)
Epaisseur de CLs	L_{cl}	$1,6.10^{-5}$	m	[64]

Tableau 2.5 : Paramètres utilisés dans la comparaison de deux modèles.

Les autres paramètres sont ceux déjà indiqués tableau 2.4. Les deux coefficients de transfert dans les équations (2.110) et (2.111) ont la même valeur : $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$. Le coefficient de transfert de masse de l'eau vaut $\gamma = 5.10^{-6}$ $m.s^{-1}$ [39].

A partir des deux modèles de modélisation des couches de réaction, les deux caractéristiques statiques V(I) obtenues sont présentées figure 2.9. La température de fonctionnement de la pile étant de 60°C, la tension à vide théorique de la pile est de 1.2 V. A faible courant (ici pour 0 A < I_{pile} < 0,002 A), on voit que la tension obtenue par le modèle d'agglomérat est supérieure à la tension à vide (cf. zoom de la figure 2.9), alors que la tension de pile associée au modèle de Butler-Volmer est toujours inférieure à 1,2 V. En conclusion, le modèle utilisant les équations basiques de Butler-Volmer, comme (2.110) et (2.111), ou (2.72) et (2.73) qui seront utilisées dans le modèle complet de l'AME pour valider les expériences, permet d'étudier la monocellule de pile à combustible à faible courant de charge.

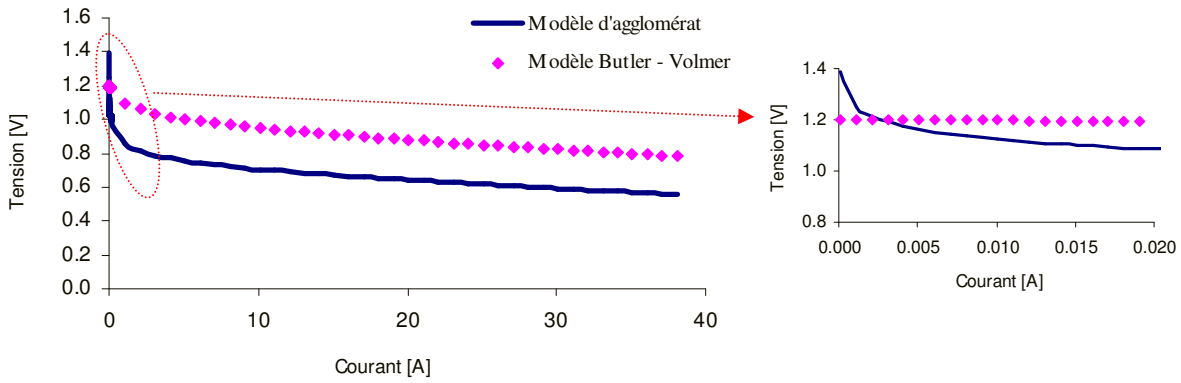


Figure 2.9. Caractéristiques statiques V(I) obtenues à partir du modèle d'agglomérat et du modèle basé sur l'équation de Butler-Volmer.

2.2.3 Réglages

Le maillage de la géométrie de l'assemblage membrane-électrodes utilisé dans ce travail (cf. figure 2.10) se compose de 3982 triangles avec 28521 degrés de liberté, pour un problème de dimension 2 mm * 0,830 mm au maximum. Le maillage est affiné dans les coins des trois domaines. L'épaisseur de la membrane étant comprise entre 15 µm et 30 µm (à comparer aux 400 µm des couches de diffusion) il faut également affiner tout le domaine électrolytique Ω_{mem}. En statique, la simulation est réalisée avec une tolérance relative de 10^{-4}. En dynamique, le pas de temps peut être automatiquement choisi par le logiciel pour optimiser la durée de simulation.

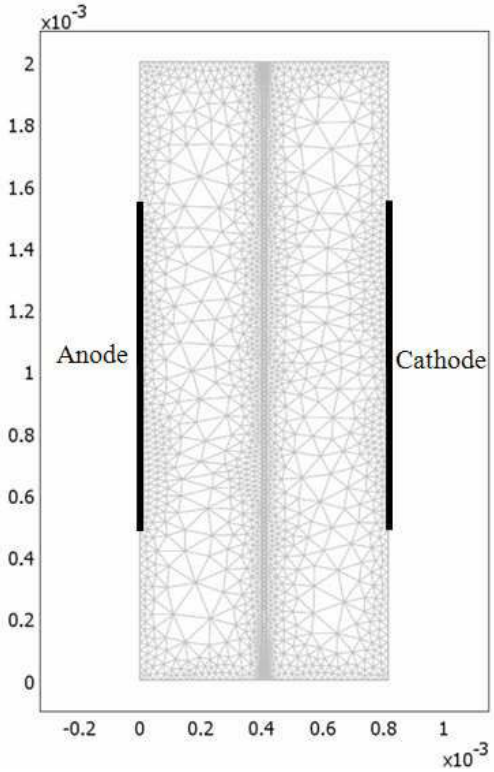


Figure 2.10 : Maillage utilisé du modèle 2D

2.2.4 Comparaison avec le modèle 1D analytique

Dans cette partie, on suppose qu'il y a invariance selon les axes (Ox) et (Oy) de la figure 2.1. Les phénomènes physiques de transport de matière et de charges seront donc modélisés en 1D, selon la figure 2.11. En outre, la comparaison ne sera effectuée qu'en régime stationnaire.

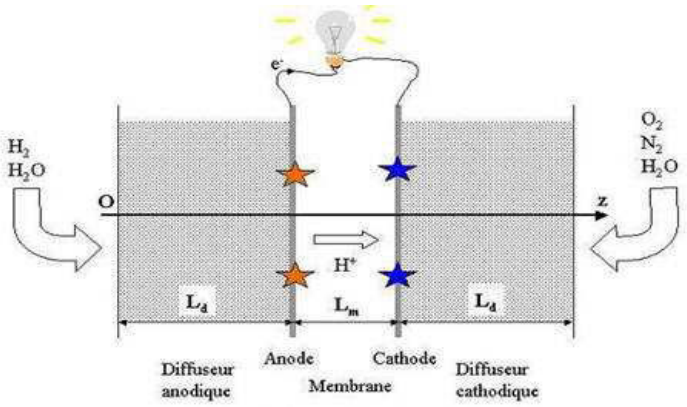


Figure 2.11 : Schéma 1D de la monocellule de PEMFC [10]

2.2.4.1 Équations de transport et conditions aux limites

a. Anode :

On suppose que le modèle est isotherme, et que la convection des gaz est négligée. Les équations de diffusion pour l'anode s'écrivent dans ce cas :

$$\begin{cases} \dfrac{dx_{H_2}}{dz} = \dfrac{1}{cD^{eff}_{H_2,H_2O}}\left[x_{H_2}(N^a_{H_2O} + N_{H_2}) - N_{H_2}\right] \\ x_{H_2Oa} + x_{H_2} = 1 \end{cases} \quad \textbf{(2.112)}$$

Pour les conditions aux limites, on utilise les équations (2.12) et (2.13) imposant la composition du mélange gazeux à l'entrée anodique, et pour les densités de flux molaires [mol.m^{-2}.s^{-1}] à l'interface anode/membrane :

$$\begin{cases} N_{H_2} = \dfrac{j}{2F} \\ N^a_{H_2O} = N^m_{H_2O} \end{cases} \quad \textbf{(2.113)}$$

b. Cathode :

Mêmes hypothèses que pour l'anode (modèle isotherme et convection négligée). Les équations de diffusion s'écrivent :

$$\begin{cases} \dfrac{dx_{O_2}}{dz} = \dfrac{1}{c}\left[\dfrac{N_{O_2}+N^c_{H_2O}}{D^{eff}_{O_2,H_2O}}.x_{O_2} + \left(\dfrac{N_{O_2}}{D^{eff}_{O_2,H_2O}} - \dfrac{N_{O_2}}{D^{eff}_{O_2,N_2}}\right).x_{N_2} - \dfrac{N_{O_2}}{D^{eff}_{O_2,H_2O}}\right] \\ \dfrac{dx_{N_2}}{dz} = \dfrac{1}{c}\left[\dfrac{N_{O_2}}{D^{eff}_{O_2,N_2}} + \dfrac{N^c_{H_2O}}{D^{eff}_{H_2O,N_2}}\right].x_{N_2} \\ x_{H_2Oc} + x_{N_2} + x_{O_2} = 1 \end{cases} \quad \textbf{(2.114)}$$

Pour les conditions aux limites, on utilise les équations (2.28) imposant la composition du mélange gazeux à l'entrée cathodique, et pour les densités de flux molaires [mol.m^{-2}.s^{-1}] à l'interface cathode/membrane :

$$\begin{cases} N_{O_2} = \dfrac{j}{4F} \\ N_{N_2} = 0 \\ N^c_{H_2O} = N^m_{H_2O} + \dfrac{j}{2F} \end{cases} \quad \textbf{(2.115)}$$

c. Membrane :

Dans la membrane, l'équation (2.53) de transport de l'eau liquide s'écrit, dans le cas monodimensionnel :

$$N^m_{H_2O} = n_d.\frac{j}{F} - D^m_{H_2O}.\frac{dc_{H_2O}}{dz} \quad \textbf{(2.116)}$$

Pour la teneur en eau dans la membrane (donnée en fonction de la concentration en eau par la relation (2.63)), on utilise une condition aux limites de type Dirichlet :

$$\begin{cases} \lambda_{z=L_d} = \lambda_a \\ \lambda_{z=L_d+L_m} = \lambda_c \end{cases} \quad \textbf{(2.117)}$$

λ_a et λ_c étant déterminées par les relations (2.50) et (2.51) associées aux isothermes de sorption.

2.2.4.2 Solution statique

En régime statique, les inconnues du problème sont les fractions molaires à l'anode et à la cathode, la concentration en eau (ou la teneur en eau) dans la membrane, et la densité de flux

molaire d'eau dans la membrane. Les coefficients de diffusion binaire des gaz dans les couches de diffusion, et le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane sont supposés constants.

a. Anode :

Deux cas sont à considérer, suivant que la somme des densités de flux molaires d'eau et d'hydrogène est nulle ou pas :

$$\begin{cases} N_{H_2} + N^a_{H_2O} \neq 0 \Rightarrow x_{H_2}(z) = \dfrac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N^a_{H_2O}} + \left(x^{in}_{H_2} - \dfrac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N^a_{H_2O}} \right).e^{\frac{N_{H_2} + N^a_{H_2O}}{c.D^{eff}_{H_2-H_2O}}.z} \\ N_{H_2} + N^a_{H_2O} = 0 \Rightarrow x_{H_2}(z) = \dfrac{-N_{H_2}}{c.D^{eff}_{H_2-H_2O}}.z + x^{in}_{H_2} \end{cases} \quad \textbf{(2.118)}$$

$z \in [0 , L_d]$. La fraction molaire d'eau est déduite directement par :

$$x_{H_2Oa}(z) = 1 - x_{H_2}(z) \quad \textbf{(2.119)}$$

b. Cathode :

A la cathode, deux cas sont également à considérer, suivant que la quantité $k_n - k_c$ est nulle ou pas, avec :

$$\begin{cases} k_n = \dfrac{N^c_{H_2O}}{c.D^{eff}_{N_2-H_2O}} + \dfrac{N_{O_2}}{c.D^{eff}_{N_2-O_2}} \\ k_c = \dfrac{N^c_{H_2O} + N_{O_2}}{c.D^{eff}_{O_2-H_2O}} \end{cases} \quad \textbf{(2.120)}$$

Dans les deux cas, la fraction molaire d'azote vaut :

$$x_{N_2}(z) = x^{in}_{N_2} \cdot \frac{e^{k_n.z}}{e^{k_n.(L_m+2L_d)}} \quad \textbf{(2.121)}$$

$z \in [L_m+L_d , L_m+2L_d]$. Si $k_n - k_c \neq 0$, la fraction molaire d'oxygène est donnée par :

$$\begin{aligned} x_{O_2}(z) = & \left[x^{in}_{O_2} - \frac{N_{O_2}}{k_c.c.D^{eff}_{O_2-H_2O}} - x^{in}_{N_2} \cdot \frac{N_{O_2}}{k_n - k_c} \cdot \left(\frac{1}{c.D^{eff}_{O_2-H_2O}} - \frac{1}{c.D^{eff}_{O_2-N_2}} \right) \right] \cdot \frac{e^{k_c.z}}{e^{k_c.(L_m+2L_d)}} + \\ & + x^{in}_{N_2} \cdot \frac{N_{O_2}}{k_n - k_c} \cdot \left(\frac{1}{c.D^{eff}_{O_2-H_2O}} - \frac{1}{c.D^{eff}_{O_2-N_2}} \right) \cdot \frac{e^{k_n.z}}{e^{k_n.(L_m+2L_d)}} + \frac{N_{O_2}}{k_c.c.D^{eff}_{O_2-H_2O}} \end{aligned} \quad \textbf{(2.122)}$$

et si $k_n - k_c = 0$, elle s'établit comme suit :

$$x_{O_2}(z) = \left[x_{O_2}^{in} - \frac{N_{O_2}}{k_c.c.D_{O_2-H_2O}^{eff}} \right] . \frac{e^{k_c.z}}{e^{k_c.(L_m+2L_d)}} + x_{N_2}^{in}.N_{O_2} \left(\frac{1}{c.D_{O_2-H_2O}^{eff}} - \frac{1}{c.D_{O_2-N_2}^{eff}} \right) . \frac{e^{k_n.z}}{e^{k_n.(L_m+2L_d)}} (z - L_d - L_m) + \frac{N_{O_2}}{k_c.c.D_{O_2-H_2O}^{eff}} \quad \textbf{(2.123)}$$

Le titre molaire en vapeur d'eau se déduit par :

$$x_{H_2Oc}(z) = 1 - x_{O_2}(z) - x_{N_2}(z) \quad \textbf{(2.124)}$$

c. Membrane :

En utilisant la relation (2.63) donnant la teneur en eau dans la membrane en fonction de la concentration en eau, et en adoptant pour le coefficient électro-osmotique la loi (2.68), l'équation de transport d'eau dans la membrane peut être écrite de la façon suivante :

$$N_{H_2O}^m = \frac{2,5}{22}.\frac{j}{F}.\lambda - D_{H_2O}^m.\frac{\rho_m}{EW}.\frac{d\lambda}{dz} \quad \left[mol.m^{-2}.s^{-1} \right] \quad \textbf{(2.125)}$$

avec les conditions aux interfaces anode/membrane λ_a et membrane/cathode λ_c, qui sont calculées en fonction de l'activité de la vapeur d'eau, par interpolation linéaire des relations (2.50) et (2.51) à la température de fonctionnement de la pile. La teneur en eau en fonction de la position z est calculée analytiquement comme suit :

$$\lambda(z) = \lambda_a + (\lambda_c - \lambda_a).\frac{1 - e^{\frac{1}{D_{H_2O}^m}.\frac{EW}{\rho_m}.\frac{2,5}{22}.\frac{j}{F}.(z-L_d)}}{1 - e^{\frac{1}{D_{H_2O}^m}.\frac{EW}{\rho_m}.\frac{2,5}{22}.\frac{j}{F}.L_m}} \quad \textbf{(2.126)}$$

$z \in [L_d , L_m+L_d]$. On en déduit donc, pour la densité de flux molaire d'eau dans la membrane :

$$N_{H_2O}^m = \frac{2,5}{22}.\frac{j}{F}.\left(\lambda_a + \frac{\lambda_c - \lambda_a}{1 - e^{\frac{EW}{\rho_m}.\frac{2,5}{22}.\frac{j}{F}.L_m}} \right) \quad \textbf{(2.127)}$$

d. Méthode de résolution :

Les équations analytiques obtenues précédemment sont couplées : les fractions molaires dépendent de la densité de flux molaire d'eau dans la membrane, laquelle dépend des isothermes de sorption λ_a et λ_c, qui sont fonction des fractions molaires d'eau aux interfaces

membrane/électrode. On choisit une procédure de résolution itérative basée sur la densité de flux molaire d'eau dans la membrane (cf. figure 2.12). Ainsi, à partir d'une valeur arbitraire de $N^m_{H_2O}$, on calcule les fraction molaires la teneur en eau et la densité de flux molaire d'eau dans la membrane, jusqu'à la convergence de la solution [65].

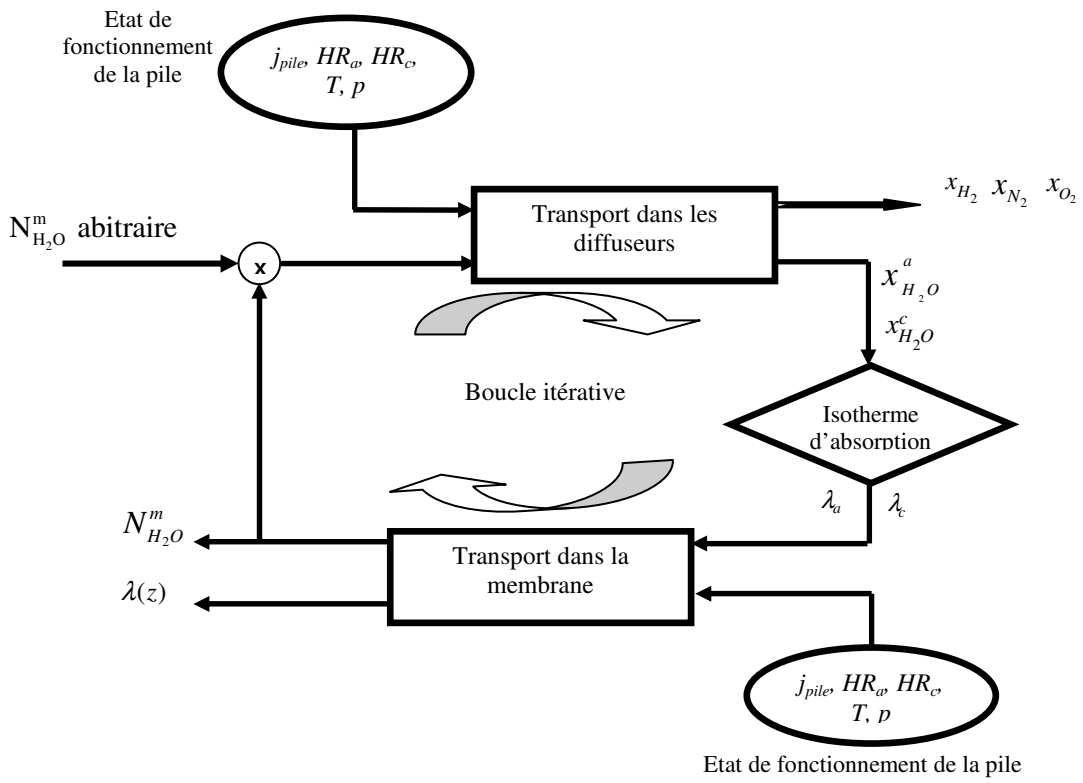


Figure 2.12 : Procédure itérative de calcul

e. Tension de pile et résistance de membrane :

La résistance ohmique de la membrane est calculée en intégrant la conductivité ionique de la membrane, donnée en fonction de la teneur en eau par la relation (2.70), sur son épaisseur :

$$R_m = \int_{L_d}^{L_d+L_m} \frac{1}{\sigma_m(z)}\, dz \quad [\ \Omega.m^2\ ] \tag{2.128}$$

La tension totale délivrée par la pile en tenant compte de la chute de tension ohmique s'écrit :

$$V_{pile} = \underbrace{-\frac{\Delta G^0}{2F} + \frac{\Delta S}{2F}(T-T_0) + \frac{RT}{2F}.\ln\left(x^{in}_{H_2}.\sqrt{x^{in}_{O_2}}\right) + \frac{3RT}{4F}\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}_{\text{Tension reversible}} - \underbrace{R_m.j}_{\text{Surtension ohmique}} - \underbrace{\frac{RT}{2F}\left(\frac{1}{1-\alpha_a}.\ln\frac{j}{j^0_a} + \frac{1}{\alpha_c}.\ln\frac{j}{j^0_c}\right)}_{\text{Surtensions d'activation}} - \underbrace{\frac{RT}{2F}\left(\frac{1}{1-\alpha_a}.\ln\frac{c^*_{H_2}}{c_{H_2}} + \frac{1}{\alpha_c}.\ln\frac{c^*_{O_2}}{c_{O_2}}\right)}_{\text{Surtensions de concentration}} \tag{2.129}$$

avec :

- α_a, α_c [-] : coefficients de transfert de charge des réactions de réduction, respectivement à l'anode et à la cathode,
- j_a^0, j_c^0 [A.m^{-2}] : densité de courant d'échange, respectivement à l'anode et à la cathode,
- $c_{H_2}^*$, $c_{O_2}^*$ [mol.m^{-3}] : concentrations à l'équilibre, imposées en entrée respectivement à l'anode et à la cathode, lorsque la pile ne fonctionne pas,
- c_{H_2}, c_{O_2} [mol.m^{-3}]: concentrations aux interfaces membrane/électrodes,
- $x_{H_2}^{in}$, $x_{O_2}^{in}$ [-] : fractions molaires d'hydrogène et d'oxygène en entrée,
- T_0 = 298 K, P_0 = 101300 Pa, ΔG^0 = -237,1 kJ.mol^{-1}, ΔS = 163,3 kJ.mol^{-1}.K^{-1}.

2.2.4.3 Comparaison 1D analytique

Par principe, il n'y a pas de sortie de gaz dans le modèle 1D précédemment décrit. En conséquence, la pile est alimentée dans les conditions stoechiométriques : l'alimentation en gaz est déterminée par le courant de charge. Les paramètres utilisés pour comparer les modèles 1D et 2D sont donnés tableau 2.6.

Paramètre	**Symbole**	**Valeur**	**Unité**	**Ref.**
Conductivité ionique	σ_m	f(λ,T)	S.m^{-1}	eq (2.70)
Poids équivalent de la membrane	EW	0,95	kg.mol^{-1}	[52]
Coefficient de diffusion d'eau dans la membrane	$D_{H_2O}^m$	3.10^{-10}	m^2.s^{-1}	[10]
Coefficient électro-osmotique	n_d	2,5.λ/22	-	eq (2.68)
Coefficient de transfert de masse	γ	1,14.10^{-4}	m.s^{-1}	[36]
Densité de courant d'échange à l'anode	j_a^0	2465,598	A.m^{-2}	[63]
Densité de courant d'échange à la cathode	j_c^0	1,8081.10^{-3}	A.m^{-2}	[63]
Potentiel équilibre du coté cathode	E_c^{eq}	*f(T)*	V	eq (2.77)
Coefficient de transfert de charge à l'anode	α_a	0,5	-	
Coefficient de transfert de charge à la cathode	α_c	0,5	-	
Coefficient de diffusion binaire H_2-H_2O	$D_{H_2-H_2O}$	1,61.10^{-4}	m^2.s^{-1}	[10]
Coefficient de diffusion binaire O_2-H_2O	$D_{O_2-H_2O}$	3,16.10^{-5}	m^2.s^{-1}	[10]
Coefficient de diffusion binaire O_2-N_2	$D_{O_2-N_2}$	2,38.10^{-5}	m^2.s^{-1}	[10]
Coefficient de diffusion binaire N_2-H_2O	$D_{N_2-H_2O}$	3,31.10^{-5}	m^2.s^{-1}	[10]

Tableau 2.6 : Coefficients utilisés pour la comparaison des modèles 1D et 2D.

Afin de comparer avec le modèle 1D, on suppose qu'il n'y a pas de gradient de pression dans les couches de diffusion sur le transport des espèces pour le modèle 2D. On impose donc les pressions à l'entrée et à la sortie des couches de diffusion, à une valeur de 1 atm. La température de fonctionnement est prise égale à 60°C. L'hydrogène entrant à l'anode est purement sec, alors que l'air est humidifié à HRc = 80% à la cathode.

Les caractéristiques statiques V(I) obtenues dans ces conditions par le modèle 1D (courbe bleue) et 2D (courbe verte) sont présentées figure 2.13. A faible courant, inférieur à 10 A, la tension calculée par le modèle 1D est légèrement plus élevée que celle obtenue par le modèle 2D. Au-delà, les deux modèles donnent sensiblement les mêmes résultats, ce qui est plutôt rassurant, dans la mesure où l'on simule globalement le même problème.

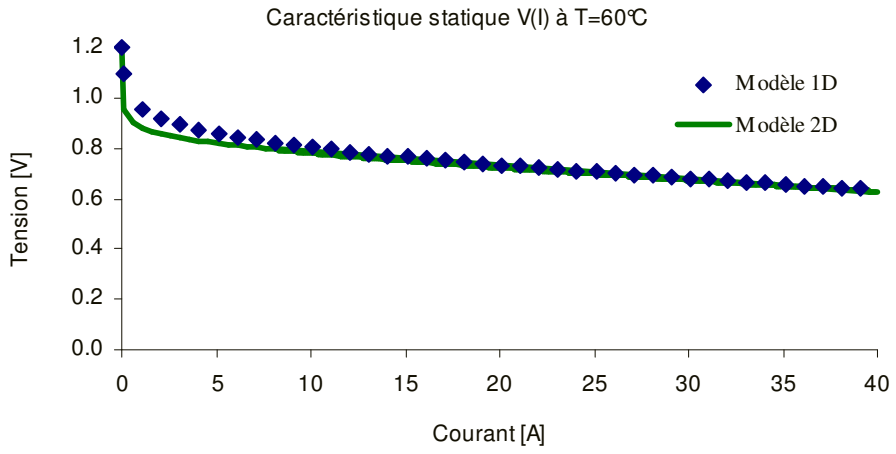


Figure 2.13 : Caractéristiques statiques à T = 60°C.

La figure 2.14 montre, pour un courant de pile de 10 A, les fractions molaires d'oxygène à la cathode et d'hydrogène à l'anode, ainsi que les vecteurs de densité de flux massique d'hydrogène et d'oxygène. A noter, concernant ces deux champs de vecteurs, que leur norme devient très petite au voisinage des sorties de couches de diffusion. Ceci est significatif du fait que la pile fonctionne, comme prévu, dans des conditions de stoechiométrie unitaire. La fraction molaire d'oxygène varie de 0,17 à 0,179 à l'interface membrane/cathode, avec une valeur moyenne de 0,174 à comparer aux 0,184 obtenus dans le cas 1D. La figure 2.15 présente la répartition de la densité de courant dans les électrodes, pour un courant de pile de 10 A. Là encore, on peut constater que cette répartition est relativement homogène au niveau des interfaces membrane/électrodes, avec un minimum de 982 $A.m^{-2}$ (situé au droit de la sortie d'oxygène) et un maximum de 1010 $A.m^{-2}$ (situé au droit de l'entrée d'oxygène), la valeur moyenne étant bien évidemment de 1000 $A.m^{-2}$ (courant de pile de 10 A, surface active de 100 cm^2). La résistance de la membrane vaut 3 mΩ dans les deux cas.

Par rapport au modèle 1D, associé par principe à une pile alimentée dans les conditions stoechiométriques, le modèle 2D permet d'envisager d'autres types d'alimentation en gaz, plus représentative d'une alimentation réelle. Il permet en outre d'étudier l'influence du sens de circulation des gaz et de la distribution des canaux d'alimentation, et la présence éventuelle de défauts dans le cœur de pile.

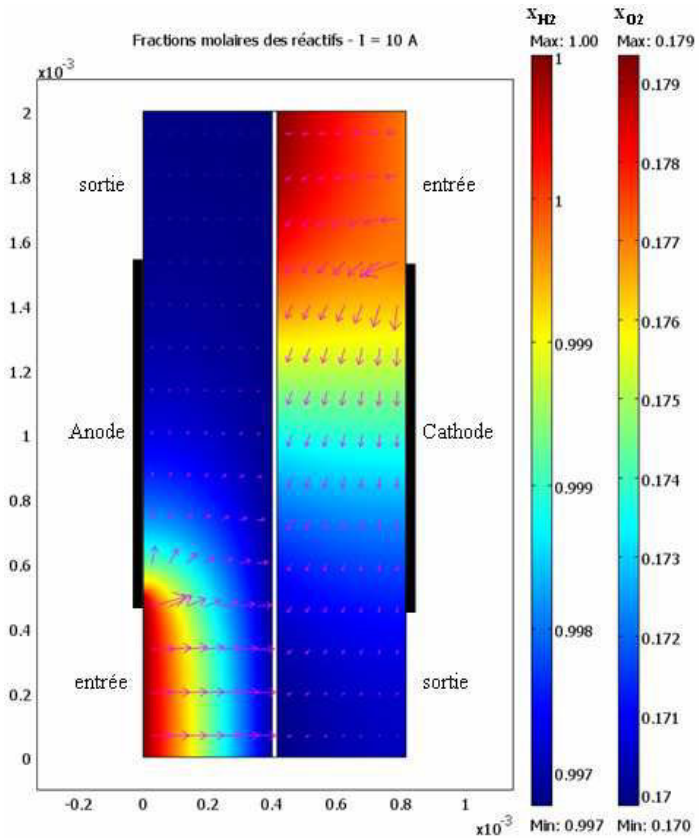


Figure 2.14 Bilan des fractions molaires d'oxygène et d'hydrogène à I_{pile} = 10 A.

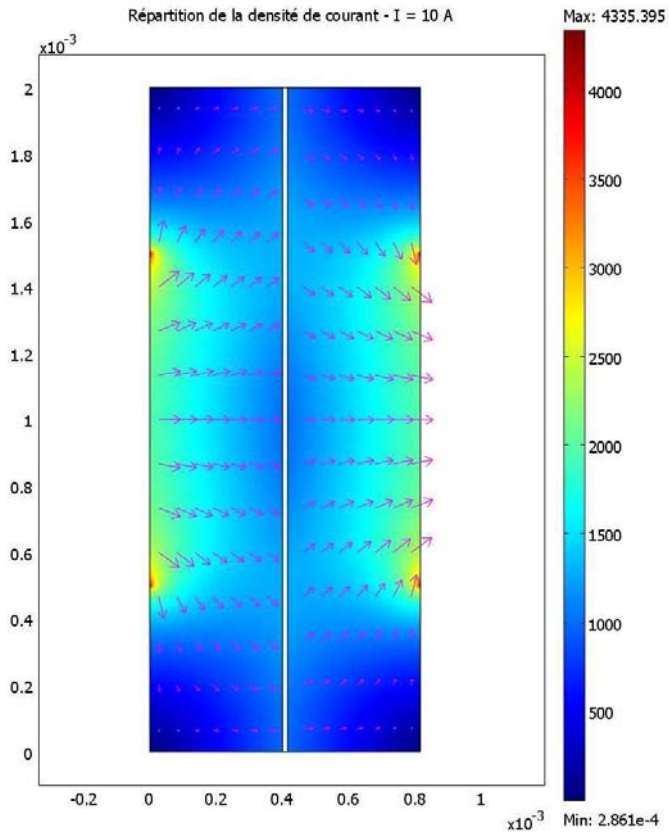


Figure 2.15 Densité de courant dans les électrodes à I_{pile} = 10 A.

2.2.5 *Validation expérimentale*

Cette partie est consacrée à la validation du modèle établi. Les résultats de simulation sont comparés à ceux obtenus expérimentalement sur un banc de test équipé d'une monocellule de 50A nominaux. Dans un premier temps, les caractéristiques statiques V(I) du modèle 2D seront comparées avec l'expérience. Ensuite, on procédera à la validation expérimentale du modèle sur des essais dynamiques de type échelons de courant. Enfin, le comportement dynamique de la pile est analysé lorsque celle-ci est connectée en parallèle à une capacité.

2.2.5.1 Banc expérimental

La monocellule étudiée possède d'une surface active de 100 cm^2 de réaction. Elle est fournie par UBzM (Ulmer Brennstoffzellenmanufaktur). Les paramètres de fonctionnement de la pile sont répertoriés dans le tableau 2.7. L'assemblage membrane-électrodes est produit par l'entreprise W. L. Gore et appelé Primea. L'épaisseur de ce type de membrane est de 15µm à 30µm. La température interne de la monocellule est contrôlée par circulation d'eau, via un bain thermostaté de type Lauda P5.

L'hydrogène pur et sec qui alimente l'anode provient de bouteilles sous 200 bars. Sa pression à l'entrée est diminuée à 2 bars à l'aide d'un détendeur. L'hydrogène en sortie d'anode contient un peu de vapeur d'eau qui vient de la membrane sous l'effet de la diffusion. Cette quantité d'eau est récupérée dans un condenseur pour protéger les régulateurs de pression.

La cathode quant à elle est alimentée en air humide ou sec (car il est possible de couper l'humidificateur). L'air est compressé à pression constante dans une pièce située juste à côté de la salle où se trouve la pile à combustible. De manière à assurer une bonne pureté de l'air, le compresseur est équipé d'un filtre à particule et d'un déshumidificateur. A l'air sec s'ajoute une quantité de vapeur d'eau fournie par un humidificateur à bulles pour assurer une bonne conductivité ionique de la membrane. La régulation de température de l'humidificateur, et donc de l'humidité relative de l'air entrant à la cathode, est assurée par un bain d'eau thermostaté de type Lauda E300.

Une charge électronique du commerce, modèle EA-EL 9160-100 HP (100 A nominaux), permet de débiter un courant avec une faible ondulation, et de répondre rapidement à une consigne en échelon. Une seconde, réalisée en interne avec des transistors bipolaires, et de fréquence de coupure 10 kHz, est dédiée plus spécifiquement à la spectroscopie d'impédance. Des thermocouples permettent de surveiller les températures d'entrée et de sortie de l'hydrogène et de l'air.

Le banc est piloté au moyen d'une carte « temps réels » de type dSPACE DS1104 (fréquence d'échantillonnage maximum : 100 kHz, 8 entrées analogiques, 8 sorties analogiques) interfacée avec l'environnement mathématique Matlab-Simlink. Par ce biais, nous contrôlons et surveillons les paramètres de fonctionnement de la pile, tels que les débits de gaz entrants, et les pressions des réactifs à la sortie. Une photographie globale du banc de test est donnée la figure 2.16.

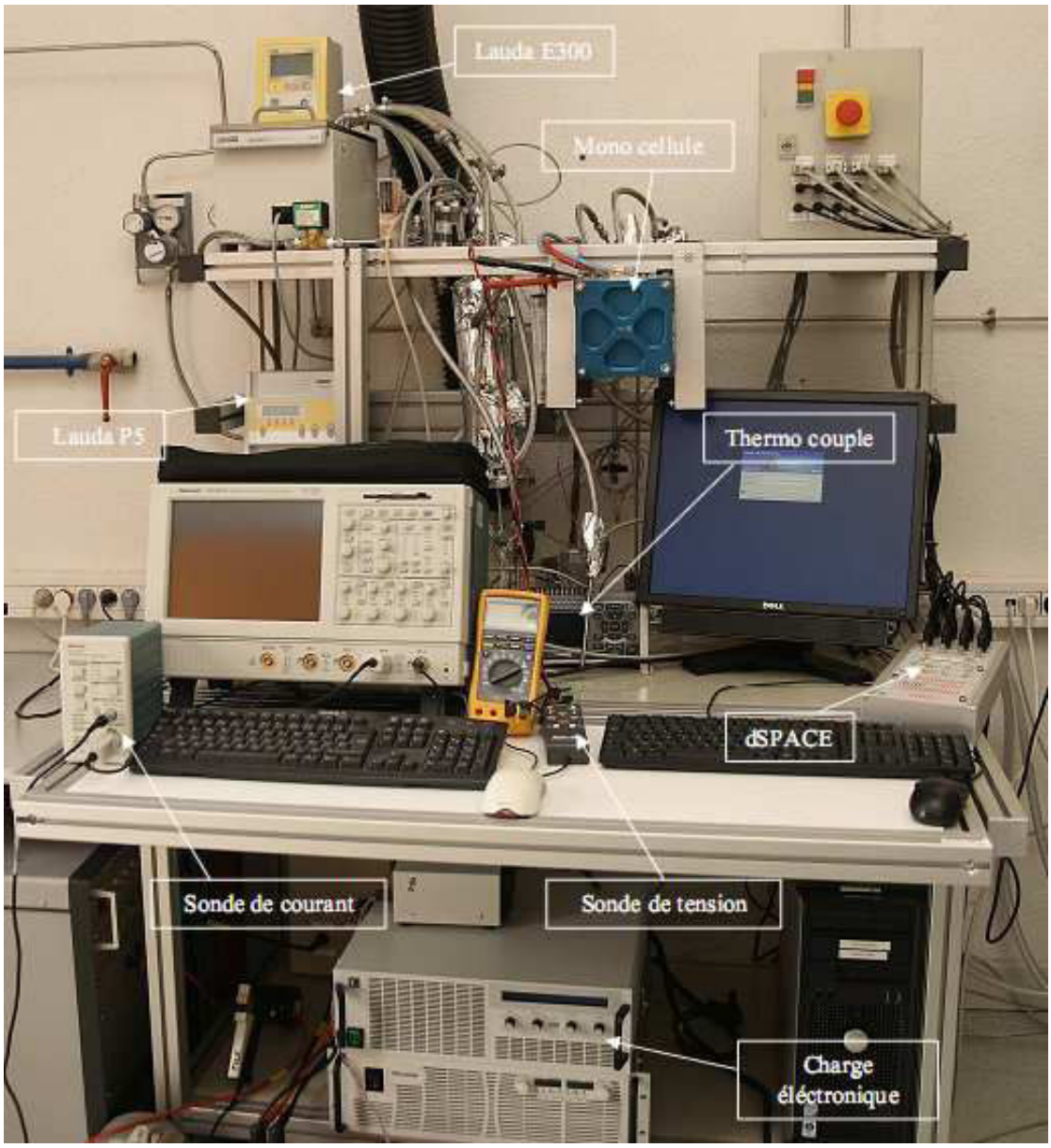


Figure 2.16 : Banc de test monocellule du GREEN

Les débits des gaz d'alimentation sont calculés en fonction d'un courant de référence I_{ref} comme suit :

$$\begin{cases} d_{H_2} = \dfrac{I_{ref}}{2F}.\dfrac{RT^0}{P^0}.\zeta_a.1000.60 \\ d_{air} = \dfrac{I_{ref}}{4F}.\dfrac{RT^0}{P^0}.\zeta_c.\dfrac{1}{0,21}.1000.60 \end{cases} [l.min^{-1}] \quad \textbf{(2.130)}$$

ledit courant de référence pouvant être fixé par une consigne externe, et donc être fonction du temps (comme dans le cas d'une alimentation à flux adaptés). Dans la relation (2.130), T0 vaut 273 K et P0 vaut 101325 Pa.

Type de monocellule	Pile à combustible de type PEM, type BZ 100
Moyen de refroidissement	Eau (Conductivité < 5 µS.cm^{-1}
Tension nominale	0,6 V
Courant	50 A max
Gamme de température de fonctionnement	20^0 C - 75^0 C
Pression de fonctionnement nominale (sortie de pile)	Atmosphérique
ΔP anode/cathode	250 mBar
Température nominale de fonctionnement - liquide de refroidissement entrée : - liquide de refroidissement sortie : - humidificateur :	 60^0 C 65^0 C (max) 40^{0}C - 60^{0}C / T_{pile} – 5^{0}C au nominal

Tableau 2.7 : Paramètres de fonctionnement de la monocellule du GREEN.

La figure ci-dessous présente l'interface de contrôle du banc monocellule du GREEN, interface développée sous ControlDesk, environnement graphique fourni avec le kit de prototypage rapide dSPACE.

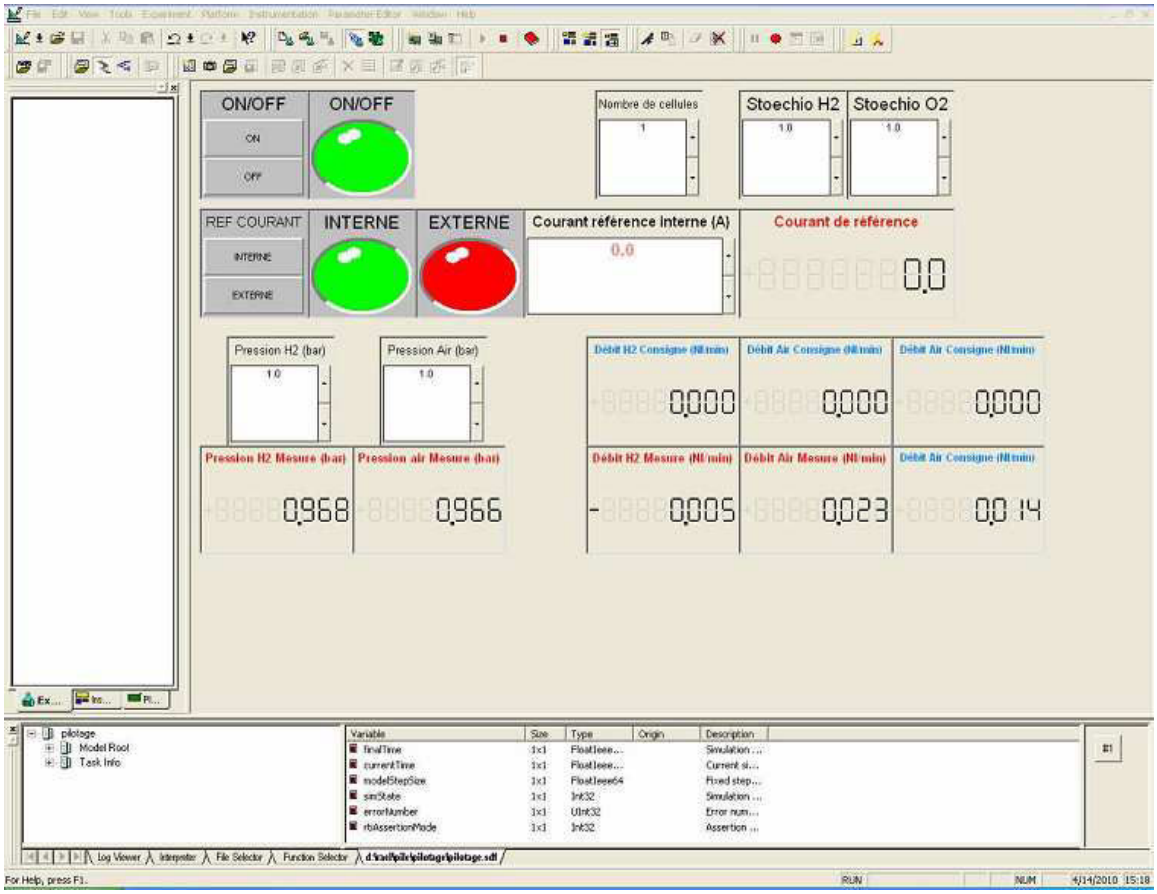


Figure 2.17 : Interface de pilotage de la pile à combustible (dSPACE)

2.2.5.2 *Régime statique*

Les essais sur la monocellule sont réalisés pour une température de pile de 60°C. La température de l'humidificateur est de 55°C (correspondant à une humidité relative HR_c de 79%). Les pressions de gaz en sortie des électrodes sont fixées à 1atm, et le courant de référence 40A. Le modèle dans la partie de validation utilise les paramètres donnés dans le tableau 2.8.

Paramètre	**Symbole**	**Valeur**	**Unité**	**Ref.**
Conductivité ionique	σ_m	f(λ,T)	$S.m^{-1}$	eq (2.71)
Masse équivalente de la membrane	EW	0,95	$kg.mol^{-1}$	[52]
Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane	$D^m_{H_2O}$	f(λ, T)	$m^2.s^{-1}$	eq (2.66)
Coefficient électro-osmotique	n_d	1,07	-	[49]
Densité de courant d'échange à l'anode	j^0_a	5000	$A.m^{-2}$	[66]
Densité de courant d'échange à la cathode	j^0_c	20	$A.m^{-2}$	estimé
Densités de courant générées aux CLs	$j_{a,c}$		$A.m^{-2}$	eq (2.72) eq (2.73)
Potentiel d'équilibre du coté cathode	E^{eq}_c	1,0024	V	mesuré
Coefficient de transfert de charge à l'anode	α_a	2	-	[66]
Coefficient de transfert de charge à la cathode	α_c	0,5	-	[66]

Tableau 2.8 Coefficients utilisés pour la validation du modèle 2D.

Le premier test de validation, présenté figure 2.18, est associé à une alimentation en gaz avec une stoechiométrie 1-2 (ζ_a = 1 côté anode, et ζ_c = 2 côté cathode). On peut observer que les résultats de simulation correspondent bien à ceux obtenus expérimentalement. Le modèle est donc assez représentatif du comportement statique réel de la pile lorsque l'air est fourni à une stoechiométrie de 2.

En revanche, à ζ_c = 1, il y a une différence entre la courbe V(I) expérimentale (courbe bleue, figure 2.19) et la courbe V(I) de simulation (courbe violette). Pour un courant inférieur à 20A, les deux tensions ont certes la même évolution. Mais à partir de 20 A, la tension mesurée chute beaucoup plus rapidement que la tension simulée. Expérimentalement, il manque d'air pour la réduction dans la couche de réaction cathodique. Ce phénomène, tout à fait normal (phénomène de courant limite), devrait en toute logique se produire autour de $I_{pile} = I_{ref}$. Tel est loin d'être le cas, et on peut supposer pour expliquer cet écart qu'il y a une nette différence entre le débit de gaz imposé en entrée de cathode, et le débit de gaz entrant effectivement dans la couche de diffusion cathodique. Pour vérifier cette assertion, il faudrait simuler en 3D, en plus des phénomènes de transport dans l'AME, la fluidique dans les canaux de distribution de gaz.

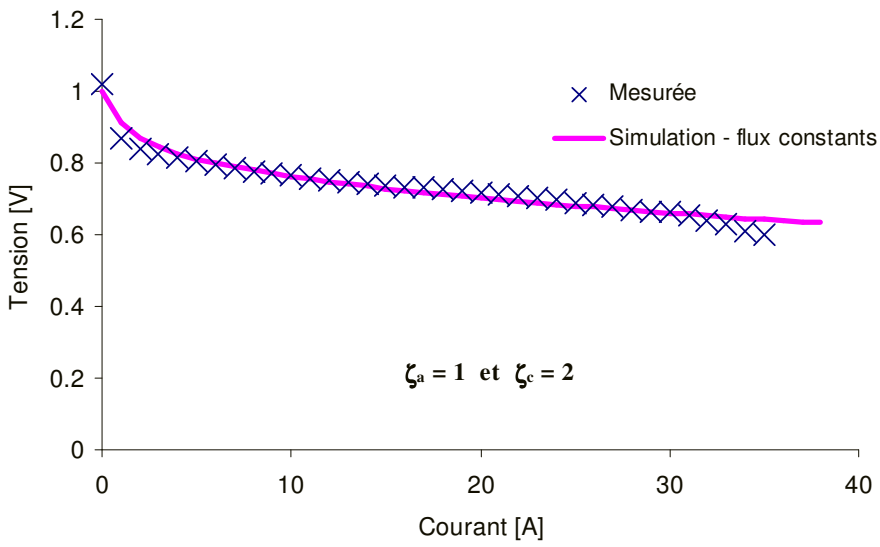


Figure 2.18 : Polarisation statique à I_{ref} = 40 A, ζ_a = 1 et ζ_c = 2.

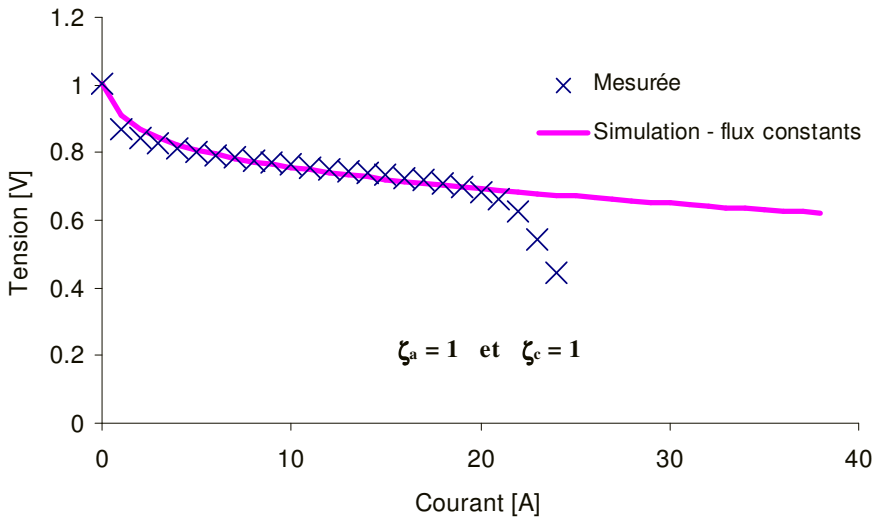


Figure 2.19 : Polarisation statique à I_{ref} = 40 A, ζ_a = 1 et ζ_c = 1.

2.2.5.3 Régime dynamique

Après avoir validé les résultats en stationnaire, le comportement dynamique de la pile à combustible est abordé, par les réponses en tension à des échelons de courant. On envisagera une alimentation en gaz à flux constants, et une alimentation à flux adaptés. Les essais sur monocellule sont réalisés pour une température de pile de 60°C, et une température d'humidificateur de 55°C (HR_c = 79%). Les pressions de gaz en sortie des électrodes sont fixées à 1atm.

a. Echelon de courant à flux constants :

Nous présentons figure 2.20 les réponses en tension, expérimentale (courbe bleue) et simulée (courbe violette), de la monocellule à un échelon de courant d'amplitude 30 A, le

courant initial étant nul. Le courant de référence vaut 40 A, et l'alimentation en gaz est de stoechiométrie 1-1. On peut constater dans les « temps courts » (les premières 50 ms) une nette différence entre l'expérience et la simulation. En effet, la réponse simulée passe instantanément de la tension à vide à la nouvelle tension établie (0,655 V), alors que la réponse mesurée fait apparaître un échelon de tension moindre (lié à la chute ohmique de tension dans la membrane), et un transitoire de plusieurs dizaines de millisecondes. Ce transitoire est dû à la double couche électrique se développant aux interfaces membrane/électrodes, et aux capacités associées. Phénomène que notre modèle 2D ne prend pas en compte.

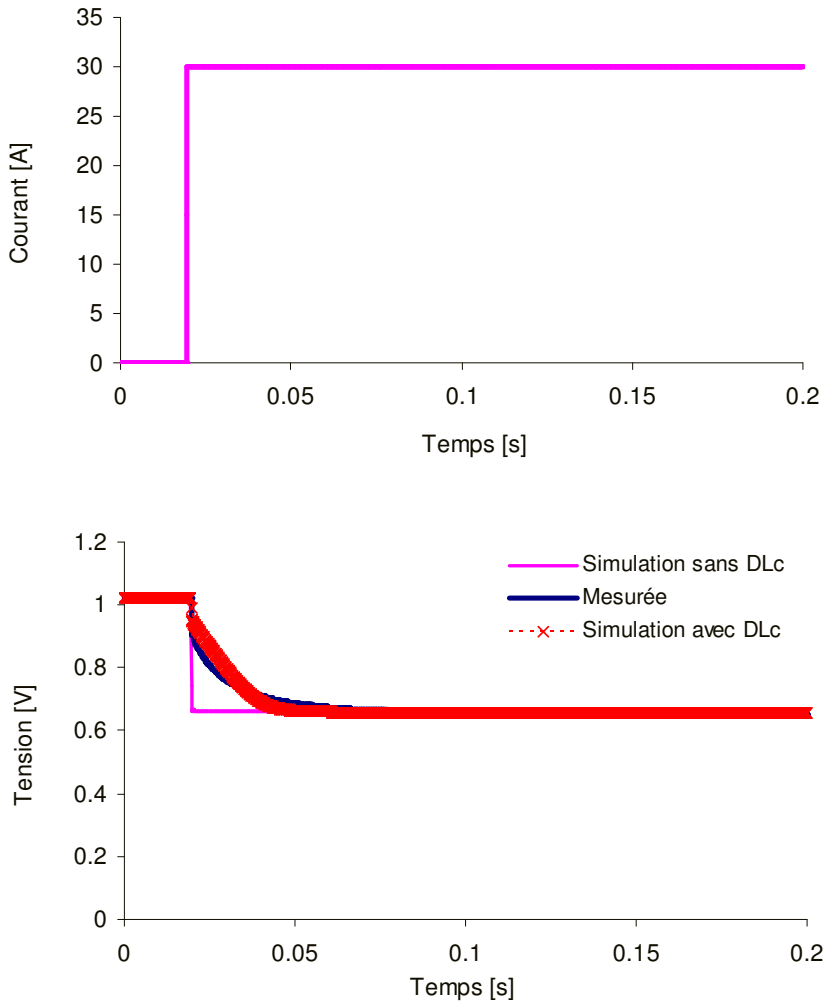


Figure 2.20 : Réponses dynamiques en tension à un échelon 0A/30A. I_{ref} = 40A, ζ_a = 1 et ζ_c = 1.

Les courants aux interfaces membrane/électrode ont deux composantes : (i) un courant faradique répondant de l'équation de Butler-Volmer (équations (2.72) et (2.73)), et (ii) un courant capacitif donné par :

$$I_{dla,c} = C_{dla,c} . \frac{d\eta_{a,c}}{dt} \qquad \textbf{(2.131)}$$

Les capacités de double couche ont été expérimentalement évaluées à 2F pour une monocellule de type Gore 100 cm^2 [67]. Nous avons introduit dans le modèle ces courants capacitifs, en modifiant les conditions aux limites (2.59) et (2.60) donnant la densité de courant dans la membrane aux interfaces membrane/électrode. La courbe rouge, figure 2.20, présente la réponse dynamique en tension de la pile ainsi corrigée, où apparaît clairement l'influence de la double couche électrique. A noter que le régime « établi », qui semble correctement décrit par le modèle, va dans les temps plus longs expérimentalement évoluer (cf. figure 2.22) vers une tension nulle, dans la mesure où la cathode est sous-alimentée en air dans de telles conditions de stoechiométrie et de courant.

Nous présentons figure 2.21 les réponses en tension, expérimentale (courbe bleue), et simulées sans ou avec phénomène de double couche (respectivement courbes violette et rouge), de la monocellule à un échelon de courant d'amplitude 30A, le courant initial étant nul. Le courant de référence vaut 40A, et l'alimentation en gaz est de stoechiométrie 1-2. Il apparaît que le régime établi (0,66 V, que l'on retrouve sur la caractéristique statique de la figure 2.18 pour un courant de 30A) est correctement décrit, de même que le transitoire si l'on intègre dans le modèle les capacités de double couche.

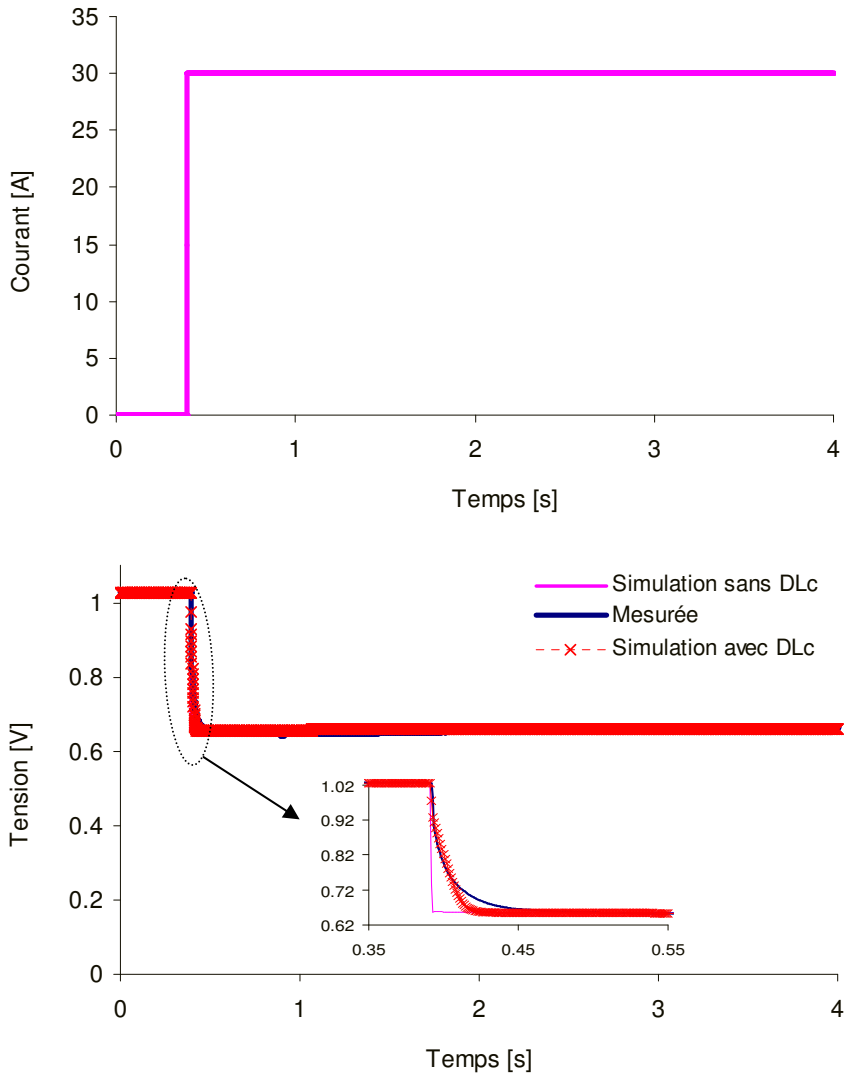


Figure 2.21 : Réponses dynamiques en tension à un échelon 0A/30A. I_{ref} = 40A, ζ_a = 1 et ζ_c = 2.

Si l'essai expérimental, dans le cas $\zeta_a = \zeta_c = 1$, est présenté sur une durée assez longue (4s figure 2.22, contre 0,2s comme figure 2.20), on observe que la tension de pile ne se stabilise pas au voisinage de 0,6V, mais décroît vers 0V. De fait, à 30A, on a montré en régime statique que la stoechiométrie 1-1 conduisait à une cathode sous-alimentée en air.

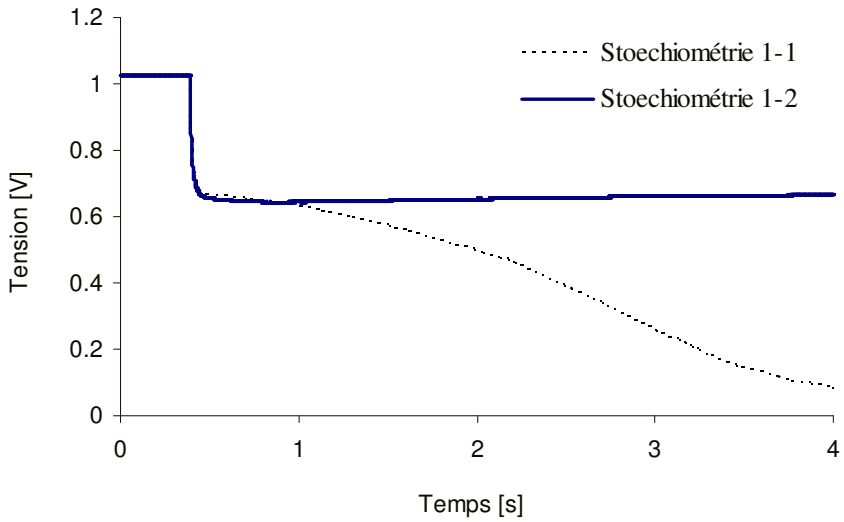


Figure 2.22 : Réponses expérimentales en tension à un échelon 0A/30A (I_{ref} = 40A).

Autre essai de validation en échelon de courant à flux de gaz constants (I_{ref} = 40A, stoechiométrie 1-2), les réponses en tension de la monocellule à un échelon de courant d'amplitude 25A, le courant initial valant 5A. La figure 2.23 en présente les résultats, avec une très bonne concordance entre expérience et simulation.

b. Echelon de courant à flux adaptés :

Dans cet essai, la pile est alimentée en flux de gaz adaptés au courant débité, avec une stoechiométrie 2-4. Les oscillogrammes de la figure 2.24 montrent la réponse expérimentale du système pile à un échelon de courant d'amplitude 20A, le courant initial valant 10A : tension et courant à gauche, et débits de gaz à droite. On peut observer sur les courbes de débits la lente dynamique des régulateurs de flux, avec pour conséquence notoire un régime de moindre alimentation (voire sous-alimentation) transitoire, engendrant une chute de tension importante.

Nous présentons figure 2.25 une comparaison entre la réponse en tension obtenue expérimentalement, et celle simulée sous COMSOL en tenant compte du phénomène de double couche, le courant et les débits de gaz imposés au modèle de pile comme conditions aux limites ayant été interpolés sous COMSOL à partir des points expérimentaux. Si les régimes permanents sont relativement bien décrits par le modèle, le transitoire en revanche pose problème, que l'on n'avait pas lorsque l'échelon de courant était fait à flux de gaz constants. L'imprécision est donc à chercher du côté du transport de matière en général, probablement dans la distribution des gaz.

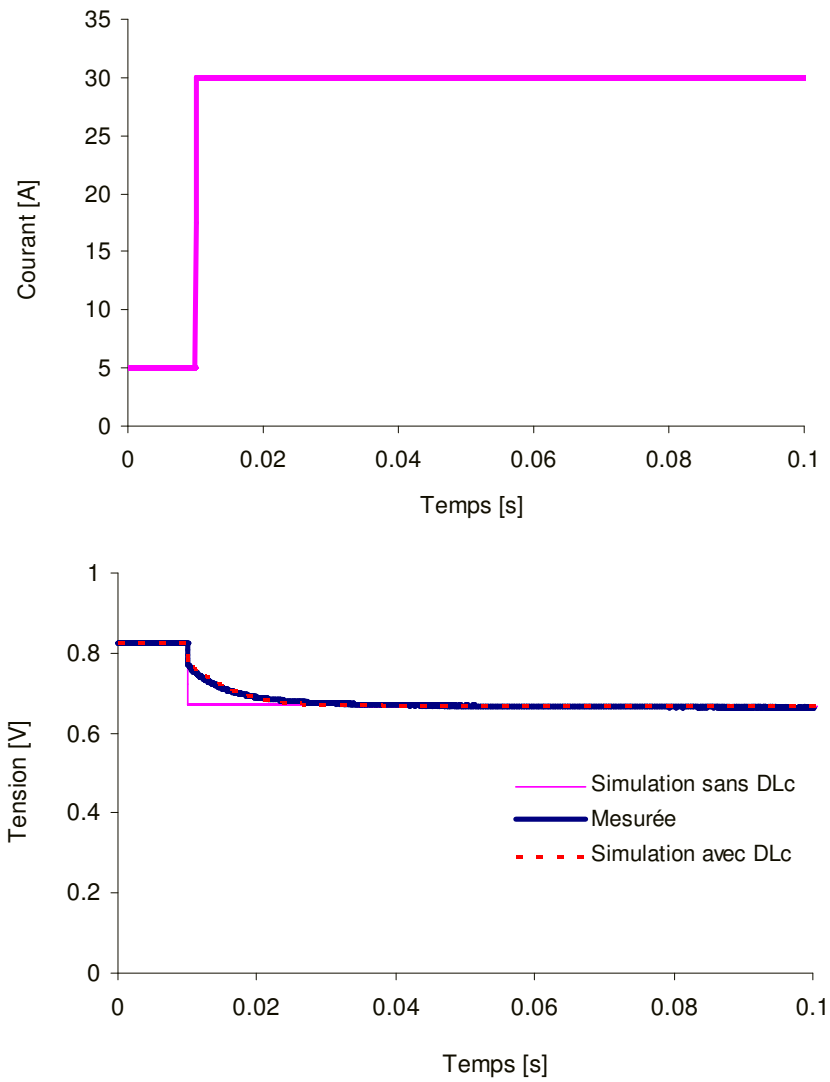


Figure 2.23 : Réponses dynamiques en tension à un échelon 5A/30A. I_{ref} = 40A, ζ_a = 1 et ζ_c = 2.

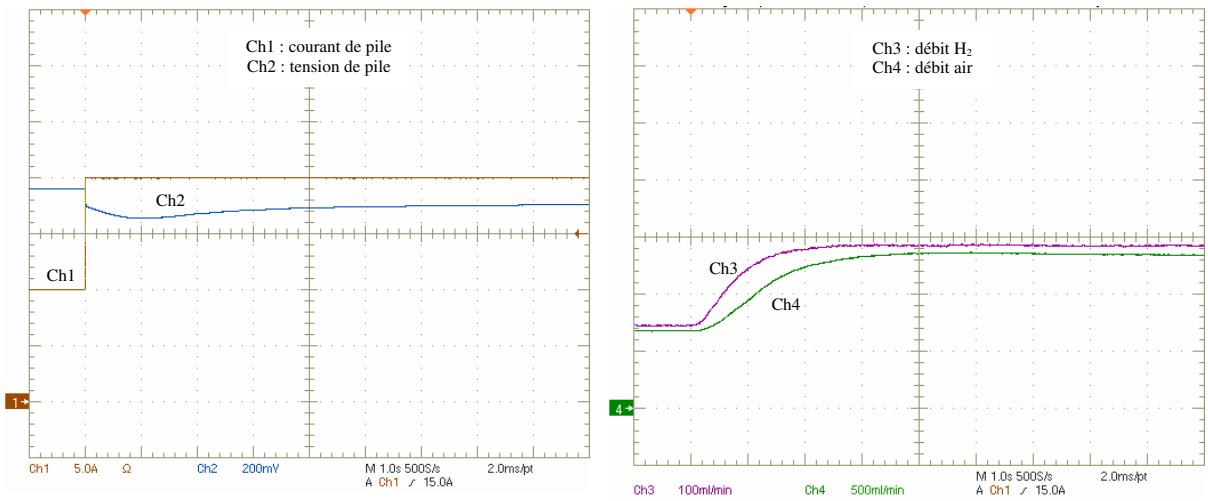


Figure 2.24 : Réponse expérimentale de la monocellule du GREEN à un échelon 10A/20A.
Flux de gaz adaptés, ζ_a = 2 et ζ_c = 4.

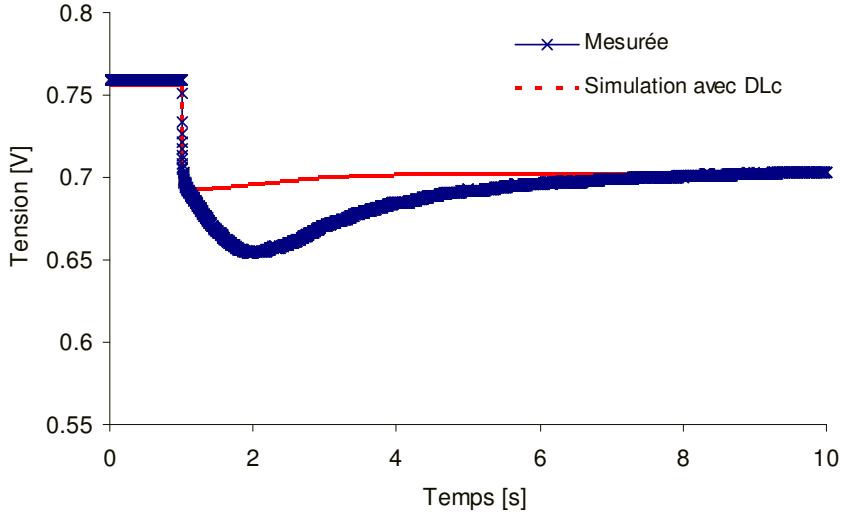


Figure 2.25 : Réponses dynamiques en tension à un échelon 10A/20A.
Flux de gaz adaptés, $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$.

2.2.5.4 Couplage direct d'une pile et d'une capacité

Les piles à combustibles étant des dispositifs « basse tension », on les associera en général avec des convertisseurs électroniques de puissance de façon à élever le niveau de tension pour l'utilisation. Se pose dès lors le problème du couplage de la pile et de son convertisseur, ce dernier ayant au moins un filtre capacitif qu'il convient de charger. On peut bien sûr avoir recours à un dispositif de précharge. Nous avons envisagé ici le couplage direct d'une monocellule et d'un condensateur.

La pile est alimentée à débits de gaz constants (I_{ref} = 40A), les facteurs de stoechiométrie ζ_a et ζ_c valant tous deux 1. La température de pile est maintenue à 60°C avec une humidité relative à la cathode de 79% (55°C de température d'humidificateur). Une capacité de 40mF est connectée en parallèle avec la monocellule, via un interrupteur semiconducteur de type transistor MOSFET de puissance. La figure 2.26 présente la forme d'onde du courant obtenue expérimentalement, ainsi que le courant interpolé sous COMSOL à partir des points expérimentaux, et imposé au modèle de pile en condition aux limites sur les plaques bipolaires. La valeur du courant crête est de 30,7A.

La comparaison sur les réponses en tension est présentée figure 2.27 : la mesure en bleu, la simulation sans capacité de double couche en violet, et la simulation avec capacité de double couche en rouge. La tension expérimentale montre que dès la fermeture de l'interrupteur (donc au-delà de t = 1ms), la tension chute de 1V à 0,893V. Cette nouvelle valeur de tension est bien plus élevée que la tension minimale trouvée à partir de la simulation sans double couche, à savoir 0,65V, soit une différence de 0,24V. Avec double couche, la tension obtenue en simulation chute à 0,92V, c'est-à-dire seulement 27 mV au-dessus de la tension expérimentale. L'expérience a en outre montré qu'un couplage direct d'une monocellule de pile à combustible et d'un condensateur était tout à fait possible, sans destruction de la pile.

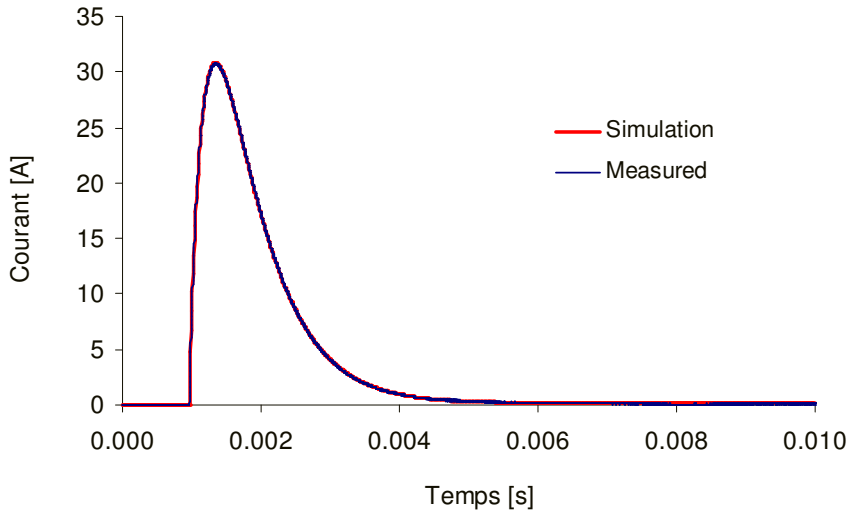


Figure 2.26 : Couplage direct pile-condensateur. Courant mesuré (courbe bleue) et profil de courant (courbe rouge) utilisé dans la simulation. I_{ref} = 40A, ζ_a = 1 et ζ_c = 1.

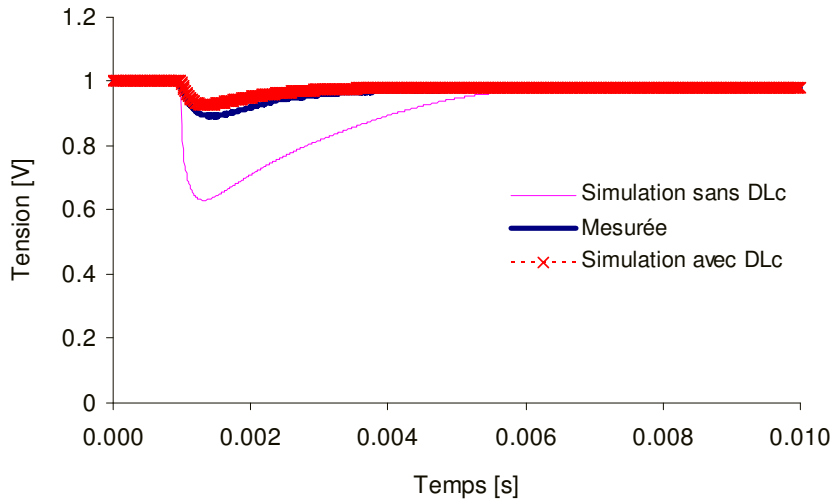


Figure 2.27 : Réponse de tension mesurée (bleue) et de simulation (rouge)

2.3 Conclusion

Ce chapitre a présenté la définition du modèle 2D de l'assemblage membrane-électrodes d'une monocellule de pile à combustible de type PEM. Les phénomènes physiques comme le transport de charges et de gaz dans les électrodes, le transport d'ions et d'eau dans la membrane, sont décrits par des équations différentielles partielles couplées. Le travail a envisagé deux modèles différents pour les couches de réaction. Le premier modèle se base sur les équations simples de Butler-Volmer pour calculer directement les densités de courant générées dans ces couches. Le deuxième modèle intègre la diffusion des réactants entre des agglomérats de la couche d'activation et leur dissolution dans l'électrolyte. Les résultats de vérification ont montré que le premier modèle était mieux adapté pour les faibles courants de

charge, le modèle d'agglomérat aboutissant dans ce cas à une tension supérieure à la tension à vide. Un modèle monodimensionnel se basant sur la seule diffusion de Stefan-Maxwell dans les électrodes, a été comparé avec le modèle 2D programmé pour la circonstance sans effet de convection. Les résultats ont montré une similitude tout à fait satisfaisante.

Dans la partie de validation du chapitre, pour laquelle un banc de test équipé d'une monocellule 100 cm^2 a été mis en œuvre, les caractéristiques V(I) à différentes stoechiométries d'air, et les essais de réponses à un échelon de courant ont montré la qualité du modèle développé, à condition que l'alimentation en air soit suffisante, et que le phénomène de double couche soit pris en compte. Le comportement dynamique de la pile lorsqu'elle est directement branchée en parallèle avec une capacité est également abordé et comparé avec les résultats expérimentaux. Là également, on a pu mettre en évidence l'importance du phénomène de double couche dans la description précise des transitoires rapides.

Chapitre 3 Résultats de simulation

Nous abordons dans ce chapitre l'étude d'une cellule de pile à combustible sous différentes conditions opératoires, en stationnaire et en transitoire, ce à l'aide du modèle développé et exposé dans le précédent chapitre. Dans un premier temps, les paramètres électriques comme la tension, le courant, la résistance ohmique, la fraction molaire des réactifs et de l'eau, la teneur en eau dans la membrane, seront étudiés en régime statique sous différentes conditions de fonctionnement (humidité relative, température de pile, stoechiométrie, …). Dans un deuxième temps, nous utiliserons le modèle pour simuler une spectroscopie d'impédance. Les réponses en tension de la pile à différentes formes de courant seront également étudiées. Enfin, la dernière partie du chapitre 3 présentera le comportement dynamique local d'une pile à combustible directement connectée à un condensateur.

3.1 Résultats en statique

3.1.1 Influences des conditions opératoires

Nous étudions dans cette section l'influence de certaines conditions de fonctionnement sur les performances électriques de la pile à combustible : température de pile, stoechiométrie, humidification de l'air et de l'hydrogène. Une analyse paramétrique sera également réalisée sur la porosité des couches de diffusion, et sur les densités de courant d'échange. Dans ce cadre, le modèle 2D validé avec les paramètres de simulation indiqués dans les tableaux 2.3, 2.4 et 2.8, sera utilisé en régime stationnaire, à débits de gaz constants réglés pour un courant de référence de 40A.

3.1.1.1 Température de pile

La température de la pile influe notablement sur la cinétique des réactions électrochimiques, et sur la teneur en eau dans la membrane. De fait, les surtensions d'activation sont (en valeur absolue) des fonctions croissantes de la température (cf. relations (2.72) et (2.73)), de même que la teneur en eau dans la membrane si l'humidité relative des gaz en entrée est maintenue constante.

Le premier cas étudié utilise une valeur élevée du coefficient de transfert de masse de l'eau, en l'occurrence $1{,}14.10^{-4}$ $m.s^{-1}$ [38]. La membrane est de type Gore Select, d'épaisseur 15 µm. La figure 3.1 présente les caractéristiques statiques V(I) sous différentes températures de fonctionnement. L'humidité relative de l'air entrant dans la pile est de 79%, l'hydrogène entrant à l'anode étant sec. On peut constater que la tension de pile augmente légèrement lorsque la température diminue, et ce malgré une résistance de membrane qui au contraire diminue globalement avec la température, comme indiqué figure 3.2.

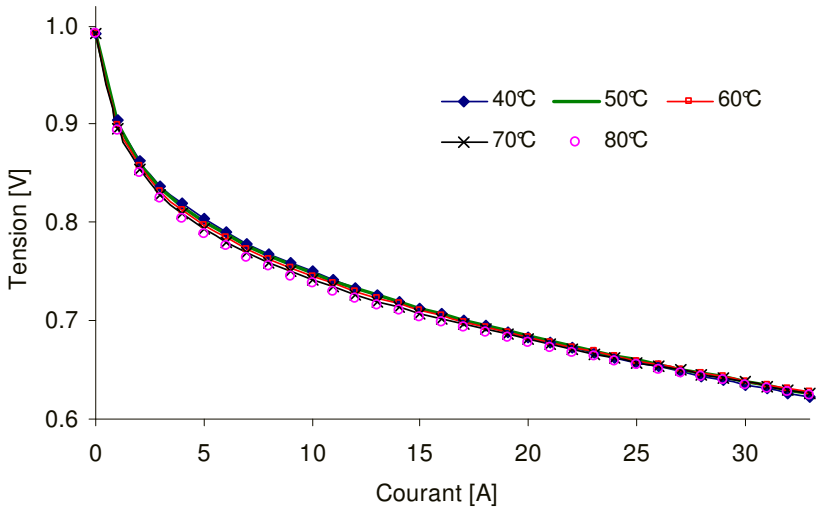


Figure 3.1 : Caractéristiques statiques à différentes températures de pile.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0, HR_c = 79%, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

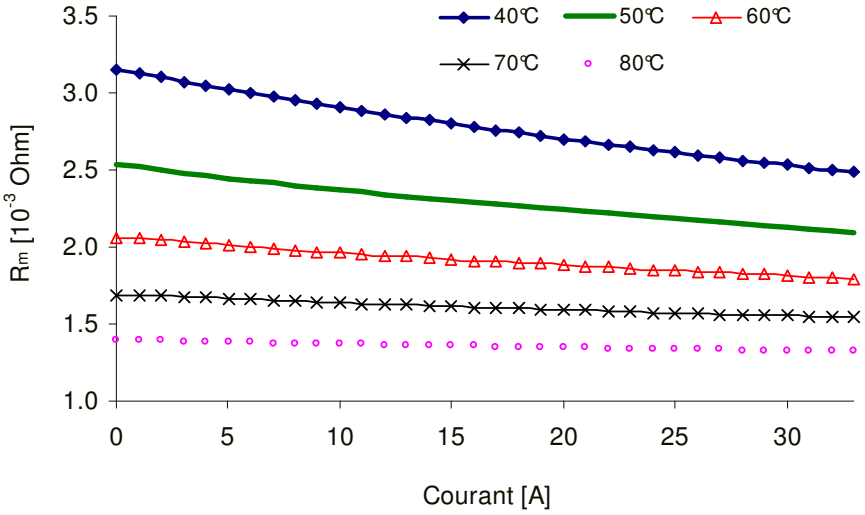


Figure 3.2 : Résistance de membrane à différentes températures de pile.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0, HR_c = 79%, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

L'évolution de la résistance de membrane avec la température de pile n'est pas spécialement aisée à prévoir. La conductivité ionique de la membrane (cf. relation (2.70)) est certes clairement une fonction croissante de la température à teneur en eau constante, et une fonction croissante de la teneur en eau à température constante. Mais la relation entre teneur en eau dans la membrane et température de pile est complexe. En premier lieu, comme on travaille à humidité relative constante pour l'air entrant à la cathode, la quantité d'eau injectée dans l'AME est moins importante à 40°C qu'à 80°C. Ainsi peut-on observer figure 3.3, laquelle présente l'évolution de la teneur en eau à l'interface membrane/cathode (λ_{cm}) en fonction du courant pour différentes températures de pile, un λ_{cm} croissant avec la température, lorsque la pile est en circuit ouvert. Mais on peut également constater que l'écart entre les différentes courbes s'amenuise avec le courant (et donc avec l'eau produite à la cathode), et que la pente de ces courbes décroît avec la température.

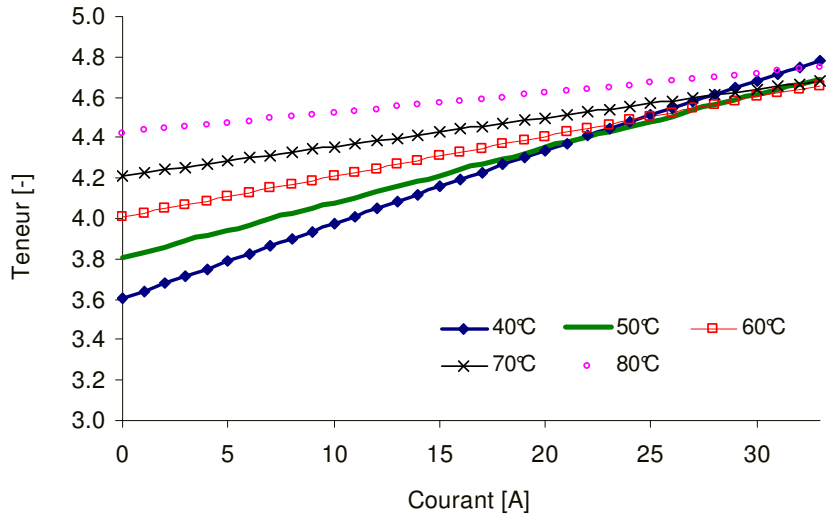


Figure 3.3 : Teneur en eau à l'interface membrane/cathode à différentes températures de pile.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0, HR_c = 79%, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

Sur l'intervalle de température [30°C , 80°C], les phénomènes de sorption et de désorption de l'eau aux interfaces membrane/électrode diminuent en intensité lorsque la température augmente (cf. relations (2.50) et (2.51)). L'eau produite à la cathode est donc mieux adsorbée dans la membrane à basse température, ce qui peut expliquer l'évolution de la pente des courbes de teneur en eau, figure 3.3. A l'interface anode/membrane, se rajoute à une désorption de l'eau dans la membrane plus efficace à basse température (toujours sur l'intervalle [30°C , 80°C]), le phénomène d'entrainement électro-osmotique. Ainsi la figure 3.4, qui présente l'évolution de la teneur en eau à l'interface en question (λ_{am}) en fonction du courant, ce pour différentes températures de pile, montre-t-elle des courbes de teneur en eau qui décroissent avec le courant, d'autant plus rapidement que la température est basse.

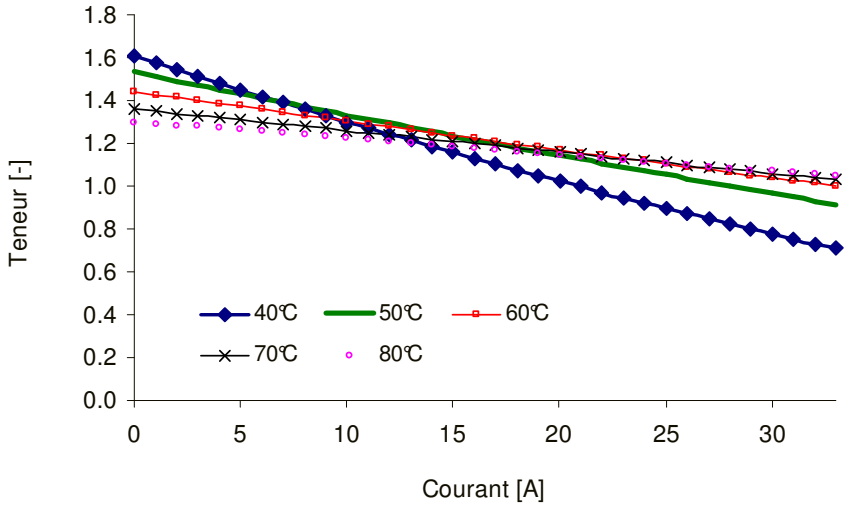


Figure 3.4 : Teneur en eau à l'interface anode/membrane à différentes températures de pile.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0, HR_c = 79%, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

Le second cas étudié utilise une valeur plus faible du coefficient de transfert de masse de l'eau : γ_{H2O} = 5.10^{-6} m.s^{-1} (valeur proposée par Okada *et al.* [39]), au lieu des 1,14.10^{-4} m.s^{-1}

précédemment considérés. La figure 3.5 présente dans ces conditions les caractéristiques statiques de la pile simulées pour différentes températures. Peu de différences avec celles de la figure 3.2 sont à noter, sinon que la tension est légèrement plus élevée à faible courant, et légèrement plus faible à fort courant.

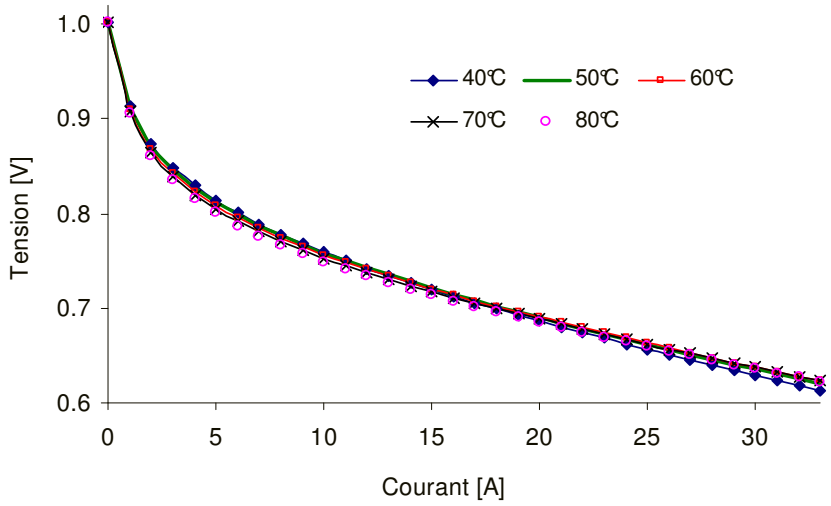


Figure 3.5 : Caractéristiques statiques à différentes températures de pile.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0, HR_c = 79%, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 5.10^{-6} $m.s^{-1}$.

En revanche, sur les courbes donnant la résistance de membrane en fonction du courant pour différentes températures (cf. figure 3.6), on peut constater une différence très nette, liée au fait que la sorption de l'eau produite à la cathode est plus difficile. Non que les valeurs obtenues soient fondamentalement différentes de celles du cas précédent, mais l'évolution de R_m avec le courant est clairement à la hausse.

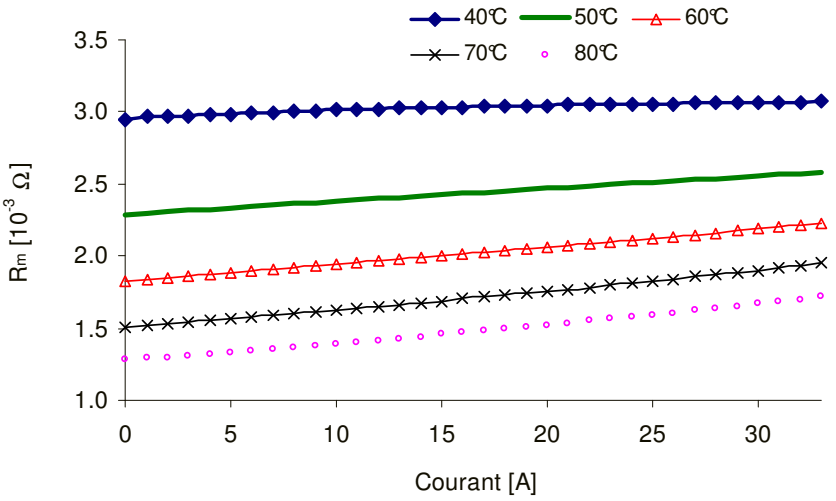


Figure 3.6 : Résistance de membrane à différentes températures de pile.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0, HR_c = 79%, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 5.10^{-6} $m.s^{-1}$.

A l'interface membrane/cathode, comme le montre la figure 3.7, les teneurs en eau sont bien sûr plus petites que dans le cas précédent. En outre, on peut à nouveau observer l'importance

du paramètre température dans le phénomène de sorption de l'eau à la cathode : la courbe de teneur à 40°C devient supérieure aux autres pour un courant de 10A, valeur somme toute relativement faible, et ce malgré des conditions d'humidification externe moins favorables.

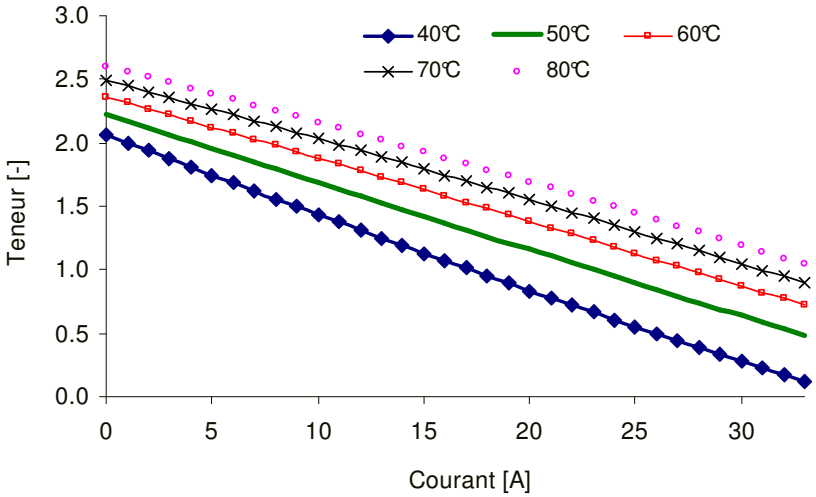


Figure 3.7 : Teneur en eau à l'interface membrane/cathode à différentes températures de pile.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0, HR_c = 79%, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 5.10^{-6} $m.s^{-1}$.

A l'interface anode/membrane, la teneur en eau, plus élevée à vide que dans le cas précédent, chute rapidement lorsque le courant augmente, avec à basse température, par effet combiné de l'entraînement électro-osmotique et d'une désorption qui se fait mieux, un risque d'assèchement (cf. figure 3.8, courbe bleue). A ce niveau, il est clair qu'un fonctionnement à température plus élevée est préférable.

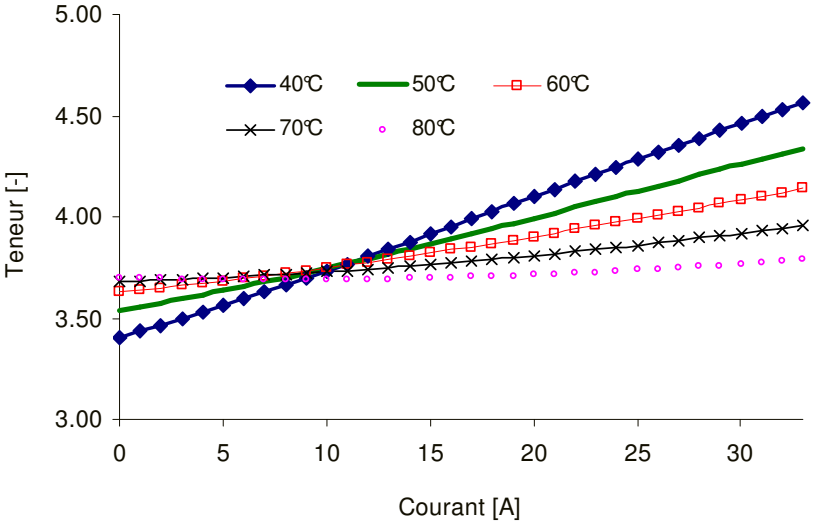


Figure 3.8 : Teneur en eau à l'interface anode/membrane à différentes températures de pile.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0, HR_c = 79%, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 5.10^{-6} $m.s^{-1}$.

En conclusion, la température est un des facteurs qui influencent notablement la répartition de l'eau dans la membrane, et donc la résistance ohmique. Pour une membrane de type Gore, de faible épaisseur (de 15µm à 30µm), et bien que la résistance à faible température soit plus

élevée, la tension de pile n'est que très légèrement supérieure à celle obtenue à température plus élevée. Pour d'autres types de membrane, de type Nafion par exemple, l'épaisseur peut atteindre une centaine de micromètres, de sorte que la surtension ohmique devient alors beaucoup plus importante. Autre facteur dont dépend la répartition de l'eau dans la membrane, la capacité de pénétration de l'eau aux interfaces membrane/électrodes. A coefficient de transfert élevé, la résistance de membrane est une fonction décroissante du courant : l'eau produite à la cathode améliore l'état d'hydratation de la membrane. A coefficient de transfert faible, la tendance s'inverse, avec en outre un risque d'assèchement de la membrane côté anode.

Deux valeurs différentes du coefficient de transfert de masse de l'eau ont été envisagées pour présenter l'influence de la température sur l'état d'hydratation de la membrane et la résistance ohmique associée. La valeur de $1{,}14.10^{-4}$ m.s^{-1} pour γ_{H2O} donnant une tension plus proche de celle obtenue expérimentalement, c'est elle que nous utiliserons dans la suite de l'étude.

3.1.1.2 Stoechiométrie

Nous étudions dans cette section l'influence des conditions stoechiométriques sur les performances électriques de la pile. La température est fixée à 60°C, l'humidité relative de l'ai entrant à la cathode à 79%, et le courant de référence réglant les débits de gaz à 40A. Les gaz entrant à l'anode et à la cathode sont de sens opposés (counter flow). La figure 3.9 présente les caractéristiques statiques de la pile obtenues pour différentes stoechiométries de gaz en entrée.

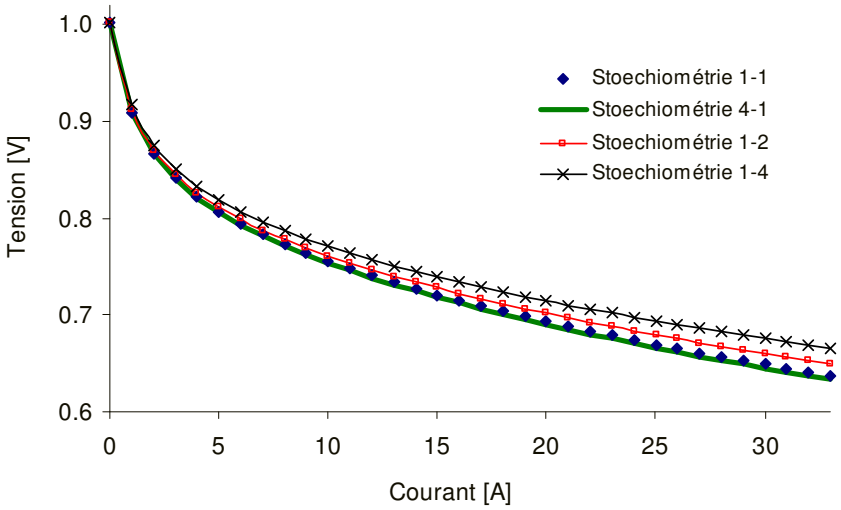


Figure 3.9 : Caractéristiques statiques pour différentes stoechiométries.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, γ_{H2O} = $1{,}14.10^{-4}$ m.s^{-1}.

Dans la mesure où l'anode est alimentée en hydrogène pur, le facteur de stoechiométrie anodique ζ_a a peu d'influence sur la tension de pile (cf. courbes bleue et verte de la figure ci-dessus), pourvu bien sûr que l'alimentation en combustible soit suffisante. Une sur-

alimentation trop forte en hydrogène sec a même tendance à assécher la membrane côté anode, et donc à augmenter la résistance de membrane. Ce que l'on peut voir figure 3.10, donnant les courbes d'évolution de cette grandeur en fonction du courant, pour différentes stoechiométries de gaz en entrée.

En revanche, pour une pile alimentée en air humidifié comme dans le cas présent, un facteur de stoechiométrie cathodique ζ_c élevé peut contribuer à augmenter notablement la tension délivrée (cf. figure 3.9). D'une part parce que l'on renvoie vers les courants élevés les limites de diffusion de l'oxygène côté cathode, et que l'on diminue en conséquence les surtensions cathodiques de concentration. Et d'autre part parce que l'on injecte dans l'AME une quantité d'eau vapeur plus importante, gage d'une membrane mieux humidifiée, et d'une résistance de membrane plus faible, ce que montre clairement la figure ci-dessous.

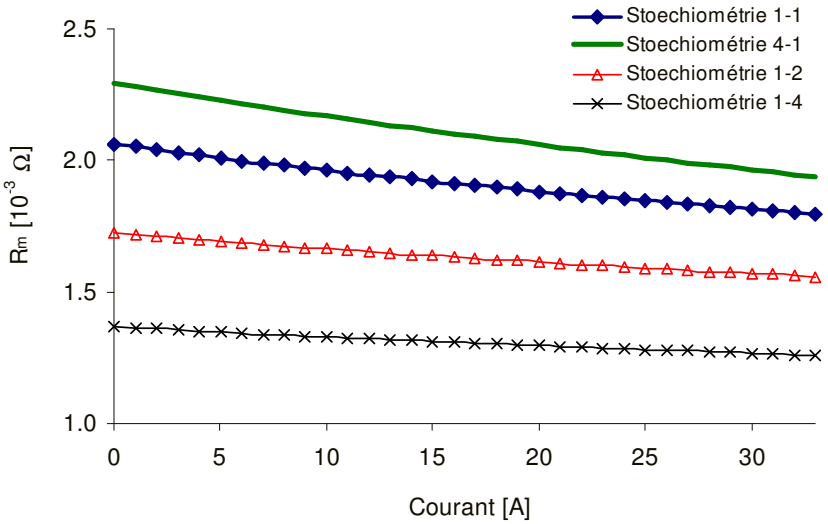


Figure 3.10 : Résistance de membrane pour différentes stoechiométries.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

Pour améliorer les performances d'une pile à combustible de type PEM, il est donc toujours intéressant de sur-alimenter la cathode en air humidifié, dans des proportions pouvant atteindre un facteur 4.

3.1.1.3 Humidité relative des gaz entrants

Autre paramètre d'importance dans le fonctionnement d'une pile à combustible PEM et les performances que l'on peut en tirer, l'humidité relative des réactifs à l'entrée. Dans une première étude, on s'intéresse à l'humidification de l'hydrogène, l'humidité relative de l'air entrant à la cathode étant fixée à HR_c = 79%. Trois valeurs sont envisagées pour HR_a : 0%, 50% et 90%. La figure 3.11 présente les caractéristiques statiques de la pile pour ces trois valeurs de HR_a. L'humidification de l'hydrogène augmente clairement la tension délivrée par la pile, conséquence de l'eau adsorbée à l'interface anode/membrane qui globalement augmente la concentration en eau dans la membrane (cf. figure 3.12), et diminue d'autant la résistance ohmique de la membrane (cf. figure 3.13).

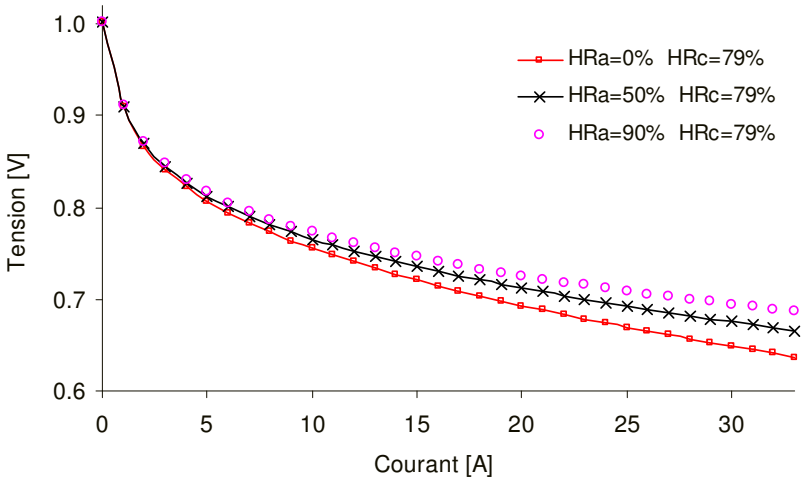


Figure 3.11 : Caractéristiques statiques pour différentes humidifications anodiques.
I_{ref} = 40A, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

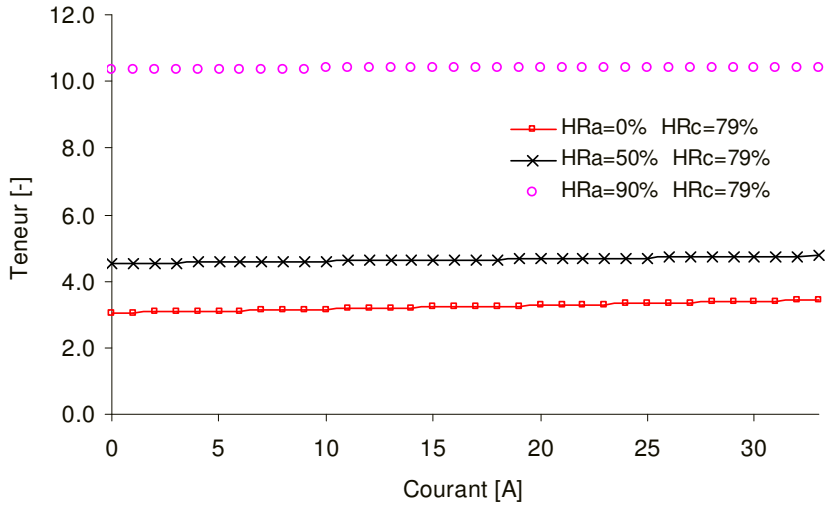


Figure 3.12 : Teneur moyenne en eau dans la membrane pour différentes humidifications anodiques.
I_{ref} = 40A, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

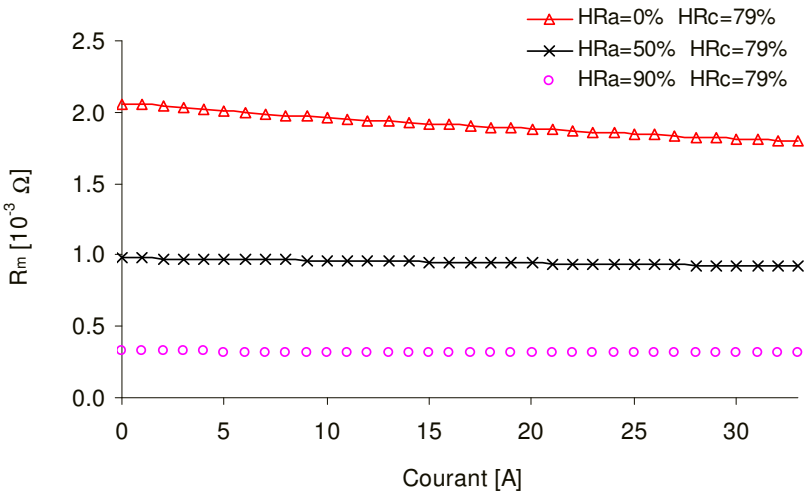


Figure 3.13 : Résistance de membrane pour différentes humidifications anodiques.
I_{ref} = 40A, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

Comme pour l'humidité relative à l'anode, diminuer HR_c à la cathode provoque une baisse de la tension de pile si HR_a est fixé à 0%. Il n'y a certes plus trop de différence à partir d'un certain taux d'humidité, et les courbes verte (HR_c = 79%) et rouge (HR_c = 100%) de la figure 3.14 sont relativement semblables. En revanche, la différence devient appréciable à faible humidité (courbe bleue de la figure ci-dessous, correspondant à une humidité relative de 50% pour l'air entrant à la cathode).

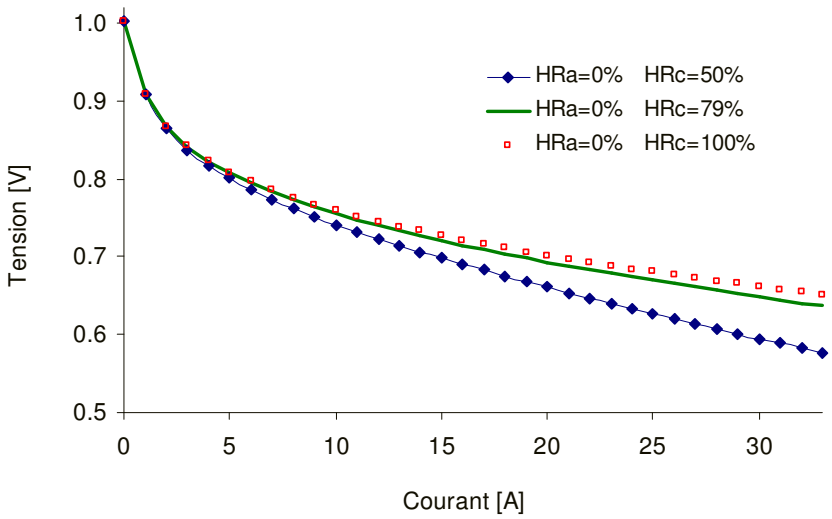


Figure 3.14 : Caractéristiques statiques pour différentes humidifications cathodiques.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

En cause, à nouveau l'état d'hydratation de la membrane, comme le montre la figure 3.15 donnant la teneur moyenne en eau dans la membrane en fonction du courant, teneur qui bien sûr augmente avec HR_c, avec pour corollaire une diminution de la résistance ohmique de la membrane lorsque l'on accroît l'humidité relative de l'air entrant à la cathode (cf. figure 3.16).

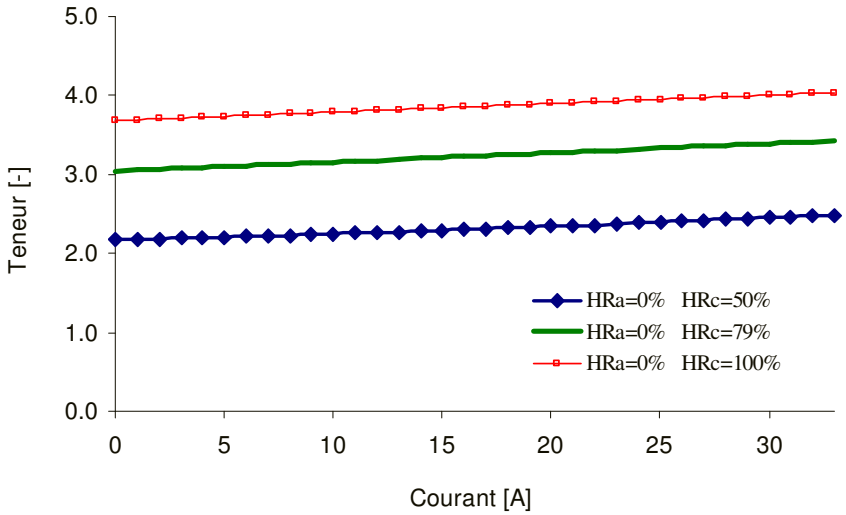


Figure 3.15 : Teneur moyenne en eau dans la membrane pour différentes humidifications cathodiques.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

A noter sur la figure ci-dessous qu'une faible humidification de l'air peut, à l'instar du coefficient de transfert de l'eau, se traduire par un changement de pente dans l'évolution de R_m avec le courant.

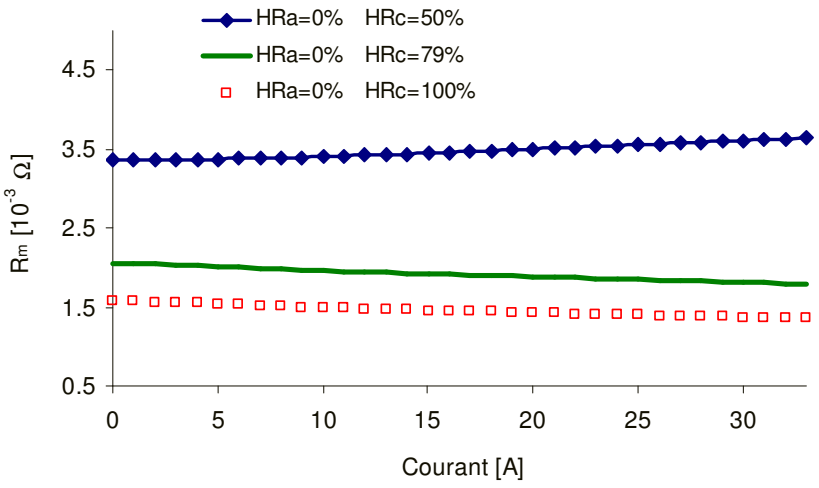


Figure 3.16 : Résistance de membrane pour différentes humidifications cathodiques.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

Le réglage de l'humidité relative est un facteur influant fortement sur le fonctionnement de la pile à combustible de type PEM. Plus les réactifs sont humides, plus la tension délivrée par la pile est élevée, conséquence directe d'une meilleure conductivité ionique de membrane. Il convient cependant de garder une marge, sur HR_c notamment. De fait, l'eau produite à la cathode combinée à l'eau d'humidification de l'air entrant peut localement conduire à une humidité relative supérieure à HR_c. Si ce facteur est voisin de 100%, de l'eau liquide peut apparaître dans les couches de diffusion, avec pour conséquence notoire le noyage des sites catalytiques, et électriquement une chute de la tension délivrée. Rappelons ici que notre modèle n'envisage aucunement ce mode de fonctionnement, l'eau étant supposée en phase gazeuse dans les couches de diffusion.

3.1.1.4 Porosité des couches de diffusion

Les couches de diffusion sont des milieux poreux dans lesquels se déplacent les réactifs. Elles sont modélisées par un facteur de porosité, qui représente le pourcentage de volume vide sur le volume total de la couche de diffusion. Ce facteur intervient évidemment dans le transport de gaz dans les couches de diffusion (voir par exemple la relation (2.5), donnant l'expression des coefficients de diffusion binaires effectifs), et on peut donc prévoir une influence sur les fractions molaires, les surtensions électrochimiques, et la résistance de membrane. Dans ce qui suit, nous faisons varier ce paramètre pour analyser son effet sur le fonctionnement de la pile. On simule par ce biais les conséquences d'un encrassement des couches de diffusion. La figure 3.17 présente les caractéristiques statiques de la pile pour trois valeurs de porosité de GDL : 60%, 30%, et 1%.

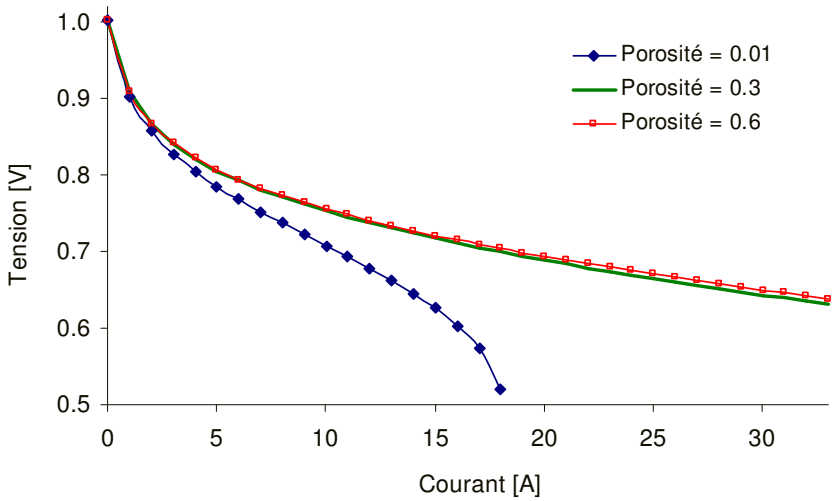


Figure 3.17 : Caractéristiques statiques pour différentes porosités de GDL.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

On constate que les faibles valeurs de porosité modifient de façon significative les performances électriques de la pile, avec même apparition « précoce » d'une limite de diffusion. La résistance de membrane, tracée figure 3.18 en fonction du courant pour les trois valeurs de porosité considérées, n'est sensible à la porosité des couches de diffusion qu'à faible courant. Soit donc lorsque l'état d'humidification de la membrane dépend essentiellement de l'humidité relative de l'air entrant à la cathode. A courant plus élevé, l'eau produite à la cathode améliore l'état d'humidification de la membrane, et ce d'autant plus que sa diffusion vers la sortie est rendue difficile par la faible valeur de porosité. En d'autres termes, la chute importante de tension observée figure 3.17 à ε_{GDL} = 1% n'est pas du fait de la résistance de membrane.

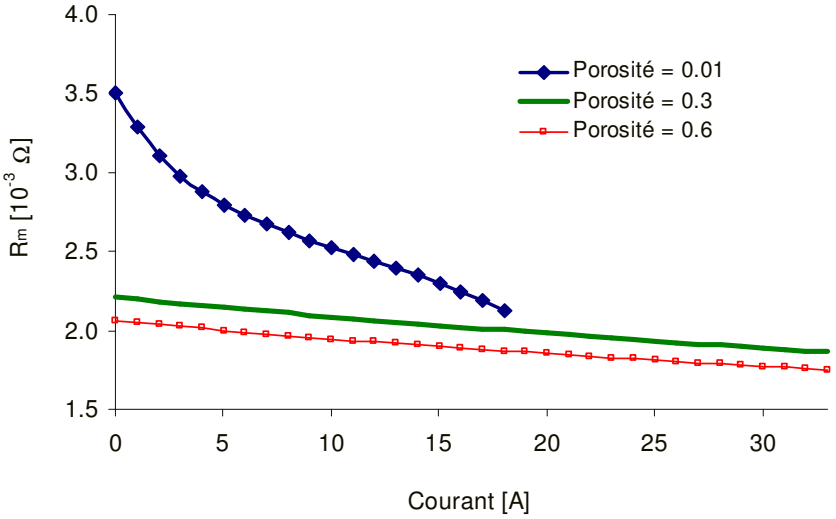


Figure 3.18 : Résistance de membrane pour différentes porosités de GDL.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

Figure 3.19, nous présentons l'évolution de la surtension moyenne d'anode en fonction du courant. Pas de différence à noter pour les courants inférieurs à 18A, et on ne peut conclure

au-delà, faute de résultats de simulation (le calcul diverge). L'anode étant alimentée en hydrogène sec, les courbes de fraction molaire d'hydrogène à l'interface anode/membrane, figure 3.20, restent voisines de l'unité, ce qui explique que la surtension d'anode soit aussi peu sensible à la porosité de l'électrode. Au demeurant, cette chute de tension est faible par nature (anode alimentée en hydrogène pur, courant d'échange élevé), trop faible pour rendre compte du phénomène observé figure 3.17.

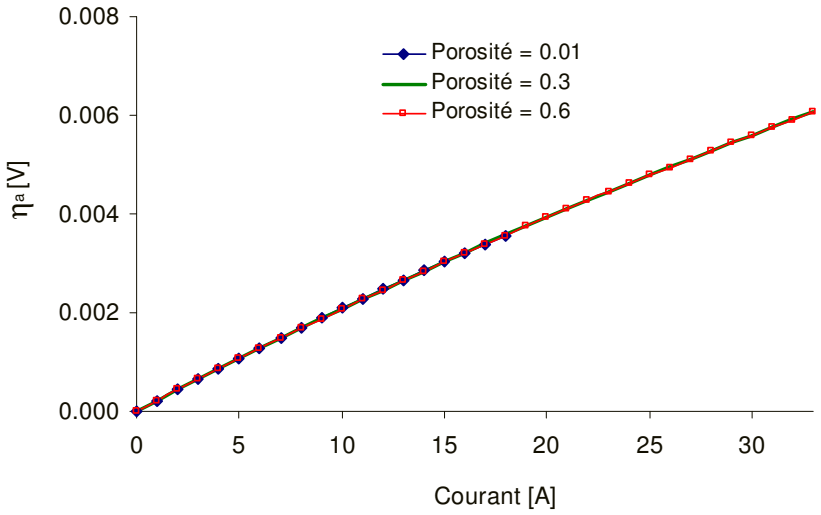


Figure 3.19 : Surtension moyenne d'anode pour différentes porosités de GDL.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

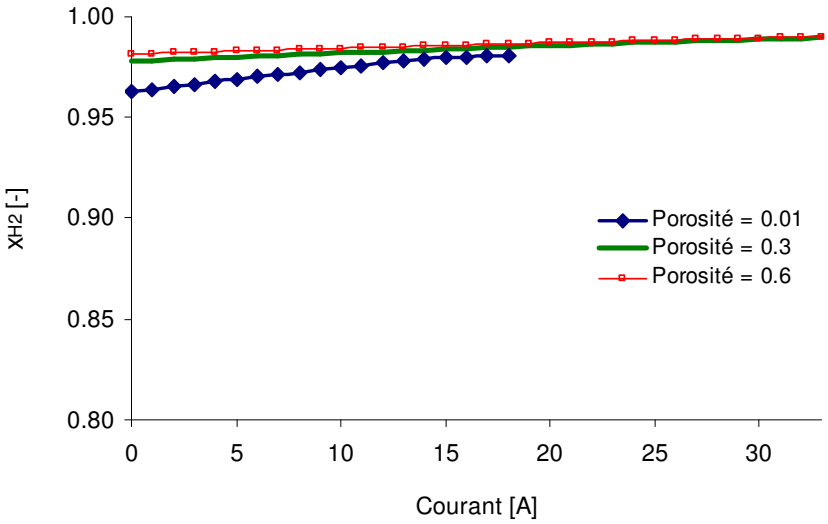


Figure 3.20 : Fraction molaire d'hydrogène à l'interface anode/membrane pour différentes porosités de GDL.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

A la cathode en revanche, il en va tout autrement, et un défaut de porosité influe fortement sur la surtension cathodique, et en définitive sur la tension délivrée par la pile à combustible. Ce que l'on peut voir sur les courbes de la figure 3.21, présentant l'évolution de la surtension moyenne de cathode en fonction du courant, laquelle évolution est à rapprocher du phénomène observé figure 3.17. L'augmentation importante de la surtension cathodique est due à une chute de la fraction molaire d'oxygène à l'interface membrane/cathode, au niveau

des sites catalytiques où se produit la réaction de réduction (cf. figure 3.22). Cette chute est elle-même imputable à la faible porosité de la couche de diffusion cathodique, et ce à deux niveaux :

- difficulté pour l'oxygène entrant de s'acheminer vers les lieux de réaction,
- difficulté pour l'eau produite sur les lieux de réaction et non-adsorbée à la membrane, de s'acheminer vers la sortie cathodique. On peut ainsi observer, figure 3.23, une fraction molaire d'eau à l'interface membrane/cathode qui double sur l'intervalle de courant [0A, 18A].

Le premier point est générateur de surtension dite de concentration, et le second de surtension d'activation. A noter figure 3.22 qu'à 18A, la fraction molaire d'oxygène est voisine de 0.

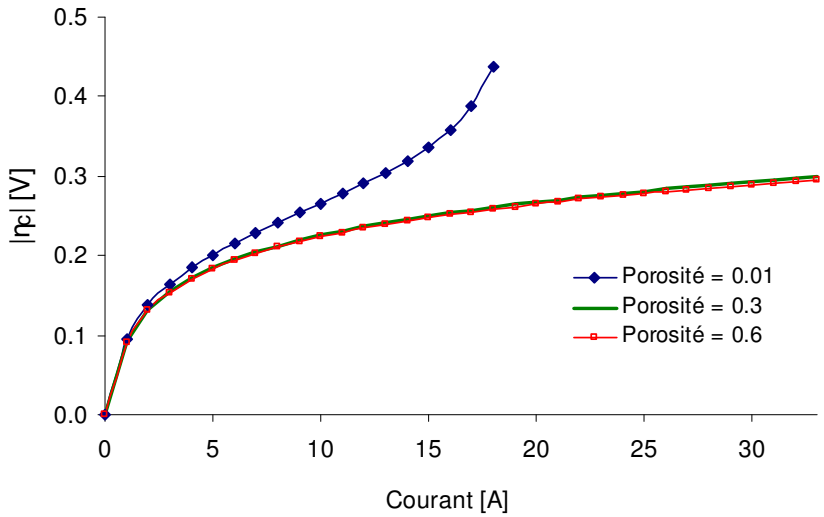


Figure 3.21 : Surtension moyenne de cathode pour différentes porosités de GDL.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

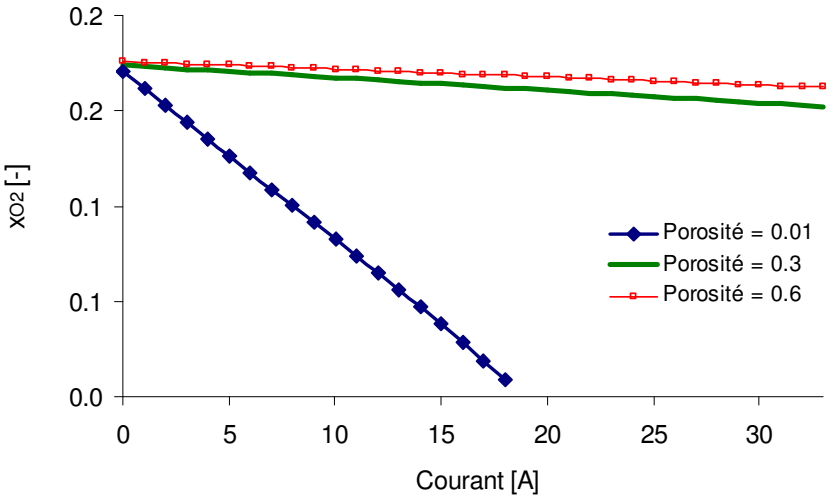


Figure 3.22 : Fraction molaire d'oxygène à l'interface membnrane/cathode pour différentes porosités de GDL.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

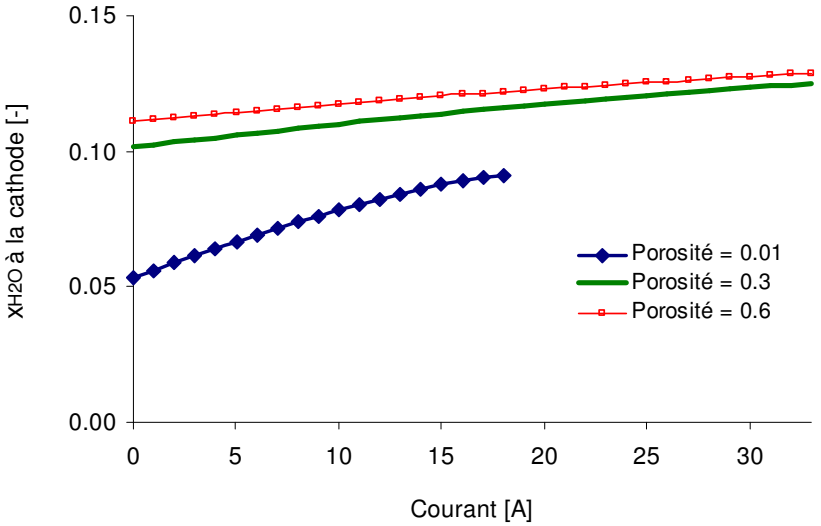


Figure 3.23 : Fraction molaire d'oxygène à l'interface membrane/cathode pour différentes porosités de GDL. I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

Dans une étude de Hinaje *et al.* [68], il apparaît clairement qu'un défaut de cellule dans un coeur de pile est identifiable par la diminution drastique, voire l'inversion, de la tension aux bornes de la cellule défectueuse. Taniguschi et Guilminot [69, 70] ont montré qu'un tel dysfonctionnement pouvait être dû à un défaut dans l'assemblage membrane-électrodes. Les résultats de simulation présentés dans cette section prouvent qu'un des défauts à envisager est l'obstruction des pores dans les couches de diffusion, notamment à la cathode par encrassement (poussières contenues dans l'air) ou par condensation de l'eau.

3.1.1.5 Densité de courant d'échange

Les densités de courant d'échange représentent la vitesse des réactions dans les couches d'activation à l'anode et à la cathode. Dans une pile à combustible à air, la cinétique de l'oxydation de l'hydrogène est toujours beaucoup plus rapide que la cinétique de réduction de l'oxygène, et l'on a pris, dans les parties précédentes, des valeurs de 5000A.m^{-2} et 20A.m^{-2}, respectivement à l'anode et à la cathode.

Les densités de courant d'échange influent évidemment beaucoup sur les surtensions électrochimiques, qui varient approximativement en ln(1/j^0) si l'on prend les équations de Butler-Volmer (équations (2.72) et (2.73)) comme modèle de cinétique électrochimique. Pour illustration, la figure 3.24 présente les caractéristiques statiques simulées pour différentes valeurs de densité de courant d'échange, à l'anode (figure de gauche) et à la cathode (figure de droite). On peut constater sur ces courbes, outre l'effet attendu des densités de courant d'échange sur la tension de polarisation, et notamment sur la surtension d'activation (visible à faible courant), que les pentes des parties linéaires sont en revanche assez peu sensibles aux valeurs de densité de courant d'échange. De fait, la résistance ionique de la membrane ne dépend pas des densités de courant d'échange (ce que l'on peut vérifier figure 3.25), et elle représente, dans la zone linéaire et loin des limites de diffusion, l'essentiel de la résistance de polarisation.

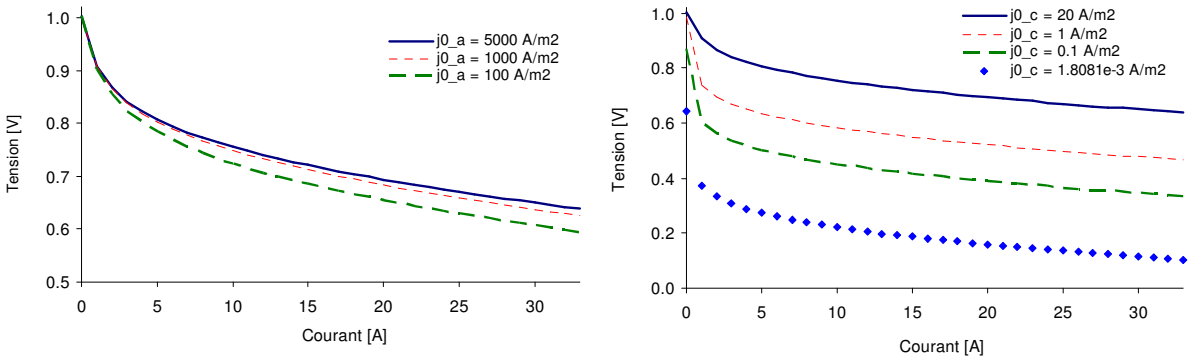


Figure 3.24 : Caractéristiques statiques pour différentes densités de courant d'échange. A gauche : j_c^0 =20A.m^{-2}, à droite : j_a^0 =5000A.m^{-2}. I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

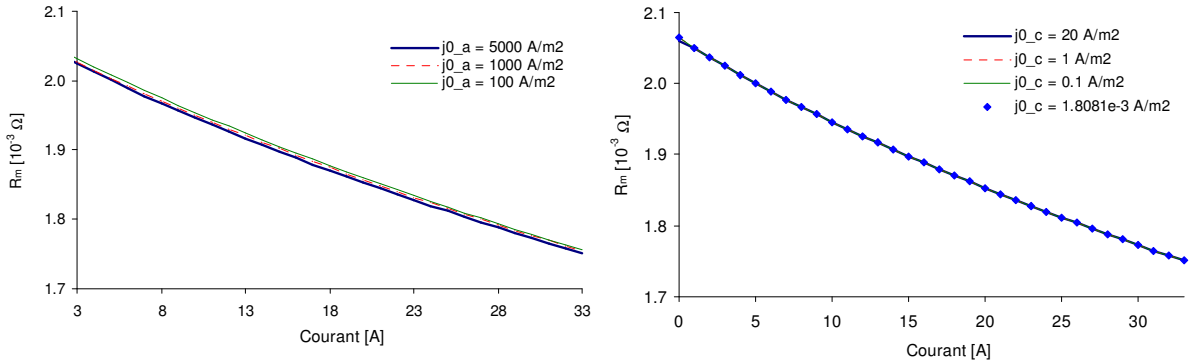


Figure 3.25 : Résistance de membrane pour différentes densités de courant d'échange. A gauche : j_c^0 =20A.m^{-2}, à droite : j_a^0 =5000A.m^{-2}. I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

3.1.1.6 Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie différentes conditions de fonctionnement pour une pile à combustible PEM, dotée d'une membrane de type Gore Select. L'épaisseur de la membrane est de 15µm, et sa résistance ohmique est de l'ordre de quelques mΩ. La chute de tension associée est donc relativement faible, en comparaison de la surtension cathodique. Globalement, nous avons pu retrouver avec notre modèle les conditions d'utilisation qui permettent d'obtenir des performances intéressantes (température de fonctionnement autour de 60°C, sur-alimentation en air, humidification suffisante de l'air entrant, porosité élevée des couches de diffusion). La partie suivant va aborder le transport d'eau dans la membrane.

3.1.2 Différentes études sur le transport d'eau dans la membrane

Dans cette partie, nous étudions l'influence des paramètres de transport dans la membrane (coefficient de diffusion de l'eau, et coefficient électro-osmotique) sur la teneur en eau et la résistance ionique. Les paramètres de fonctionnement comme les pressions, la température, les humidités relatives, les densités de courant d'échange sont ceux cités dans les tableaux 2.4 et 2.8. Dans un premier temps, n_d est constante (valeur : 1,07), et $D_{H_2O}^m$ prendra plusieurs

formules expérimentales (relations (2.64), (2.65), (2.66), (2.67)) issues de la bibliographie : Fuller *et al.* [46], Montupally *et al.* [47], Neubrand *et al.* [48], et Ye *et al.* [49]. Les deux premières ont été établies pour des membranes de type Nafion, et les deux autres pour des membranes de type Gore. La teneur moyenne en eau calculée dans le domaine de la membrane est présentée ci-dessous en fonction du courant de pile.

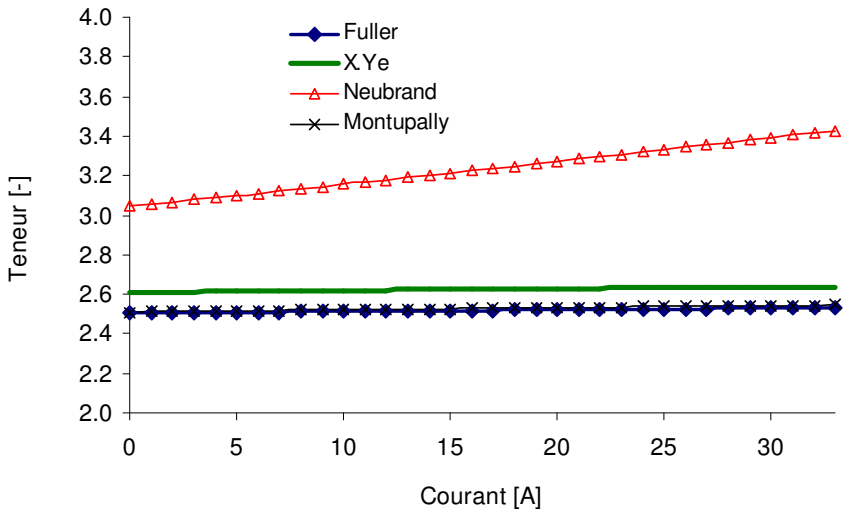


Figure 3.26 : Teneur moyenne en eau dans la membrane pour différents coefficients de diffusion.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

Avec une épaisseur de 15µm pour la membrane, les résultats associés aux formules de Fuller, Montupally et Ye (équations (2.64), (2.65) et (2.67), respectivement) varient très peu avec le courant, ceux du type Nafion étant d'ailleurs confondus. La formule empirique de Neubrand, établie pour du type Gore et utilisée dans notre modèle jusqu'à présent, donne une teneur en eau un peu plus élevée, et croissant légèrement avec le courant. La figure 3.27 présente, dans les mêmes conditions que précédemment, les courbes de résistance de membrane.

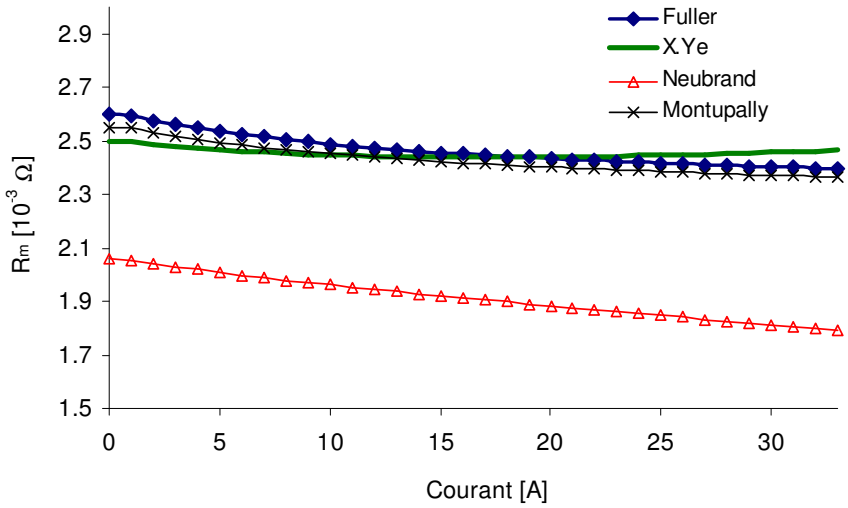


Figure 3.27 : Résistance de membrane pour différents coefficients de diffusion.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

Les résultats calculés à partir de la corrélation de Neubrand correspondent mieux à notre dispositif expérimental.

Dans un deuxième temps, on utilise pour le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane l'expression (2.66) issue de l'étude de Neubrand *et al.* [48], et on prendra pour le coefficient électro-osmotique n_d différentes formules (relations (2.68) et (2.69), et n_d = 1,07) issues de la bibliographie : Springer *et al.* [16], Zawodzinski *et al.* [50] [51], et Liu *et al.* [52]. Les deux premières ont été établies pour des membranes de type Nafion, et la dernière pour des membranes de type Gore. La teneur moyenne en eau calculée dans le domaine de la membrane est présentée figure 3.28 en fonction du courant de pile, et la résistance associées est tracée figure 3.29.

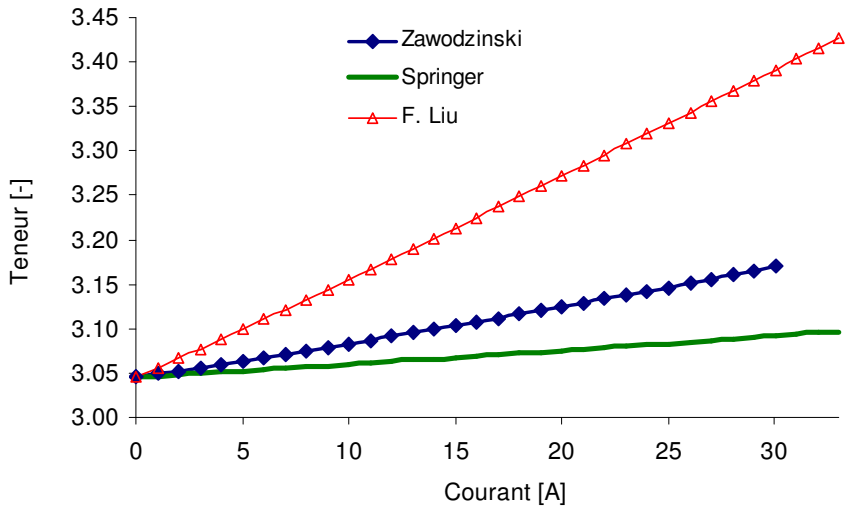


Figure 3.28 : Teneur moyenne en eau dans la membrane pour différents coefficients électro-osmotiques.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

A noter que les trois courbes ont la même ordonnée à l'origine. Dans les trois cas, la teneur en eau est une fonction croissante du courant, de façon plus marquée pour la formule de Liu.

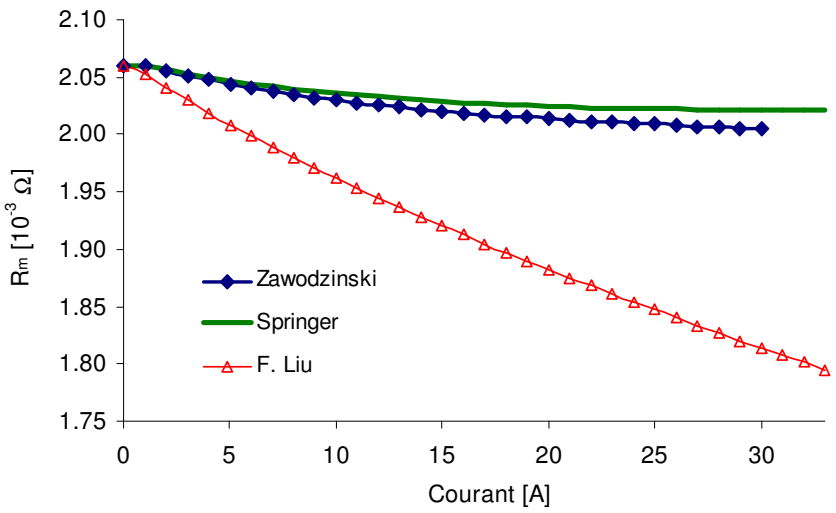


Figure 3.29 : Résistance de membrane pour différents coefficients électro-osmotiques.
I_{ref} = 40A, HR_a = 0%, HR_c = 79%, T_{pile} = 60°C, ζ_a = 1, ζ_c = 1, γ_{H2O} = 1,14.10^{-4} m.s^{-1}.

Là encore, les résultats calculés à partir de la corrélation dédiée au type Gore correspondent mieux à notre dispositif expérimental.

La polarisation statique V(I) n'a pas été abordée dans cette partie, car la chute de tension ohmique n'influence que très peu la tension délivrée par la pile sur la plage de courant (0-33A).

3.2 Résultats en dynamique

Cette partie aborde des résultats en dynamique. Plusieurs études sont proposées à partir du modèle en transitoire. La première présente l'utilisation du modèle 2D pour simuler une spectroscopie d'impédance, outil largement utilisé pour caractériser les piles à combustible, et les dispositifs électrochimiques en général. La deuxième analyse les réponses dynamiques en tension à des échelons (courant, stoechiométrie, porosité, humidités relatives, densités de courant d'échange). Les conceptions d'alimentation en gaz « coflow » et « counter-flow » vont être analysées pour comprendre leur influence sur la performance de la pile.

3.2.1 Utilisation du modèle dynamique pour la spectroscopie

Il y a quelques méthodes utilisées pour caractériser les performances d'une pile à combustible. Ce sont les techniques électrochimiques comme la polarisation statique V(I), l'impédance AC, l'interruption de courant. Parmi ces méthodes, l'analyse de la courbe de polarisation est souvent appliquée grâce à sa commodité de mesure. Pourtant, à une valeur de tension ou courant sur la caractéristique V(I), il est difficile de distinguer les mécanismes concernant les différents processus (le transport de charges, de masse, et la membrane) qui provoquent les surtensions. Dans leur travail, Yanghua Tang *et al.* [71] ont établi un bilan des chutes de tension individuelles, bilan reporté figure 3.30.

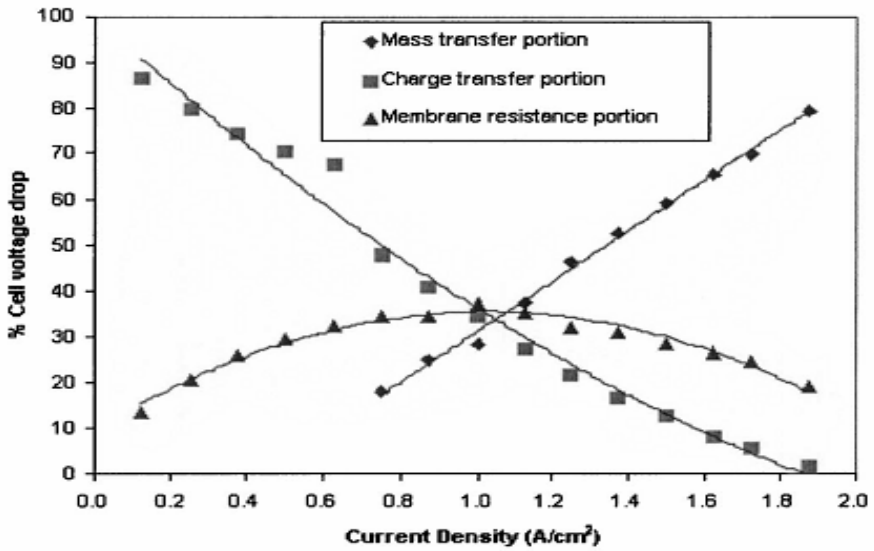


Figure 3.30 : Répartition des chutes de tension dans une pile à combustible à 80°C [71].

Parmi les techniques de caractérisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS, pour Electrochemical Impedance Spectroscopy) est un outil diagnostique pour évaluer les performances de la pile à combustible [72]. Elle permet en outre, par la mesure d'une impédance électrique, de distinguer les différents processus de surtension sur une large gamme de fréquences tout au long de la caractéristique de polarisation. Comme nous allons le voir, l'information qu'elle donne est toutefois différentielle (de type « petits signaux »). Le principe, schématisé figure 3.31, en est le suivant : par application d'une perturbation sinusoïdale de tension (ou courant) autour d'une valeur continue, on mesure la réponse en courant (ou en tension) de la pile. L'impédance harmonique complexe du système est alors calculée comme suit :

$$\overline{Z}(\omega) = \frac{\Delta V}{\Delta I} e^{i\varphi} \tag{3.1}$$

ΔV et ΔI étant les amplitudes des composantes sinusoïdales de tension et de courant, ω la pulsation desdites composantes, et φ le déphasage entre le courant (servant de référence) et la tension. Pour que l'hypothèse de linéarité du système autour du point de fonctionnement soit valide, il convient de « modérer » l'amplitude de la perturbation, de sorte que la réponse reste sinusoïdale.

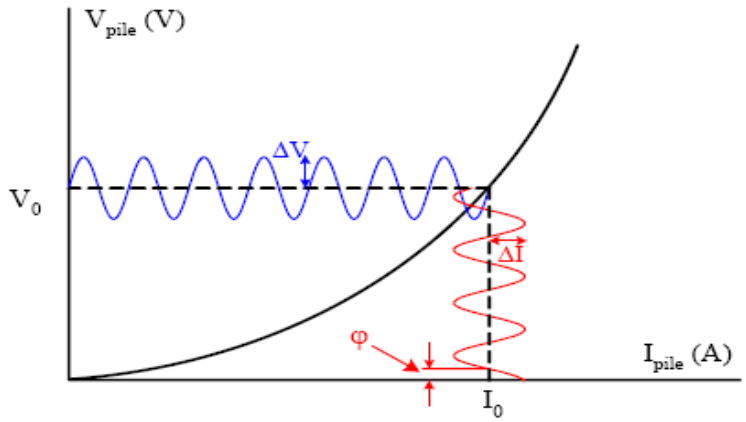


Figure 3.31 : Principe de mesure d'impédance par spectroscopie.

On a coutume, en électrochimie, de représenter l'impédance complexe d'un système dans le plan de Nyquist, avec la partie réelle en abscisse, et la partie imaginaire (ou plus souvent son opposée, les dispositifs électrochimiques ayant un comportement principalement capacitif) en ordonnée. Nous donnons figure 3.32 le spectre typique d'une pile à combustible, et figure 3.33 le schéma électrique équivalent, dit de Randles, auquel il est usuellement raccroché. Dans ce schéma, $C_{dl,a}$ et $C_{dl,c}$ représentent les capacités de double couche se développant aux interfaces membrane/électrode. Les résistances r_a et r_c modélisent les variations de surtension liées aux transferts de charges aux interfaces membrane/électrode, et r_m les variations de chute ohmique de tension dans la membrane. Les impédances de diffusion $z_{w,a}$ et $z_{w,c}$ sont connues sous le nom d'impédances de Warburg [73]. Elles dépendent des concentrations en réactifs.

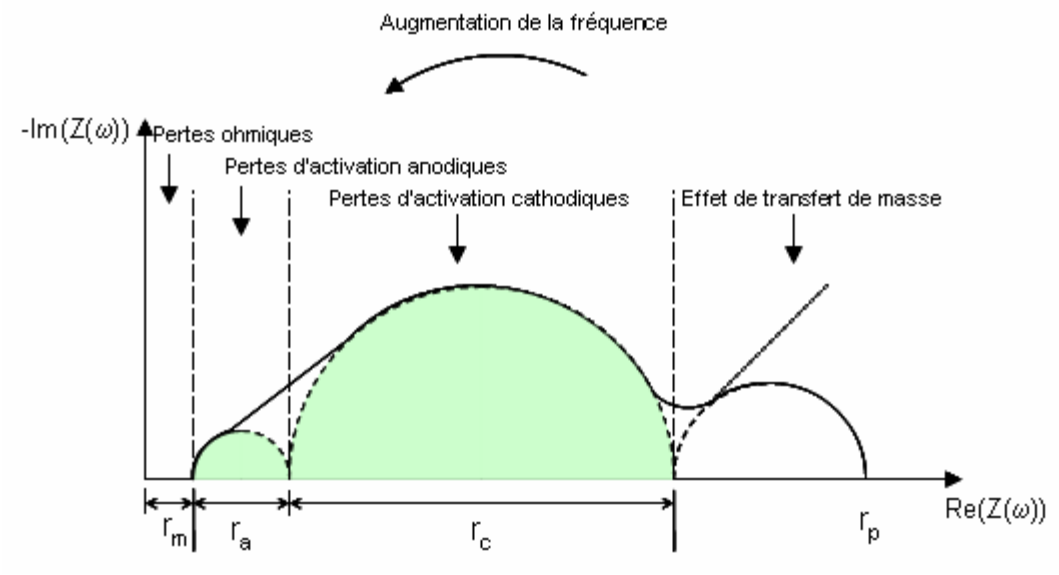


Figure 3.32 : Spectroscopie d'impédance d'une monocellule de pile à combustible.

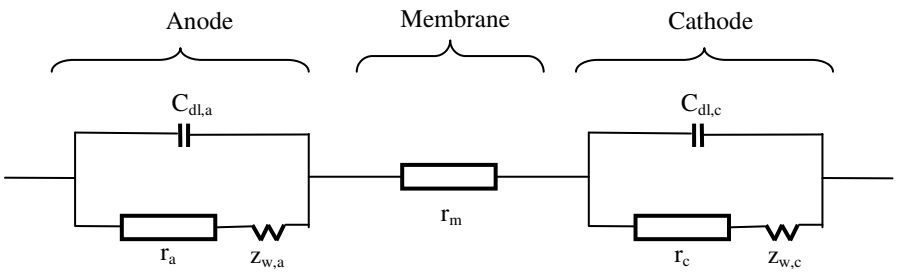


Figure 3.33 : Modèle électrique d'une cellule de pile PEM.

Le but de cette partie est de simuler la mesure de la résistance basse fréquence (résistance de polarisation) par spectroscopie d'impédance. Une perturbation de courant avec 5% d'amplitude est imposée sur la pile. À très basse fréquence, la résistance dynamique de polarisation, qui se situe à droite du spectre de la figure 3.32, à l'intersection avec l'axe réel, est calculée comme le rapport entre les variations de tension et de courant (déphasage nul) :

$$r_p^{EIS}(I_0) = \left.\frac{\Delta V}{\Delta I}\right|_{I=I_0} \tag{3.2}$$

Les flux de gaz à l'entrée sont fixés par un courant de référence de 40A. Les simulations en dynamique sont réalisées en utilisant les paramètres dans les tableaux 2.3, 2.4 et 2.9. La courbe de polarisation statique V(I) de la monocellule est représentée figure 3.34, pour une température de pile de 60°C, des humidités relatives de 0% et 79% en entrée d'anode et de cathode respectivement, des stoechiométries $\zeta_a = 2$ et $\zeta_c = 4$.

La tension de la pile peut être exprimée comme une fonction de la tension à vide (E_0) et des surtensions anodique (η_a), cathodique (η_c) et ohmique (η_m) :

$$V_{pile} = E_0 - \eta_a + \eta_c - \eta_m \tag{3.3}$$

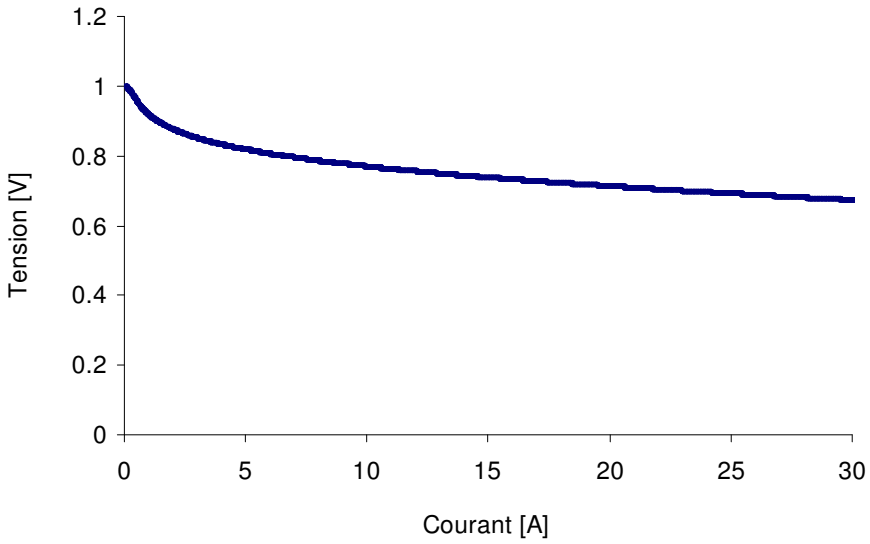


Figure 3.34 : Polarisation statique simulée de la monocellule de pile à combustible.
I_{ref} = 40A, T_{pile} = 60°C, HRa = 0%, HRc = 79%, ζ_a = 2, ζ_c = 4.

Par définition, la résistance dynamique de polarisation représente la pente de la caractéristique statique au point de fonctionnement. Ce qui s'écrit :

$$r_p^{EIS}(I_0) = -\left.\frac{\partial V_{pile}}{\partial I_{pile}}\right|_{I=I_0} \tag{3.4}$$

On trouve également dans la littérature issue de disciplines autres que le génie électrique, avec ce que cela suppose de confusion (raison pour laquelle nous avons qualifié de dynamique la résistance de polarisation mesurée ou calculée par spectroscopie), la dénomination de « résistance de polarisation » pour la chute de tension statique. Soit donc cette résistance, R_p, définie comme suit :

$$V_{pile} = E_0 - R_p(I_{pile}).I_{pile} \tag{3.5}$$

résistance représentative des pertes ohmiques, d'activation et de concentration. La figure 3.35 présente la réponse en tension de notre modèle de pile à une perturbation sinusoïdale de courant autour de I_0 = 25A, d'amplitude $\pm$5% du courant moyen, et de fréquence 1mHz. La tension moyenne de pile vaut 0,692V, et l'amplitude de la réponse en tension $\pm$4,83mV. Ce qui donne, pour la résistance dynamique de polarisation à 25A :

$$r_p^{EIS}(I_0 = 25A) = \frac{4{,}83}{1{,}25} \cdot 10^{-3} = 3{,}86m\Omega \tag{3.6}$$

Le calcul de la pente à la caractéristique statique de la figure 3.34 donne, à 25A de courant de pile, une valeur de 3,9mΩ. Ce qui est très proche de la valeur obtenue en (3.6), et l'on peut encore atténuer l'erreur commise en diminuant la fréquence.

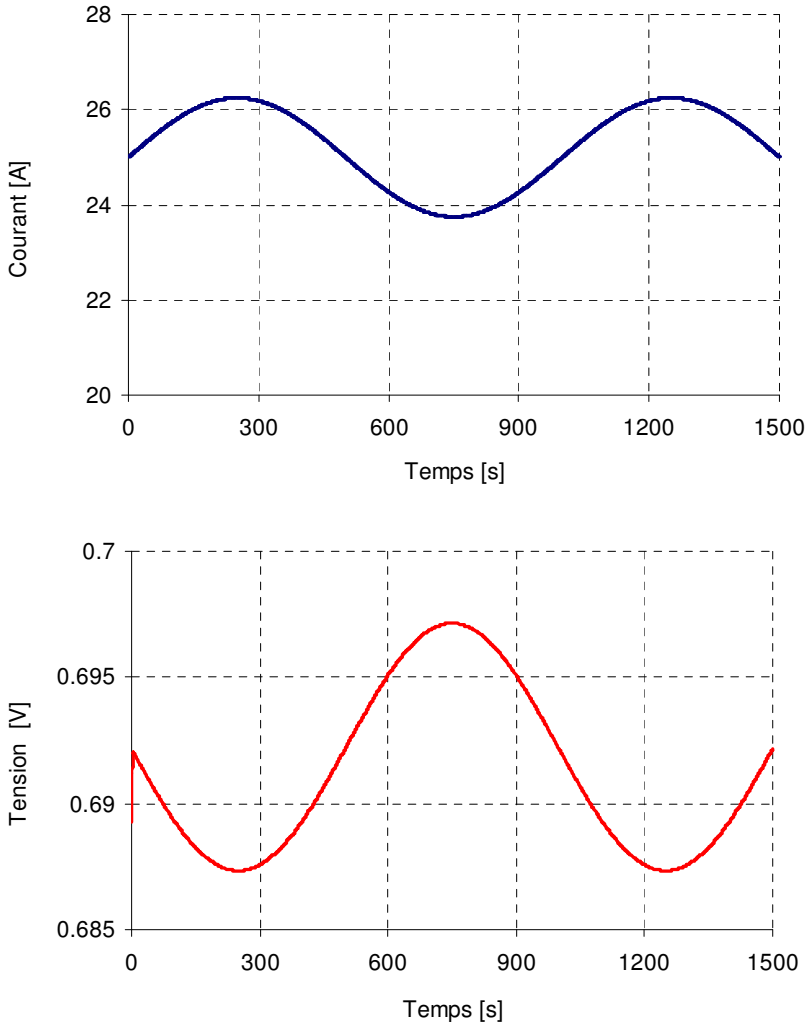


Figure 3.35 : Simulation de la réponse en tension à une perturbation sinusoïdale de courant.
I_{ref} = 40A, T_{pile} = 60°C, HRa = 0%, HRc = 79%, ζ_a = 2, ζ_c = 4.

Dans le même esprit, mais sur l'intervalle de courant [1mA, 35A], nous présentons figure 3.36 une comparaison entre la résistance dynamique de polarisation déterminée par spectroscopie (courbe rouge), et la pente de la caractéristique statique de la figure 3.37 (courbe bleue).

Dans la mesure où la courbe de polarisation d'une pile à combustible n'est pas linéaire, notamment à faible courant, et contrairement à ce que l'on peut parfois lire, la résistance dynamique de polarisation déterminée par spectroscopie ne permet pas de calculer directement la chute totale de tension. Sur l'exemple précédent, une résistance de 3,86mΩ à 25A donnerait une chute de tension de 96,5mV, et donc une tension de pile de 0,904V : on est loin des 0,692V obtenus en statique. A cette tension de polarisation correspond, selon la définition (3.5), une résistance de polarisation R_p de 12,32mΩ, soit nettement plus que les 3,86mΩ calculés par spectroscopie.

La résistance représentative de la chute totale de tension, R_p, définie de façon statique par la relation (3.5), peut mathématiquement être obtenue par spectroscopie d'impédance en intégrant la résistance dynamique de polarisation entre 0 et le niveau de courant au point de fonctionnement considéré :

$$R_p(I_{pile}) = \frac{1}{I_{pile}} \cdot \int_0^{I_{pile}} r_p^{EIS}(I).dI \qquad \textbf{(3.7)}$$

La figure 3.41 présente une comparaison entre la résistance de polarisation ainsi déterminée par spectroscopie (relation (3.7), courbe rouge), et la résistance de polarisation déduite de la caractéristique statique de la figure 3.34 (relation (3.5), courbe bleue).

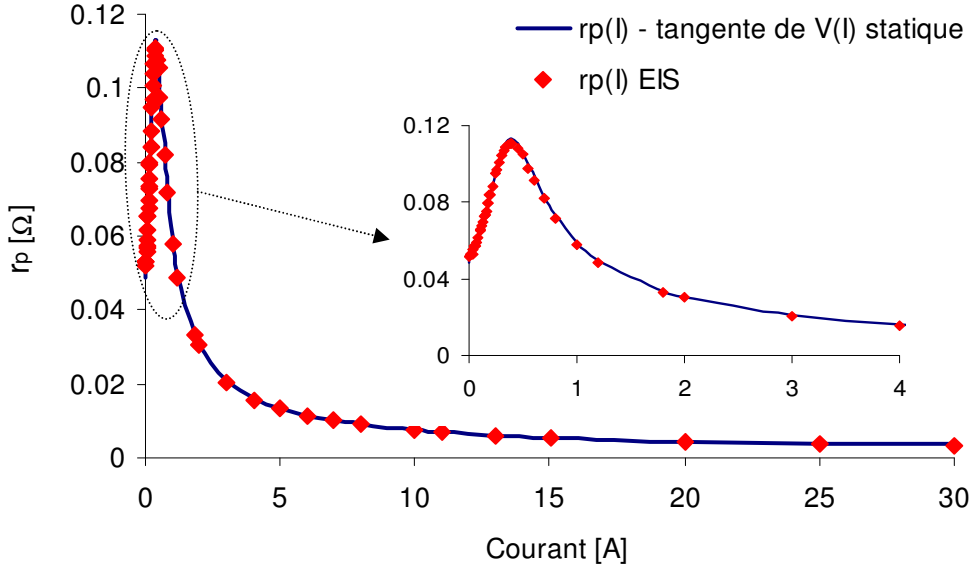


Figure 3.36. Comparaison entre résistance dynamique de polarisation et tangente de la courbe statique.
I_{ref} = 40A, T_{pile} = 60°C, HRa = 0%, HRc = 79%, ζ_a = 2, ζ_c = 4.

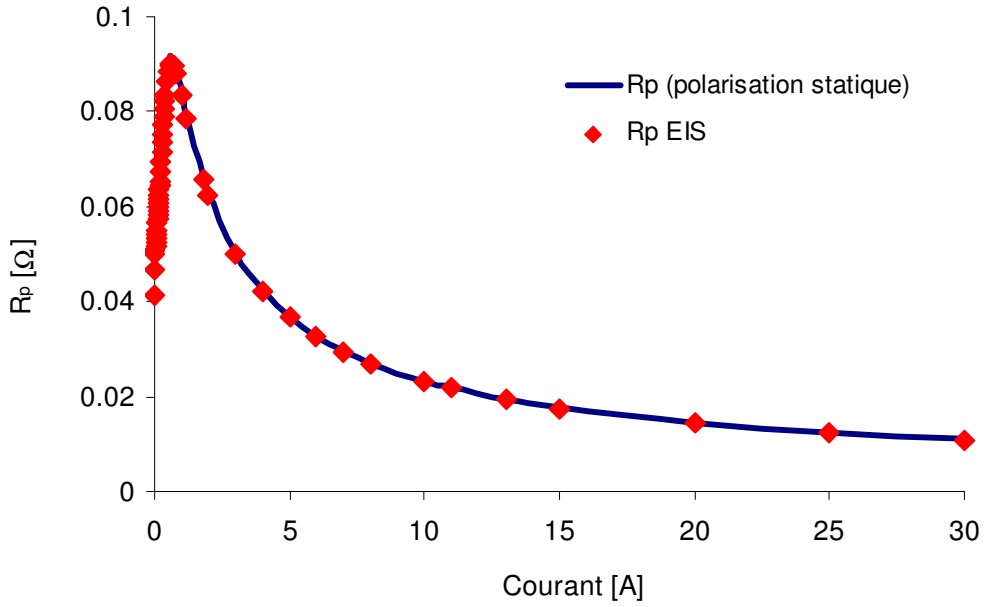


Figure 3.37. Comparaison entre deux modes de calcul de Rp (I).
I_{ref} = 40A, T_{pile} = 60°C, HRa = 0%, HRc = 79%, ζ_a = 2, ζ_c = 4.

La figure 3.38 présente le même type de comparaison, non plus sur les résistances de

polarisation mais sur les chutes de tension qu'elles représentent. Nous avons en outre ajoutée, en vert, le produit courant par résistance dynamique de polarisation, de façon à rendre compte numériquement de l'erreur commise par ce type de confusion.

La spectroscopie d'impédance est un outil de diagnostic utile pour la caractérisation de la pile à combustible. La modélisation dynamique d'une monocellule a ici été exploitée de manière à montrer :

- que la résistance de polarisation obtenue par spectroscopie d'impédance (par définition, point d'intersection « basses fréquences » du spectre d'impédance avec l'axe des réels dans le plan de Nyquist) est une résistance dynamique (ou différentielle) correspondant à la tangente de la caractéristique statique au point de fonctionnement considéré [74],
- que la quantité $(E_0-V_{pile})/I_{pile}$ représentative de la chute totale de tension, appelée également résistance de polarisation, est la valeur moyenne de la précédente sur l'intervalle de courant allant de 0A au point de fonctionnement considéré.

Ce qui vaut pour la résistance de polarisation, vaut également pour les résistances d'activation, et la résistance de membrane.

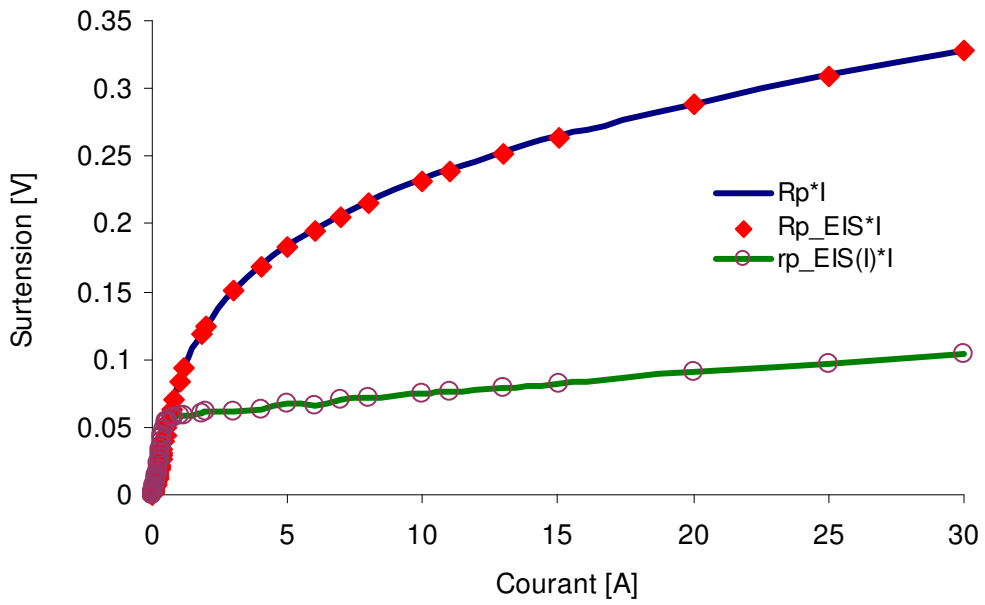


Figure 3.38 : Comparaison entre les surtensions de polarisation.
I_{ref} = 40A, T_{pile} = 60°C, HRa = 0%, HRc = 79%, ζ_a = 2, ζ_c = 4.

3.2.2 Réponse dynamique à des échelons

3.2.2.1 Echelon de courant

Un échelon de courant d'amplitude 25A (de 5A à 30A) est imposé à la cellule à l'instant t=0,5s (cf. figure 3.39). La réponse en tension est donnée figure 3.40, l'évolution de la résistance ohmique au cours de l'échelon étant reportée figure 3.41.

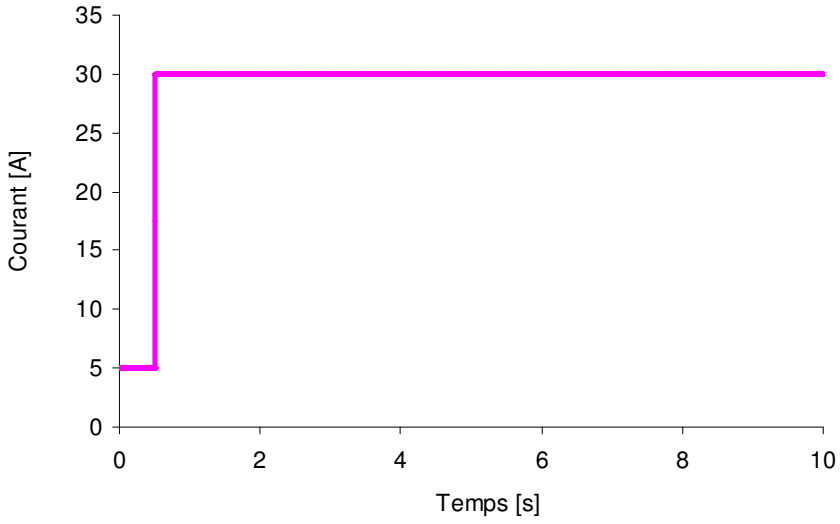


Figure 3.39 : Échelon de courant 5A-30A appliqué à la pile.
I_{ref} = 40A, T_{pile} = 60°C, HRa = 0%, HRc = 79%, ζ_a = 1, ζ_c = 1.

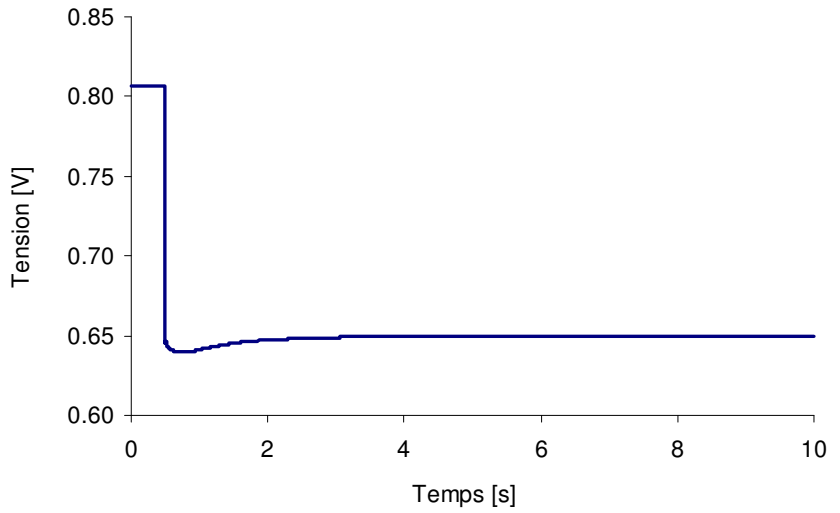


Figure 3.40 : Réponse en tension de la pile à combustible.
I_{ref} = 40A, T_{pile} = 60°C, HRa = 0%, HRc = 79%, ζ_a = 1, ζ_c = 1.

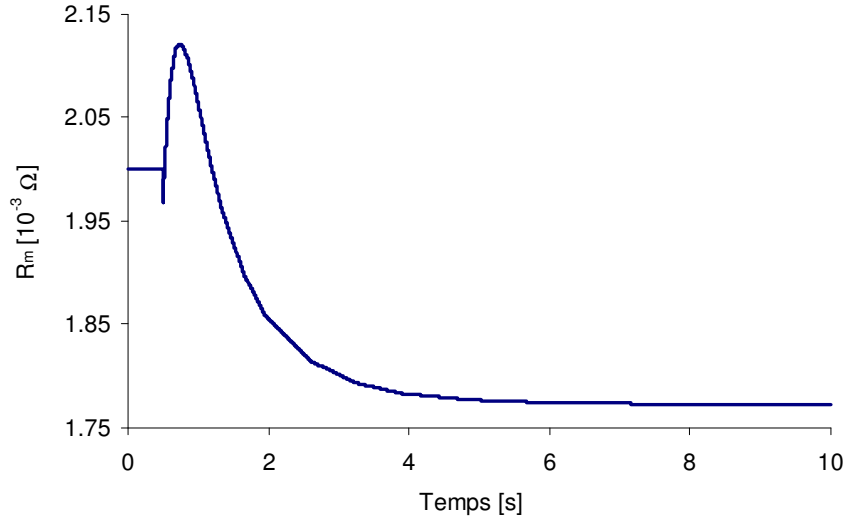


Figure 3.41 : Evolution de la résistance de membrane.
I_{ref} = 40A, T_{pile} = 60°C, HRa = 0%, HRc = 79%, ζ_a = 1, ζ_c = 1.

Le transitoire de la réponse en tension dure environ 5s. A 5A, la tension de pile est de 0,807V ; après un transitoire de 5s, elle atteint 0,65 V. On peut retrouver ces valeurs sur la caractéristique statique de la figure 3.1 (courbe en rouge, 60°C). Après l'augmentation du courant, la tension atteint un minimum (environ 0,63V) avant de remonter à la valeur statique. Ce phénomène s'explique par la production d'eau plus importante à 30A qu'à 5A, et donc à une baisse progressive de la résistance de la membrane, ce que montre la figure 3.41.

3.2.2.2 Echelon de la stoechiométrie de cathode

Dans la partie dédiée à l'étude en statique, on a vu que l'influence du coefficient stoechiométrique de l'air était plus forte que celle du coefficient stoechiométrique de l'hydrogène. Dans cette partie, nous allons regarder la réponse de la pile à un échelon de flux d'air en entrée, traduit ici par un échelon de la stoechiométrie en air. La stoechiométrie de l'hydrogène est fixée à 1. Comme indiqué figure 3.42, à l'instant t=0.5s, ζ_c passe de 1 à 4, puis chute à 2 à t=12s. Le courant de charge est maintenu constant, à 10A dans le premier cas envisagé, à 30A dans le second. La tension simulée est présentée figure 3.43, et la résistance de membrane figure 3.44.

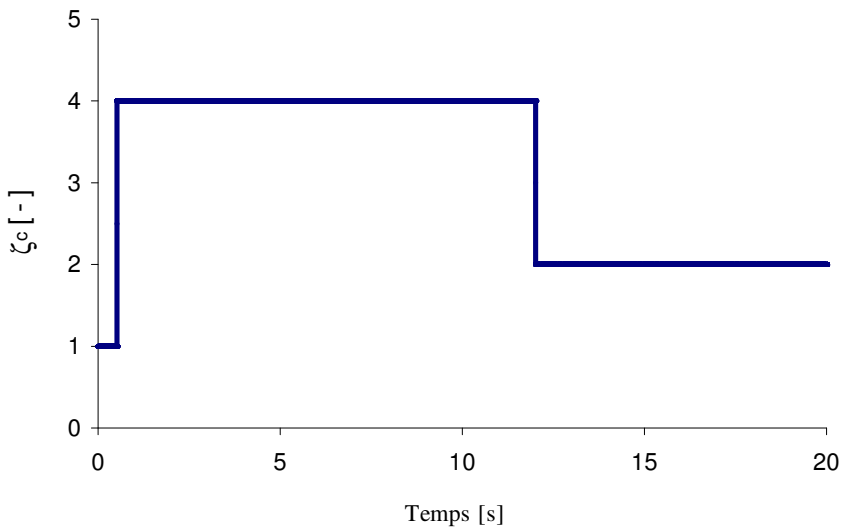


Figure 3.42 : Échelon de la stoechiométrie de cathode.

Dans tous les cas de figures, on retrouve les régimes stationnaires précédemment calculés, et disponibles figure 3.9 pour les valeurs de tension délivrées par la pile, et figure 3.10 pour les valeurs de résistance de membrane. A noter que l'on obtient sensiblement les mêmes variations sur la résistance de membrane, que le courant soit de 10A ou de 30A. A noter également que la seule résistance de membrane ne suffit pas à expliquer les variations de tension. De fait, sur le premier échelon de stoechiométrie, la variation de résistance de membrane représente 30% de l'élévation totale de tension à 10A, et 55% à 30A. Le reste est imputable aux variations des surtensions électrochimiques, ce qui s'expliquent aisément dans la mesure où la stoechiométrie des gaz entrants influe sur les fractions molaires des différentes espèces.

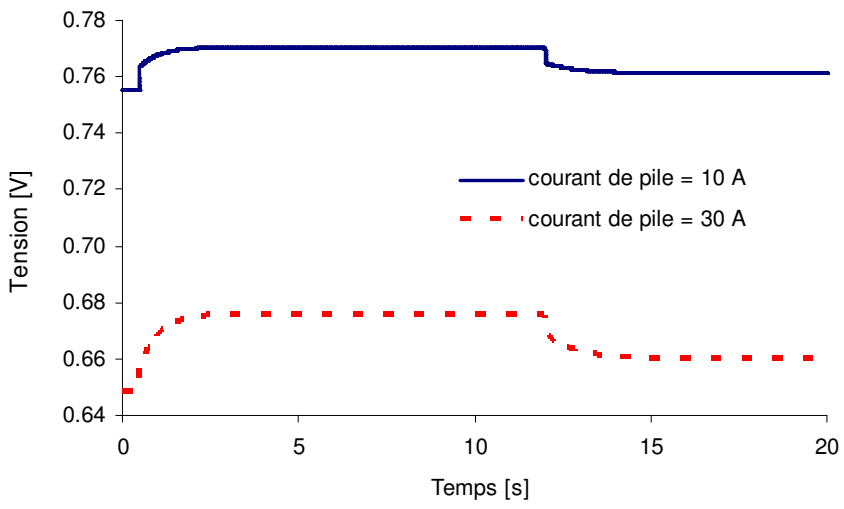


Figure 3.43. Réponse en tension
I_{ref} = 40A, T_{pile} = 60°C, HRa = 0%, HRc = 79%, ζ_a = 1.

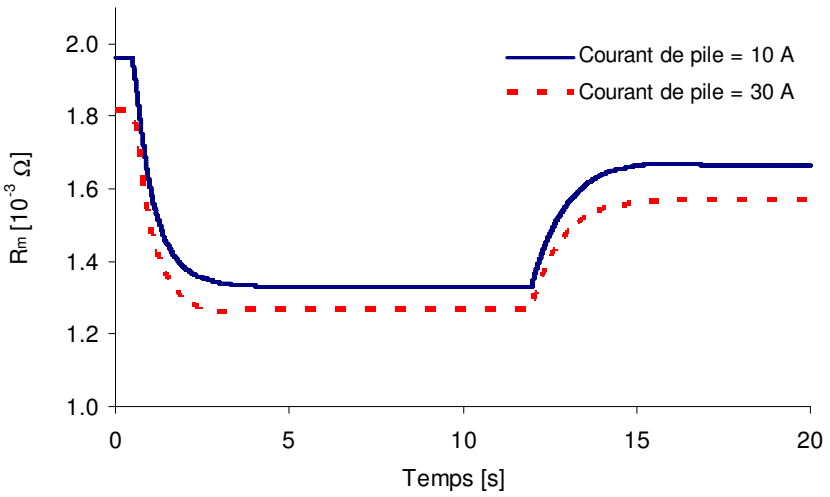


Figure 3.44. Résistance ohmique de la membrane.
I_{ref} = 40A, T_{pile} = 60°C, HRa = 0%, HRc = 79%, ζ_a = 1.

3.2.2.3 Défaut dans les GDLs – échelon de porosité

Les résultats statiques présentés sur la figure 3.17 ont déjà traité l'influence de la porosité des couches de diffusion sur les performances électriques de la pile. Lorsque le volume poreux est petit par rapport au volume total, le transport des réactifs entrant vers les sites catalytiques est rendu difficile, de même que le transport de l'eau produite à la cathode vers la sortie. Ainsi, pour un courant de 17A, la tension correspondant à ε_{GDL}=0,01 est de 0,51V, contre 0,72V quand ε_{GDL}=0,6.

Cette partie aborde les réponses transitoires d'une pile à un défaut de porosité dans les couches de diffusion, défaut représenté par un échelon de ε_{GDL} d'une valeur de 0,6 descend à 0,015 (cf. figure 3.45). Les gaz entrant dans les électrodes peuvent être subitement empoisonnés par des poussières, ce qui empêche brusquement leur transport vers les couches

de réaction. Nous avons simulé le défaut côté anode, puis côté cathode, pour détecter plus précisément quel endroit provoque le problème le plus grave. Le courant de charge est constant et égal à 10A. La figure 3.46 donne les réponses en tension et en résistance ohmique.

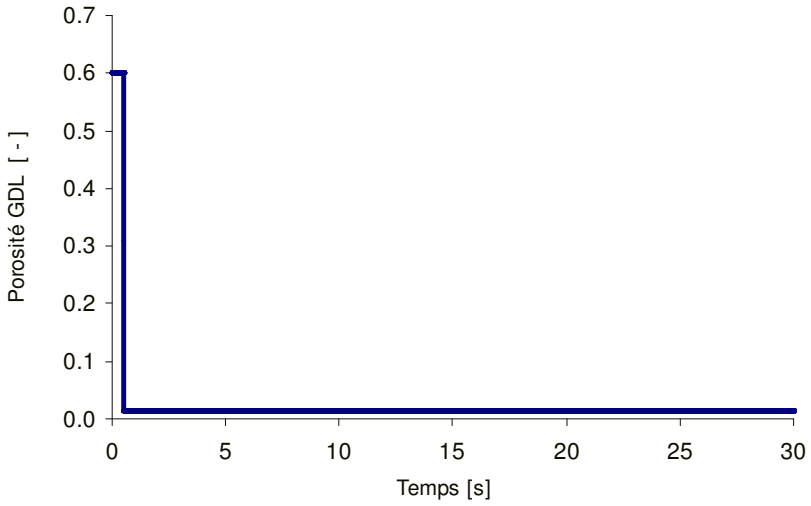
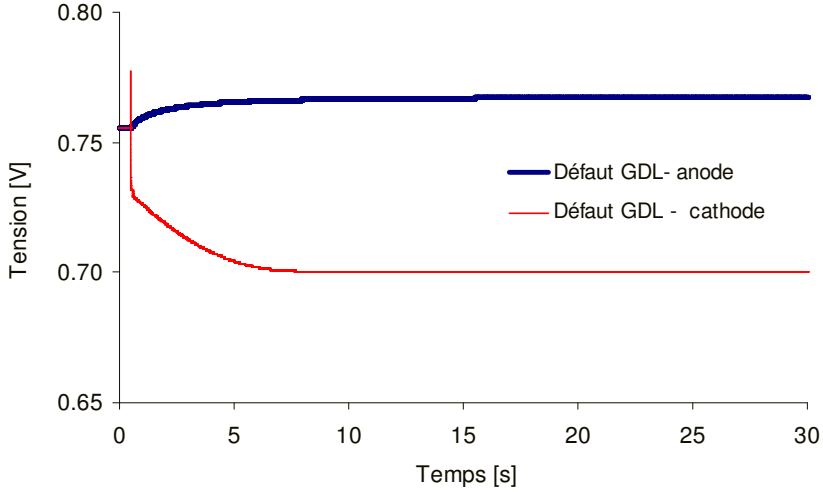


Figure 3.45. Défaut dans les GDLs représenté par un échelon de 0,6 à 0,015



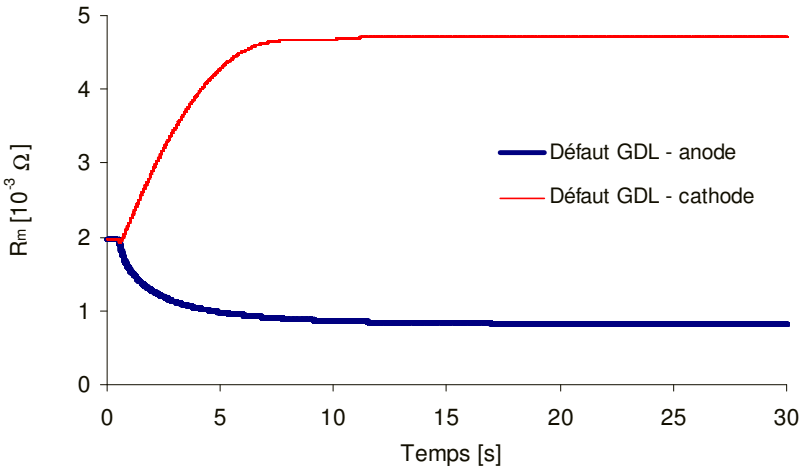


Figure 3.46. Réponse de la tension et de la résistance ohmique
I_{ref} = 40A, T_{pile} = 60°C, HRa = 0%, HRc = 79%, ζ_a = 1, ζ_c = 1.

La comparaison des deux défauts sur la tension aux bornes de la pile montre une augmentation de 12mV lors du défaut à l'anode, tandis que la tension chute de 56mV lors du défaut à la cathode.

Dans le premier cas, la légère augmentation de tension s'explique par la seule diminution de résistance de membrane engendrée par le défaut de porosité à l'anode. Laquelle diminution est liée à un transport plus difficile de l'eau vers la sortie anodique, résultant en une augmentation générale de la teneur en eau dans la membrane (cf. figure 3.47).

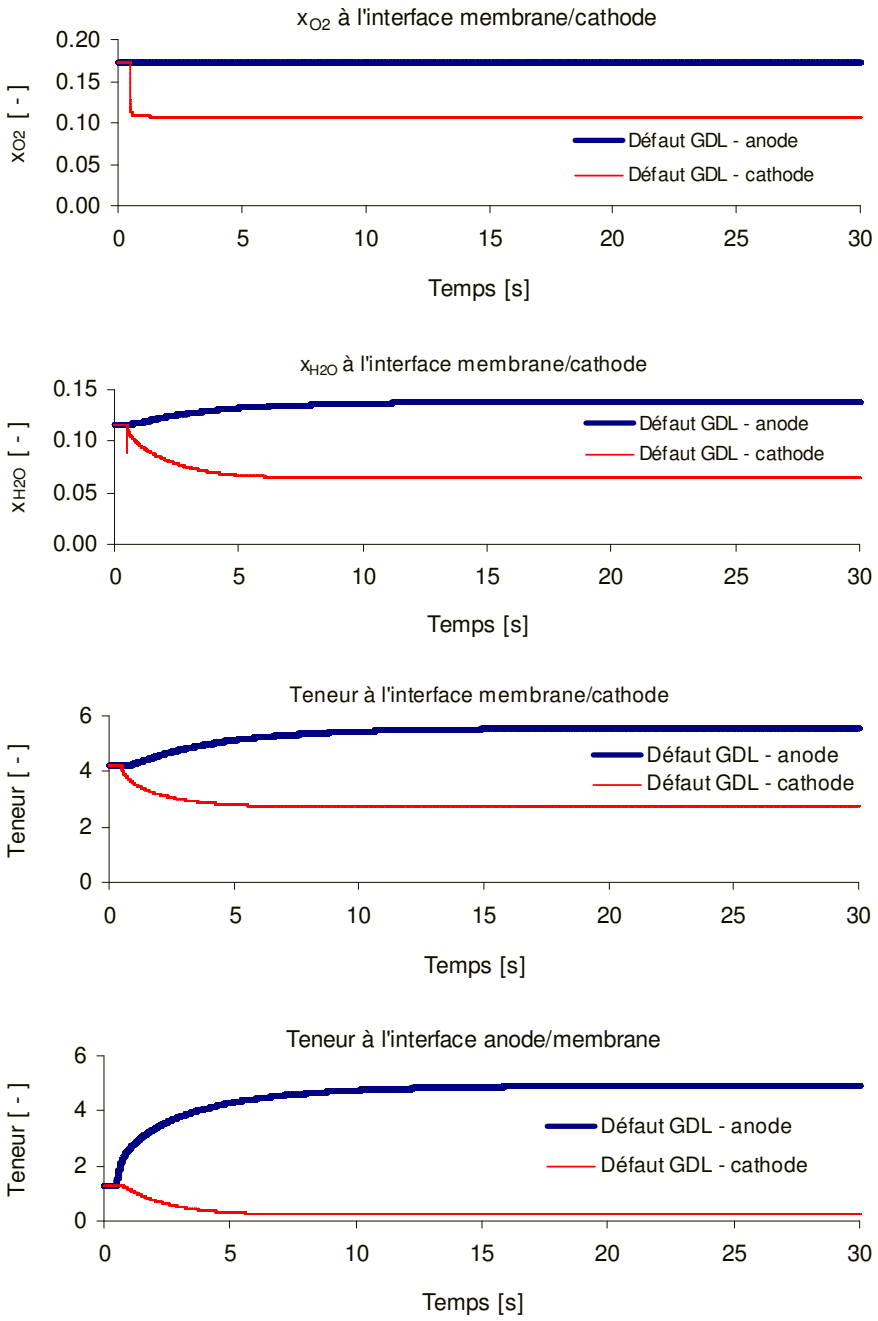


Figure 3.47. Bilan de fractions molaires et de teneur en eau aux interfaces membrane/électrode
I_{ref} = 40A, T_{pile} = 60°C, HRa = 0%, HRc = 79%, ζ_a = 1, ζ_c = 1.

Dans le second cas, la chute de tension n'est qu'en partie due à l'augmentation de la résistance de membrane engendrée par le défaut de porosité à la cathode, pour moitié environ.

Comme déjà vu lors de l'étude d'un défaut de porosité en régime statique, cette augmentation est liée à une hydratation de la membrane par l'air entrant rendue plus délicate, combinée à une production d'eau insuffisante (courant trop faible) pour compenser la perte d'hydratation externe. A noter que l'étude en régime statique avait supposé un double défaut de porosité : côté anode et côté cathode. Dans le présent cas, seule la porosité cathodique est changée. Cette différence de traitement est observable sur les valeurs de résistance de membrane en régime permanent : 4,7mΩ figure 3.46, contre 2,6mΩ figure 3.18. L'autre moitié de la chute de tension est liée à la baisse de la fraction molaire d'oxygène à l'interface membrane/cathode, visible figure 3.47, baisse synonyme d'augmentation (en valeur absolue) de la surtension électrochimique de cathode.

3.2.2.4 Sens de circulation des flux dans les électrodes

Nous comparons dans cette partie les deux types de circulation des réactifs dans les couches de diffusion. Le premier cas traite des flux d'hydrogène et d'air humide entrant dans les électrodes en sens opposés (counter-flow). Le deuxième cas aborde les deux flux circulant dans le même sens (coflow). En appliquant un échelon de courant 5A-30A, les réponses en tension et en résistance ohmique sont observées (cf. figure 3.48).

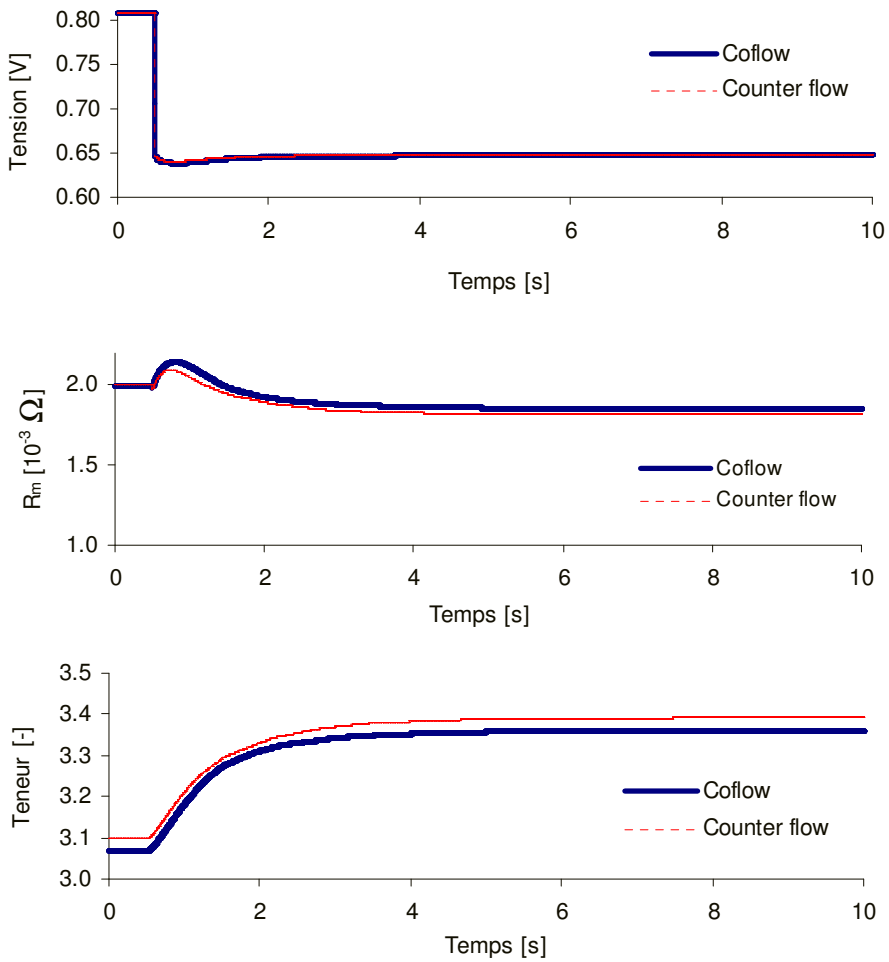


Figure 3.48 : Comparaison des sens de circulation des gaz. Membrane d'épaisseur 15µm.

La configuration du sens des débits influence le transport d'eau dans la membrane. Dans ce cas, l'épaisseur de membrane est assez mince (15µm), et l'on ne voit pas la différence entre les deux tensions dynamiques dans la figure 3.48. Les figures 3.49 et 3.50 donnent les différentes fractions molaires dans la cellule. Là non plus, les différences ne sont pas significatives, si ce n'est que le peu d'eau dans l'anode semble mieux répartie dans le cas coflow, ce qui est aisément explicable, et pas nécessairement un avantage.

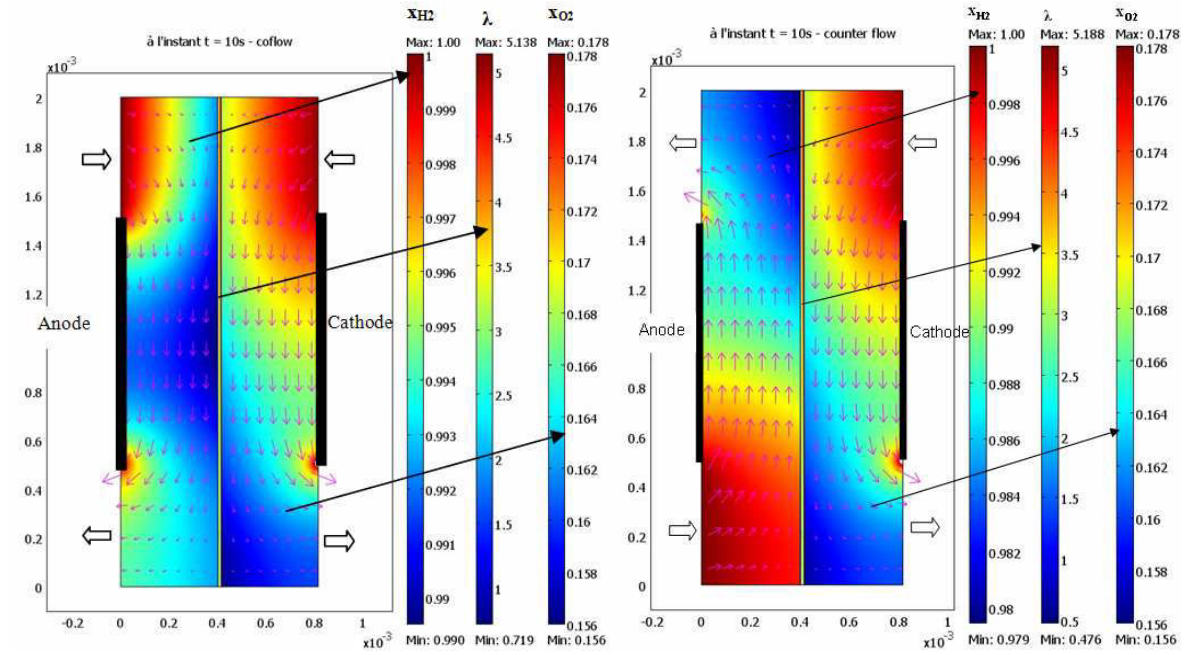


Figure 3.49. Fractions molaires d'hydrogène et d'oxygène. Teneur en eau dans la membrane à l'instant t = 10s. A gauche : conception « coflow ». A droite : conception « counter-flow ».

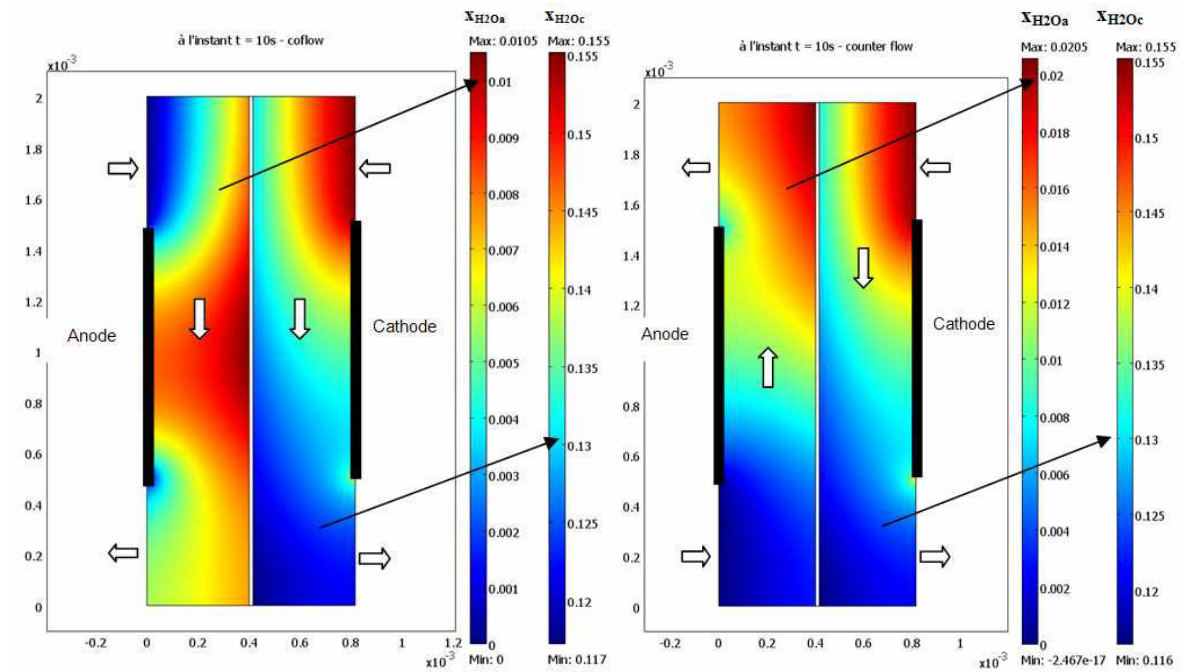


Figure 3.50. Fractions molaires d'eau dans les GDLs à l'instant t = 10s. A gauche : conception « coflow ». A droite : conception « counter-flow ».

Pour une membrane de 15 µm, la chute de tension due à la résistance ohmique de membrane est petite par rapport à la tension totale de pile. Pour un échelon 5A-30A qui dure 10s, la tension et la résistance ohmique ont besoin de 5s pour retrouver un nouvel état stable. Si on augmente l'épaisseur de membrane à 125 µm, c'est 80s qui seront nécessaires pour atteindre un nouveau régime permanent. Avec une membrane plus épaisse, la résistance ohmique devient plus grande. Pour la configuration « coflow », la tension de pile descend de 0,76V (I=5A) à la valeur minimale 0,147V, avant d'atteindre sa nouvelle valeur stationnaire de 0,44 V (correspond à 30A). Pendant le transitoire, la tension dans le cas « counter flow » descend à la valeur minimale de 0,2V, un peu plus élevée par rapport au cas précédent. Le régime établi à 30A est de 0,43V. Sur les résistances ohmiques, on peut également observer des différences de comportement, selon le sens de circulation des flux de gaz dans les couches de diffusion.

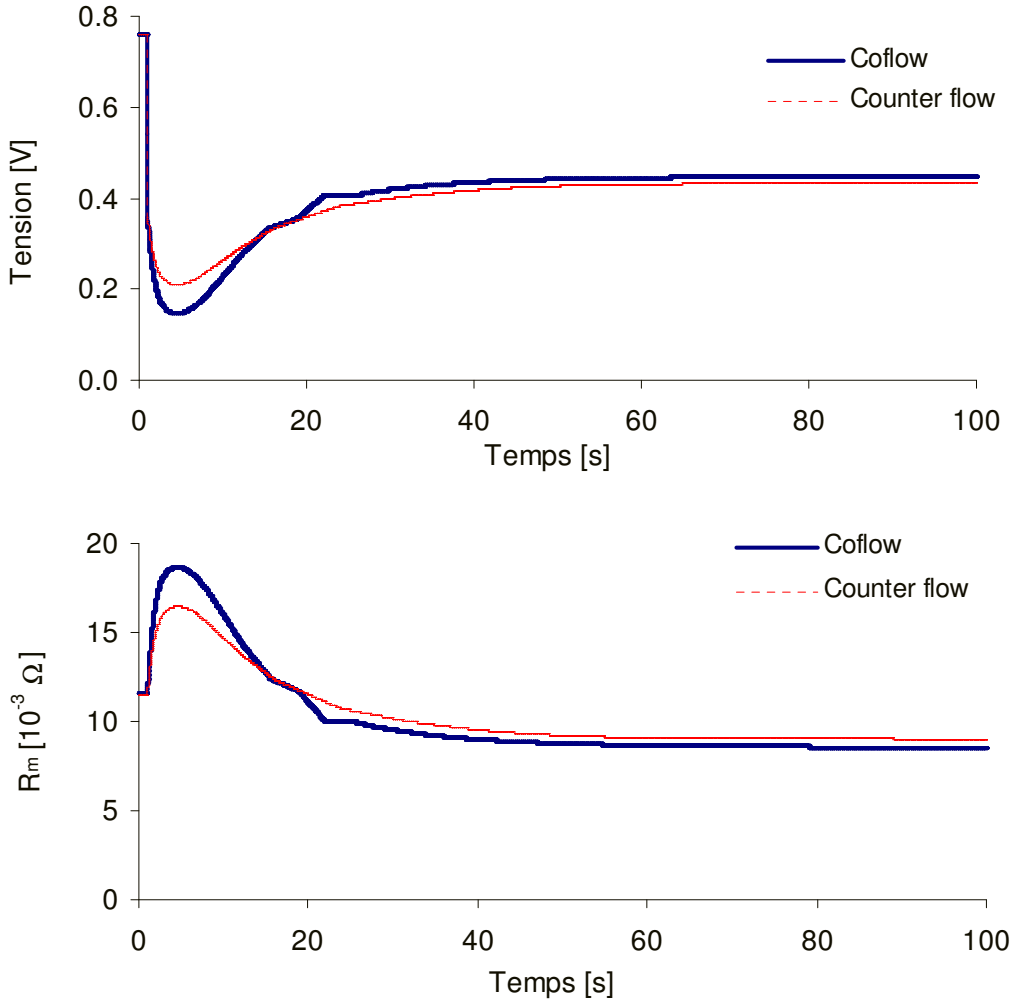


Figure 3.51 : Comparaison des sens de circulation des gaz. Membrane d'épaisseur 125µm.

En conclusion sur le sens de circulation des flux de gaz dans les électrodes, il est à noter que la discrétisation de la distribution des gaz en de multiples canaux à tendance à en atténuer l'influence. L'étude est en fait à poursuivre sur des cellules comptant moins de canaux de distribution, et donc sur des géométries de même épaisseur, mais plus grandes dans la selon l'autre direction.

3.2.2.5 Variation de HR

La partie 3.1.1.3 a traité de l'influence de l'humidité relative des réactifs sur la tension et la résistance ohmique. On avait conclu à l'amélioration notable des performances de la pile en cas d'humidification soutenue des réactifs en entrée. Dans cette section, nous envisageons une variation de HR, et étudions les réponses dynamiques en tension et en résistance.

Tout d'abord, deux échelons de HR_a (0% - 50% et 0% - 90%) sont imposés en conservant HR_c = 79% du côté cathode. Le courant est considéré constant et égal à 20A. Comme indiqué figure 3.52, l'échelon sur HRa provoque une faible croissance de la tension de pile : 3,18% (22 mV) pour l'échelon de 0% à 50%, et 5,07% (35 mV) pour un échelon de 0% à 90%. La variation de résistance ohmique est plus nette que celle de la tension. Ainsi diminue-t-elle d'un facteur 6 lorsque HR_a passe de 0% à 90%. La durée du transitoire dépend de l'amplitude de l'échelon : 5s pour l'échelon 0% - 50%, et 9s pour l'échelon 0% - 90%.

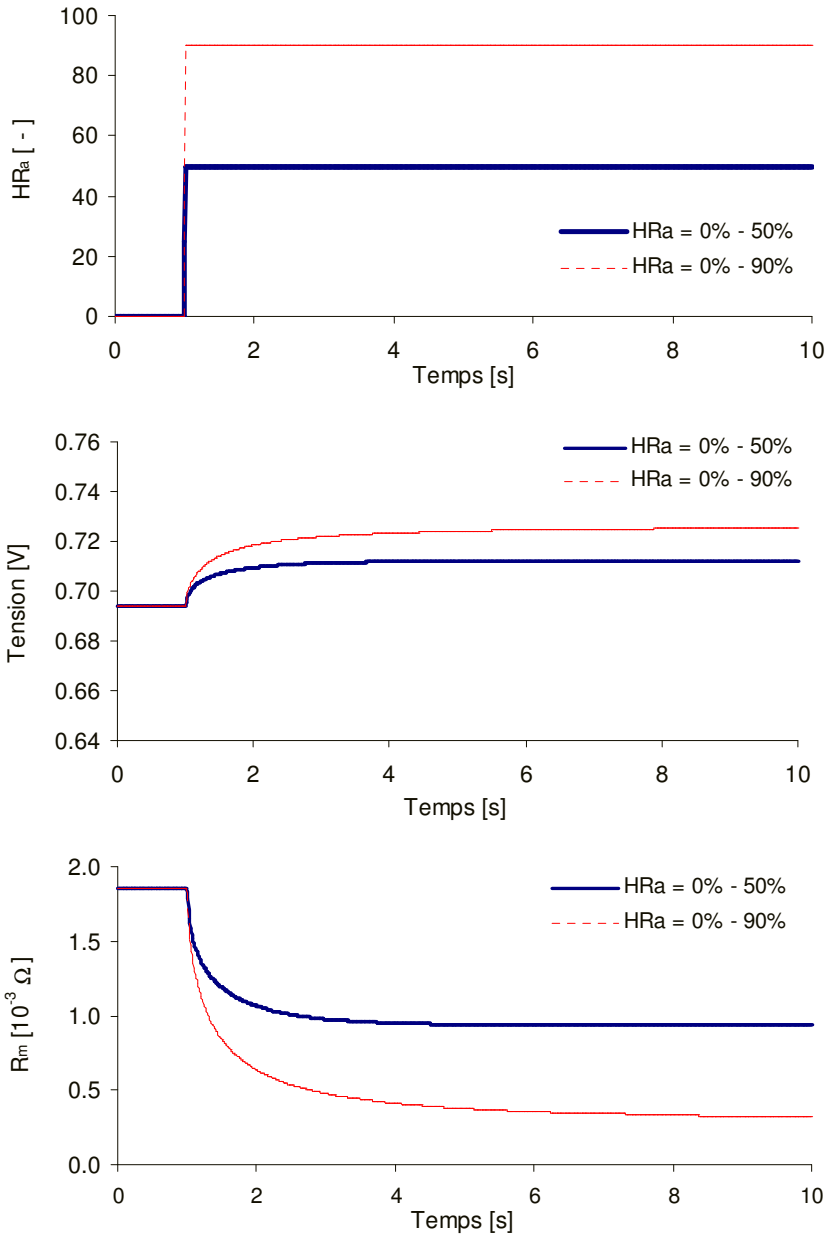


Figure 3.52. Echelon de HR_a. Réponse de la tension et de la résistance de membrane.

Si l'hydrogène est sec, pour une chute de HR_c de 79% à 50%, les variations de tension et de résistance sont plus importantes que pour l'augmentation de HR_c de 79% à 100% (cf. figure 3.53). L'effet est en outre plus critique qu'une chute de HR_a à l'anode.

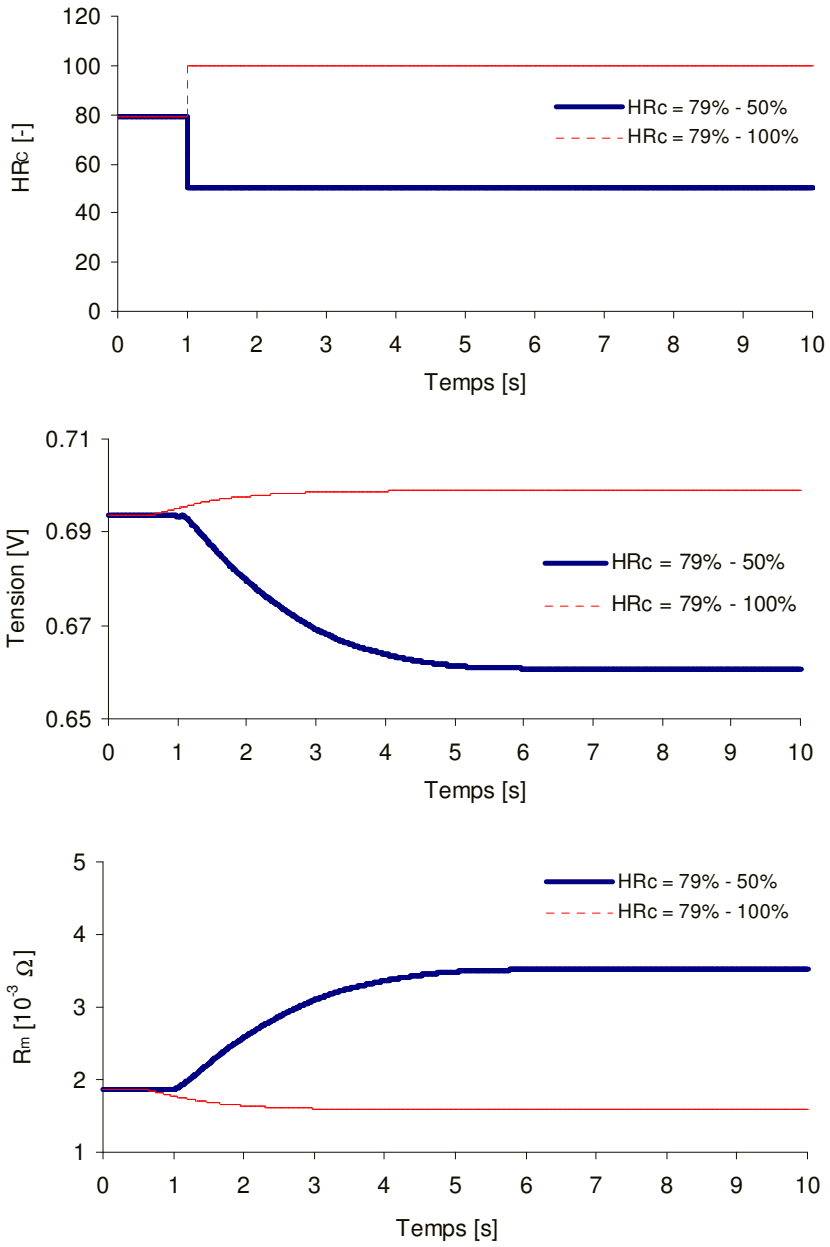


Figure 3.53. Echelon de HR_c. Réponse de la tension et de la résistance de membrane.

3.2.2.6 Variation des densités de courant d'échange

Les résultats statiques concernant différentes valeurs des densités de courant d'échange ont montré que la résistance de membrane n'était pas sensible à cette variation, et que c'était surtout la surtension cathodique qui était affectée. Nous imposons ici un échelon de courant de charge (5A-30A), et étudions les réponses pour différentes valeurs de courant d'échange. Les figures 3.54 et 3.55 présentent les réponses en tension et en résistance ohmique pour plusieurs valeurs de la densité de courant d'échange. Dans le premier cas, la densité de

courant d'échange à la cathode est maintenue à 20 A.m^{-2}, et dans le second, c'est celle de l'anode que l'on fixe à 5000 A.m^{-2}.

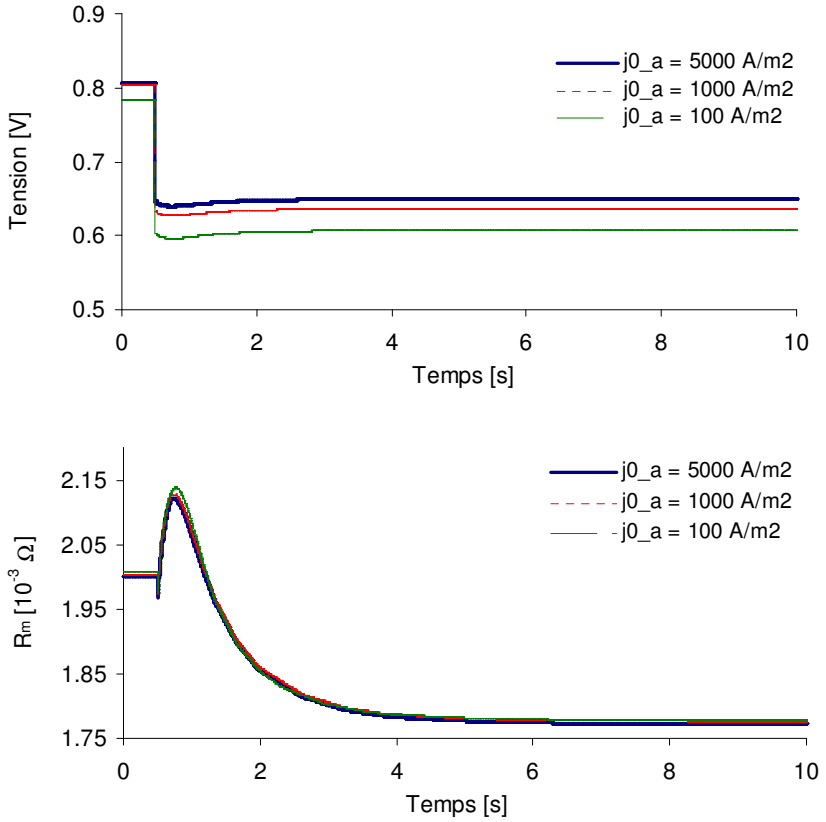


Figure 3.54. Réponses à un échelon de courant pour différentes densités de courant d'échange anodiques.

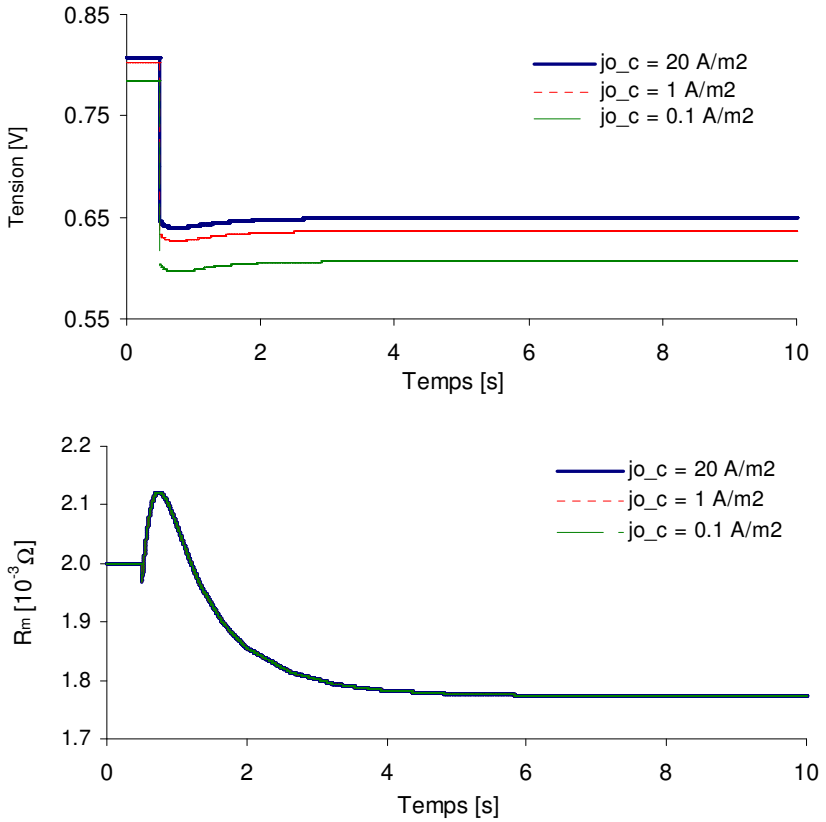


Figure 3.55. Réponses à un échelon de courant pour différentes densités de courant d'échange cathodiques.

Sur les réponses en résistance, on peut à nouveau voir le peu d'influence qu'ont les densités de courant d'échange. Et sur les réponses en tension, on peut observer des dynamiques semblables, et en définitive une influence significative sur la seule surtension d'activation (l'écart entre les courbes reste sensiblement constant).

3.2.2.7 Couplage avec une capacité

Comme présenté dans la partie validation du chapitre 2, la pile est alimentée à débits de gaz constants (I_{ref} = 40A), avec les stoechiométries ζ_a = 1 et ζ_c = 1. La température est maintenue à 60°C avec une humidité relative à la cathode de 79% (55°C dans l'humidificateur). Une capacité de 40mF est directement connectée en parallèle avec la monocellule, ce qui donne lieu à l'onde de courant suivante, obtenue expérimentalement et imposée en condition aux limites à notre modèle de pile.

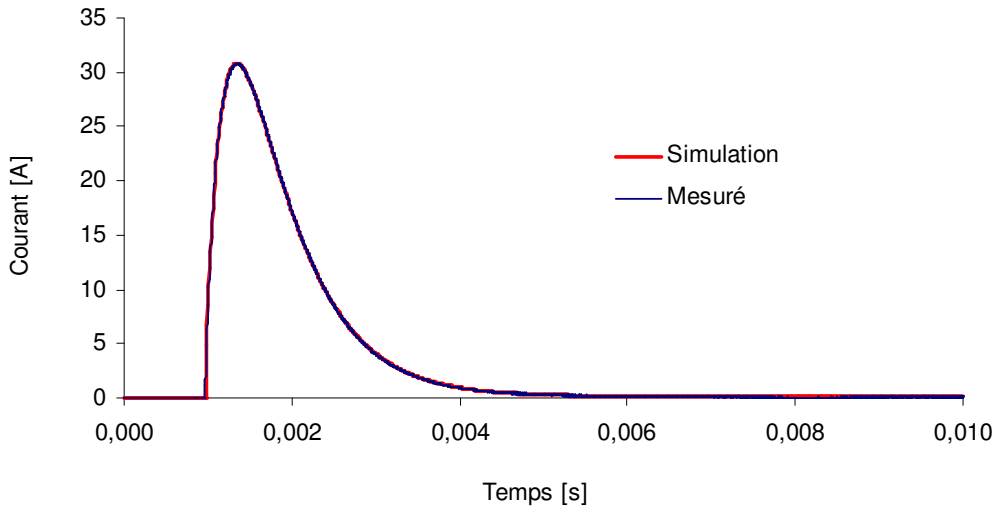


Figure 3.56 : Courant mesuré (courbe bleue) et profil de courant (courbe rouge) utilisé dans la simulation.

La figure 3.57 présente la distribution de la densité de courant à l'anode et à la cathode. A la fermeture de l'interrupteur (t = 0.908 ms), les densités de courant sont évidemment voisines de zéro.

Lorsque le courant atteint sa valeur pic (30,7A), la tension chute à la valeur minimale (0,635V). La distribution de la densité de courant sur l'électrode anodique et sur l'électrode cathodique est présentée à la deuxième tranche (t = 1,208 ms, figure 3.57). On peut constater une certaine inhomogénéité dans la répartition de courant au niveau des interfaces membrane/électrode, qu'il conviendra d'étudier plus en détail.

A la fin de charge de la capacité, le courant s'annule progressivement, et les répartitions de densités de courant redeviennent homogènes, et bien sûr voisines de zéro (comme le montre la couleur bleue sur les deux tranches t = 3.908 ms et t = 5.908 ms).

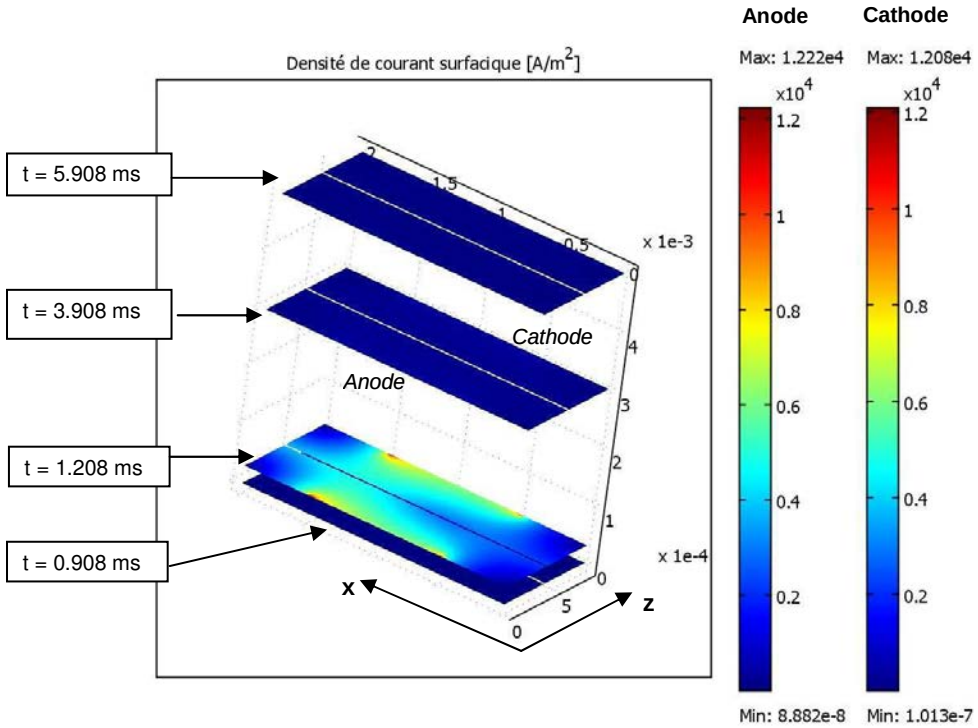


Figure 3.57. Densité de courant des électrodes à différents instants

3.3 Conclusion

Pour une pile ayant une membrane mince (de type Gore, 15µm à 30 µm), la résistance est de l'ordre quelques mΩ. La chute de tension ohmique due à cette résistance est relativement faible par rapport à la tension de pile. On a vu qu'une suralimentation en air peut améliorer la performance électrique de la pile de façon plus significative que le changement de la stoechiométrie de l'hydrogène. Pour une pile qui est alimentée en hydrogène sec, le fait de régler la température de l'humidificateur de l'air a une influence sur la caractéristique V(I). Dans le cas où l'humidité relative de l'air n'est pas suffisante (HR_c < 50%), la membrane risque de s'assécher à fort courant, notamment du côté anode sous l'effet du flux électro-osmotique. L'influence des conditions opératoires sur l'assemblage membrane électrodes a été abordée en dynamique. Les variations de chaque paramètre influent sur les réponses de tension et de résistance. Parmi elles, celle de l'humidité relative a montré une durée du transitoire de tension et de résistance ohmique plus importante. Les valeurs obtenues en régime permanent correspondent à celles des caractéristiques statiques.

Une recherche des causes de la baisse de tension de pile a été abordée dans ce chapitre. Le défaut concernant la porosité dans les couches de diffusion a été analysé. Pour une pile alimentée par hydrogène sec, la fraction molaire d'hydrogène est souvent élevée et suffisante pour la réaction à l'anode. S'il y a un problème de porosité dans la couche de diffusion cathodique, le transport d'oxygène entrant vers les sites catalytiques et l'évacuation de l'eau produite deviennent difficiles. A faible porosité de la couche de diffusion cathodique, la chute de tension peut être plus importante.

Ce modèle a également permis de voir la spectroscopie d'impédance comme un outil de diagnostic. La résistance dynamique de polarisation de la monocellule a été calculée à très basse fréquence (1mHz). Les résultats ont montré que cette résistance dynamique correspond à la dérivée de la courbe statique V(I) pour un même courant de charge. De plus, nous avons montré que la surtension de pile n'est pas immédiatement calculée à partir de cette résistance dynamique. Elle est déterminée grâce à l'intégrale sur la plage du courant de charge de la résistance de polarisation.

Différentes études sur le mécanisme du transport de charge et d'eau dans la membrane ont été abordées en comparant V(I) et $R_m(I)$. Chaque type de membrane possède des propriétés différentes. Jusqu'aujourd'hui, il n'existe pas de standard pour l'assemblage membrane électrode d'une pile à combustible de type PEM. La chasse à un système de paramètres pour caractériser et étudier les piles à combustible dans les diverses conditions opératoires rencontre des difficultés.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Ce travail a présenté une étude de simulation d'une monocellule de pile à combustible en analysant les effets physiques dans le cœur de pile :

- Le transport de charge dans les électrodes et d'ions dans la membrane représenté par les équations de conservation, le courant ou la tension de pile étant comme conditions aux limites.
- Le transport de gaz dans les couches de diffusion se compose de la diffusion Stefan-Maxwell (diffusion binaire du mélange de gaz) et la convection (dû au gradient de pression).
- Les couches d'activation sont considérées comme des interfaces entre membrane et électrodes. Les deux demi-réactions sont décrites par les équations de Butler-Volmer qui permettent de déterminer les densités de courant générées dans les couches de réaction en fonction de la concentration des réactifs, de la vitesse de réaction et des chutes de tension à l'anode et à la cathode. Un modèle d'agglomérat, une autre forme développée des équations Butler-Volmer, a été utilisé. Ce modèle décrit la couche de réaction en tenant compte les dimensions des agglomérats qui structurent cette couche.
- Le transport d'eau dans la membrane se fait par diffusion et électro-osmose.

Un modèle monodimensionnel se basant sur la diffusion de Stefan-Maxwell avec le transport d'eau dans la membrane a été comparé avec le modèle 2D sans effet convectif dans la couche de diffusion. Les résultats ont montré une similitude tout à fait satisfaisante.

Les caractéristiques V(I) à différentes stoechiométries de l'air et les résultats de simulation à un échelon de courant sont validés avec l'essai d'un banc de test équipé d'une monocellule de type PEM du GREEN. De plus, le comportement dynamique d'une pile comme source de courant lorsqu'elle est directement connectée en parallèle avec une capacité est abordé et comparée avec les résultats expérimentaux. La réponse expérimentale en tension est différente de celle simulée si la présence d'une double couche à l'anode et à la cathode n'est pas prise en compte. Cette couche double qui se trouve aux interfaces membrane/électrode représente la répartition et la distribution dynamique des charges. L'intégration de cette double couche dans le modèle permet de retrouver les résultats expérimentaux.

Le modèle 2D isotherme est réalisé sur le logiciel commercial COMSOL MULTIPHYSIQUE. Plusieurs paramètres d'entrée du modèle sont issus de la littérature. Les débits de gaz dépendent de la stoechiométrie, du courant de référence, de la pression sortie et de la température de pile. L'humidité relative des gaz est un facteur important pour obtenir

une meilleure performance. Les influences de diverses conditions de fonctionnement sur la caractéristique V(I), R_m(I) et sur la teneur en eau en statique et en dynamique ont été étudiées. Pour une membrane assez mince (par exemple de type Gore), la température n'influence pas beaucoup la caractéristique statique V(I). Mais à faible température, la membrane s'assèche par effet électro-osmotique. Pour une pile alimentée en hydrogène sec, le réglage de l'humidité relative de l'air à l'entrée joue un rôle très important. En outre, pour améliorer la tension de pile, il vaut mieux accroître la stoechiométrie de l'air, celle de l'hydrogène influant peu.

Une étude de défaut est abordée dans ce travail. Une chute rapide de la porosité des couches de diffusion à la cathode fait diminuer considérablement la tension de pile. Ce phénomène s'explique par une quantité insuffisante d'oxygène dans la couche de réaction à courant élevé, et par une membrane dont l'hydratation externe est plus difficile.

Le modèle 2D dynamique permet également d'utiliser la technique de spectroscopie d'impédance pour déterminer la résistance dynamique de polarisation à très faible fréquence. Cette résistance dynamique est la tangente de la courbe statique V(I). De plus, on a mis en évidence que la surtension de pile, calculée à partir de la résistance statique de polarisation Rp, n'était pas directement déductible de la résistance dynamique à basse fréquence. Elle s'obtient en calculant la valeur moyenne de cette résistance sur la plage de courant considérée.

Perspectives

Le modèle peut être amélioré par les propositions suivantes :

- L'eau dans les couches de diffusion est à l'état gazeux, mais peut également s'y trouver à l'état liquide. Il faut donc prendre en compte la condensation de l'eau dans les couches de diffusion.
- La membrane peut être légèrement perméable aux gaz, notamment en fin de vie.
- Le cœur de pile peut être siège de gradient de température, ce qui peut affecter les mécanismes de transport et les pressions de saturation.
- Une géométrie en 3D peut s'avérer nécessaire pour étudier la distribution de gaz et concevoir les plaques bipolaires.

L'intégration du modèle de pile tel qu'il a été présenté dans des circuits électriques doit être réalisée à terme en implantant les équations différentielles de ces circuits.

Références

[1] International Energy Agency (IEA), « *World energy outlook 2007* », French translation, China and India insights, OECD/IEA, 2007

[2] International Energy Agency (IEA), « *World energy outlook 2008* », French translation, OECD/IEA, 2008;

[3] Frano Barbir , "*PEM Fuel cells Theory and Practice*", Sustainable World Series, Elsevier 2005;

[4] Erich Gülzow, "*Alkaline fuel cells: a critical view*", Journal of Power Sources 61 (1996) 99-104;

[5] M. Cifrain and K. Kordesch "*Hydrogen/oxygen (Air) fuel cells with alkaline electrolytes*", Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications (ISBN: 0-471-49926-9), Volume 1, Part 4, pp 267-280.

[6] James Larminie, "*Fuel cell Systems Explained*", Second edition, John Wiley & Sons Ltd, ISBN 0-470-84857-X.

[7] HydroGen LLC: http://www.hydrogenllc.net/hydrov2/

[8] Manfred Bischoff, Gerhard Huppmann, "*Operating experience with a 250 kW molten carbonate fuel cell (MCFC) power plant*", Journal of Power Sources 105 (2002) 216-221.

[9] Guillaume Fontès, "*Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques* ", thèse au Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle de l'ENSEEIHT, UMR CNRS N° 5828, 2005, INPL, France.

[10] Julien Ramousse, " *Transferts couples masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère* ", thèse au Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, 2005, INPL, France.

[11] J. A. Kolde, B. Bahar, M. S. Wilson, T. A. Zawodzinski et S. Gottesfeld, "*Advanced composite polymer electrolyte fuel cell membranes*", Electrochemical Society Proceedings Volume 95-23, pages 193-201. Eds. Shimshon Gottesfeld, 1995, ISBN: 1-56677-118-8.

[12] Sinon Atkinson, "*Recent developments in polymer electrolyte membrane-based fuel cells"*, Membrane Technology May 2004.

[13] Wen Liu, Kathy Ruth and Greg Rusch "*Membrane durability in PEM Fuel Cells*", Journal of New Materials for Electrochemical Systems 4, 227-231 (2001).

[14] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Jonathan J. Martin, Haijiang Wang, Jiuun Zhang, JunShen, Shaohong Wu, Malter Merida, "*A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies*", Journal of Power Sources 184 (2008) 104-119.

[15] Phatiphat THOUNTHONG. "*Conception d'une source hybride utilisant une pile à combustible et des supercondensateurs*". Thèse à INPL 2005.

[16] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "*Polymer Electrolyte Fuel Cell Model*", J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 8, August 1991.

[17] T. E. Springer, M. S. Wilson, S. Gottesfeld, "*Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells*", Journal of Electrochemical Society, 140 (1993) 3513-3526.

[18] D. Bernardi and M. Verbrugge, "*A mathematical model of a solid-polymer electrolyte fuel cell*", Journal of Electrochemical Society, Vol. 139, 1992.

[19] D. Bernadi and M. Verbrugge, "*A mathematical model for a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte*", AIChE Journal, 37 (1991) 1151-1163.

[20] T. V. Nguyen, R. E. White, "*A water and Thermal Management Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*", Journal of Electrochemical Society, Vol. 140(8), 1993.

[21] J. Kim, S. M. Lee and S. Srinivasan, "*Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation*", Journal of Electrochemical Society, Vol. 142, No. 8, 1995.

[22] J. C. Amphlette, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley and P. R. Roberge, "*Performance modelling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell*", Journal of Electrochemical Society, Vol. 142, No. 1, 1995.

[23] V. Gurau, H. Liu and S. Kakaç, "*Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells*", AIChE Journal, Vol. 44, No. 11, 1998.

[24] J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet, "*Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell*", Journal of Power Sources 145 (2005) 416-427.

[25] Andrew Rowe, Xianguo Li, "*Mathematical modelling of proton exchange membrane fuel cells*", Journal of Power Sources 102 (2001) 82-96.

[26] Wolfgang Friede, Stéphane Raël and Bernard Davat, "*Mathematical Model and Characterization of the Transient Behavior of a PEM Fuel Cell*", IEEE Transactions on Power Electronics, Vol. 19, No. 5, September 2004.

[27] F. Standaert, K. Hemmes, N. Woudstra, "*Analytical fuel cell modelling*", Journal of Power Sources 63 (1996) 221-234.

[28] Megan Dora Lyster, "*Equivalent circuit modelling and performance evaluation of proton exchange membrane fuel cells*", Thesis submitted to the Faculty of Graduate Studies and Research, 2005, University of Regina, Saskatchewan, Canada.

[29] Eduardo Akehabdri Gerbabdez, "*Parametric sensitivity analysis and circuit modelling of PEM fuel cell dynamics*", Thesis 2004 presented to the Faculty of the Graduate School of The university of Texas at El Paso.

[30] M. Becherif, D. Hissel, S. Gaagat, M. Wack, "*Three order state space modelling of PEM Fuel Cell with energy function definition*", Journal of Power Sources (2008), doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.04.022.

[31] Rémi Saisset, Guillaume Fontes, Christophe Turpin, Stéphan Astier, "*Bon Graph model of a PEM fuel cell*", Journal of Powers Sources 156 (2006) 100-107.

[32] S. Jemei, D. Hissel, M.C. Péra, J. M. Kauffmann, "*On-board fuel cell power supply modeling on the basis of neural network methodology*", Journal of Powers Sources 124(2003) 479-486.

[33] Galip H. Guvelioglu, Harvey G. Stenger, "*Computational fluid dynamics modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells*", Journal of Power Sources 147(2005) 95-106.

[34] C. F. Curtiss and R. B. Bird, "*Multicomponent diffusion*", Industrial & Engineering Chemistry Research, 38 (1999), pp. 2515-2522.

[35] Neal R. Amundson, Tsorng-Whay Pan and Vern I. Paulsen, "*Diffusing with Stefan and Maxwell*", AIChE Journal, April 2003, Vol. 49, No. 4, pp.813-830.

[36] C. W. Monroe qnd J. Newman, "*Onsager reciprocal relations for Maxwell-Stefan diffusion*", American chemical Society, vol. 45, (2006) 5361-5367.

[37] P. Berg, K. Promislow, J. St. Pierre, J. Stumper, B. Weton, "*Water management in PEM fuel cells*". J. Electrochem. Soc. 2004, 151, A341.

[38] M. F. Serican and S. Yesilyurt, "*Transient analysis of proton electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) at start-up and failure*", Fuel Cells 07, 2007, No. 2, 118-127.

[39] T. Okada, G. Xie, M. Meeg, "*Simulation for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells*", Electrochimica Acta, Vol 43, pp 2141-2155, 1998.

[40] Shi-Ming Chang, Hsin-Sen Chu, "*A transient model of PEM fuel cells based on a spherical thin film-agglomerate approach*", Journal of Power Sources 172 (2007) 790-798.

[41] M. Wöhr, "*Instationäres, thermodynamisches Verhalten der Polymermembrane-Brennstoffzelle*", Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 630. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000. ISBN: 3-18-363003-6.

[42] Chun-Ying Hsu, Fang-Bor Weng, Ay Su, Chao-Yang Wang, Irfan Saif Hussaini, Teng-Lang Feng, "*Transient phenomenon of step switching for current or voltage in PEMFC*", Renewable Energy 34 (2009) 1979-1985.

[43] T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer et S. Gottesfeld, "*Water uptake by and transport through Nafion 117 membranes*", Journal of the Electrochemical Society, 140 (1993): 1041-1047.

[44] Gottesfeld, S., Zawodzinski, T.A., 1997, "*Polymer electrolyte fuel cells*", In: Alkire, R., Gerischer, H., Kolb, D., Tobias, C. (Eds.), Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol. 5. Wiley VCH, Weinheim, German.

[45] J. T. Hinatsu, M. Mizuhata and H. Takenaka, "*Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapour*", Journal of the Electrochemical Society. 141 (1994), pp. 1493-1498.

[46] A. C. West, T. F. Fuller, "*Influence of rib spacing in proton-exchange membrane electrode assemblies*", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 26, 1996, pp. 557-565.

[47] S. Motupally, A. J. Becker, J. W. Weidner, "*Diffusion of water in Nafion 115 Membranes*", Journal of Electrochemical Society, Vol. 147 (9) (2000) 3171.

[48] W. Neubrand, " *Modellbildung und Simulation von Elektromembranverfahren*", Logos, Berlin, 1999. ISBN: 3-89722-216-7.

[49] Xinhuai Ye and Chao-Yang Wang, "*Measurement of water transport properties through Membrane-Electrode Assemblies"*. Journal of the Electrochemical Society, 154 (7) B676-B682 (2007).

[50] T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, S. Gottesfeld, "*The water content Dependence of Electro-Osmotic Drag in Proton-Conducting Polymer Electrolyte*", Electrochimica. Acta, 40(3) (1995) 297-302.

[51] T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, F. Uribe and S. Gottesfeld, "*Characterization of Polymer Electrolytes for Fuel Cell Applications*", Solide State Ionics, 60 (1993) 199-211.

[52] F. Liu, G. Lu, Chao-Yang Wang, "*Water transport coefficient distribution though the membrane in polymer electrolyte fuel cell*", Journal of Membrane Science 287 (2007) 126-131.

[53] N. P. Siegel, M. W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. von Spakovsky, "*Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry*", Journal of Power Sources 115 (2003) 81-89.

[54] S.H. Ge and B.-L. Yi, "*A mathematical model for PEMFC in different flow modes*", Journal of Power Sources, Vol. 124, (2003), 1-11.

[55] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, "*ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*", second edition, John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-04372-9.

[56] T. Berning, D. M. Lu, N. Djilali, "*Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell*", Journal of Power Sources 106 (2002) 284-294.

[57] Yun Wang, Chao-Yang Wang, "*Dynamics of polymer electrolyte fuel cells undergoing load changes",* Electrochimica Acta 51 (2006) 3924-3933.

[58] F. Gloaguen, P. Convert, S. Gamburzev, O. A. Velev and S. Srinivasan, "*An evaluation of the macro-homogenous and agglomerate model for oxygen reduction in PEMFCs*", Electrochimica, Vol. 43, No. 24, pp. 3767-3772, 1998.

[59] Nader Mahinpey, Arulkumar Jagannathan, Raphael Idem, "*The effects of mass transfer parameters on the modelling of a PEM fuel cell"* 1-4244-0218-2/06 © 2006 IEEE.

[60] Zhongying Shi, Xia Wang, and Zhuqian Zhang, "*Comparison of Two-Dimensional PEM Fuel Cell Modeling using COMSOL Multiphysics*", Proceedings of the COMSOL Users Conference 2006 Boston.

[61] R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lighfoot, "*Transport Phenomena*", Second Edition 2001, John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-41077-2.

[62] Christoph Ziegler, "*Modeling and Simulation of the Dynamic Behavior of Portable Proton Exchange Membrane Fuel Cells*", Thesis 2005, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme Freiburg im Breisgau.

[63] N. P. Siegel, M. W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. von Spakovsky, "*A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport*", Journal of Power Sources 128 (2004) 173-184.

[64] Maher A. R. Sadiq AL-Baghdadi, Haroun A. K. Shahad Al-Janabi, "*Influence of the design parameters in a Proton exchange membrane (PEM) Fuel Cell on the mechanical behaviour of the polymer membrane*", Energy & Fuels 2007, 21, 2258-2267.

[65] M. Hinaje, D. Nguyen, S. Raël, B. Davat, "*Modelling of the Proton Exchange Membrane Fuel Cell in Steady State*", IEEE 2008, 978-1-4244-1668-4/08.

[66] S. Shimpalee, M. Ohashi, J. W. Van Zee, C. Ziegler, C. Stoeckmann, C. Sadeler, C. Hebling, "*Experimental and numerical studies of portable PEMFC stack*", Electrochimica Acta 54 (2009) 2899-2911.

[67] Gael Maranzana, Christian Moyne, Jérome Dillet, Sohpie Didierjean, Olivier Lottin, "*About internal currents during start-up in proton exchange membrane fuel cell*", Journal of Power Sources (2009). Aticle in press.

[68] M. Hinaje, D. Nguyen, S. Raël, B. Davat, C. Bonnet, F. Lapicque, "*Impact of defective single cell on the operation of polymer electrolyte membrane fuel cell stack*", International journal of hydrogen energy 34(2009), 6364-6370.

[69] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, Y. Miyazaki, "*Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC cased by cell reversal during fuel cell starvation*", Journal of Power Sources 130 (2004) 42-49.

[70] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, and E. Claude, "*Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation*", J. Electrochem. Soc., 2007, 154, B1106-B1114.

[71] Yanghua Tang, Jiujun Zhang, Chaojie Song et al., "*Temperature dependent performance and in situ AC impedance of high-temperature PEM fuel cells using the Nafion-112 membrane*", J. Electrochem Soc 2006, 153 (11): A 2036-43.

[72] Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, "*Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*", second edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2005.

[73] Carmelo Brunetto, Antonino Moschetto, Guiseppe Tina, "*EM fuel cell testing by electrochemical impedance spectroscopy*", Electric Power Systems Research 79(2009) 17-26.

[74] N. Wagner, "*Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy*", Journal of applied electrochemistry 32/ 859-863, 2002.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Daniel HISSEL, Professeur, Université de Franche-Comté, Belfort

Monsieur Stéphan ASTIER, Professeur, LEEI, ENSEEIHT, Toulouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur NGUYEN Dinh An

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Modélisation dynamique du "cœur" de pile à combustible de type PEM"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie électrique »**

Fait à Vandoeuvre, le 29 juin 2010
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY

Résumé en français
Modélisation dynamique du cœur de pile à combustible de type PEM

Etant une des nouvelles sources délivrant des énergies électrique et thermique décentralisées, les piles à combustible offrent une meilleure efficacité énergétique et des émissions réduites pour un développement durable. Ce mémoire est axé particulièrement sur l'étude des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM), et sur les phénomènes physico-chimiques dont elles sont le siège. Un modèle 2D dynamique a été développé et résolu numériquement par la méthode des éléments finis au moyen du logiciel COMSOL Multiphysics. Les caractéristiques statiques et dynamiques simulées sont confrontées aux mesures effectuées sur un banc de test équipé d'une monocellule de type PEM de 100cm^2 du laboratoire GREEN. Des études paramétriques, telles que l'influence des conditions opératoires, différentes sollicitations en courant, ont été simulées et expérimentées. Le comportement dynamique de la monocellule à un échelon de courant, et plus particulièrement à un couplage direct sur une capacité, a souligné l'importance du phénomène de la double couche électrique aux interfaces membrane/électrode dans la description précise des transitoires rapides. Enfin, la spectroscopie d'impédance, très répandue comme outil de caractérisation de la pile, a été mise en œuvre en simulation, permettant ainsi l'analyse des effets de cette méthode de mesure sur les grandeurs locales du cœur de pile.

Résumé en anglais
Dynamic modeling of the fuel cell PEM heart

Being a new source of supplying electrical and thermal decentralized energy, the fuel cells offer better energy efficiency and reduced emissions for sustainable development. This thesis deals with the physicochemical phenomena that occur in a single cell of fuel cell proton exchange membrane. A 2D dynamic model was developed and solved numerically by the finite element method using the software COMSOL Multiphysics. The simulated static and dynamic polarization curves are confronted with measurements made on a 100cm² single cell test bench that belongs to GREEN Laboratory. A parametric study, such as the influence of operating conditions, different stress current has been simulated and tested. The single cell dynamic behavior to a current step and more particularly to a direct connection to capacitor has underlined the importance of the electrical double layer phenomenon, located at the membrane / electrode interfaces, to describe precisely fast transients. Finally, spectroscopy impedance as a tool widely used to characterize the cell has been implemented in simulation allowing the analysis of the effects of this measurement method on the local parameters.

Discipline
Génie électrique

Mots-clés
Pile à combustible, PEM, couche de diffusion, couche de réaction, membrane, spectroscopie d'impédance, modèle dynamique, double couche électrique

Keywords
Fuel cell, PEM, diffusion layer, catalyst layer, membrane, spectroscopy impedance, dynamic model, double layer

GREEN – Groupe de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nancy
2 avenue de la Forêt de Haye
54516 Vandœuvre-lès-Nancy cedex,
France