

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**



**Université A. Mira de Bejaia**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



## ***Projet de Fin d'études***

***En vue de l'obtention du diplôme Master 2***

***en Génie des Procédés***

***Option : Génie Chimique***

### ***Thème***

**Etude numérique de la gestion de l'eau dans les  
piles à combustible de type PEMFC**

Présenté par :

- Gueddouche l'yacine
- Chayambuka kudakwashe hilary

Devant la commission de jury composée de:

**M. A .Dib**

Maitre de conférences classe A

Encadreur

**M. L. Makhloufi**

Professeur

Président

**M. M. Hamachi**

Maitre de conférences classe A

Examineur

**M. R. Alkama**

Maitre de conférences classe A

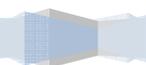
Examineur

**2011/2012**

## Table des matières

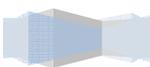
Introduction générale.....	1
1 Généralités sur les piles à combustible .....	2
1.1 Historique des piles à combustibles.....	2
1.2 Classification des piles à combustible .....	4
1.2.1 Alkaline Fuel Cell (AFC) :.....	4
1.2.2 Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC).....	5
1.2.3 Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC).....	5
1.2.4 Direct Methanol Fuel Cell (DMFC).....	6
1.2.5 Solid Oxide fuel Cell (SOFC) .....	6
1.2.6 Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) .....	7
1.3 Domaine d'applications des piles à combustibles :.....	8
1.3.1 Application stationnaire : .....	8
1.3.2 Application transport.....	9
1.3.3. Application portable .....	10
1.4 Éléments du cœur de pile.....	11
1.4.1 Électrolyte : la membrane .....	11
1.4.2 Électrodes .....	12
1.4.3 Diffuseurs .....	13
1.4.4 Plaques bipolaires.....	14
1.4.5 Périphériques externes.....	14
1.5 Conclusion .....	15
2 Transfert de matière .....	17
2.1 Transport dans les diffuseurs poreux (GDL).....	17
2.1.1 Flux de matière.....	18
2.1.2 Diffusion des espèces: .....	19
2.2 Transport de l'eau dans la membrane.....	21
2.2.1 Caractéristiques de la membrane.....	21
2.3 Modèle de transport et solutions analytiques .....	25
2.3.1 Transport dans les diffuseurs.....	25
2.3.2 Transport dans la membrane .....	26
2.3.3 Méthodologie de résolution.....	27
2.4 Résultats et interprétation .....	29

2.4.1	Evolution des flux d'eau avec la densité de courant .....	29
2.4.2	Teneur en eau dans la membrane : .....	33
2.5	Conclusion .....	34
	Conclusion générale et perspectives .....	35
	Résolution des equations differentielles .....	37
I.	Résolution analytique des équations de Stefan-Maxwell.....	37
II.	Transport de l'eau la membrane .....	39
	Références bibliographiques .....	42



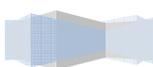
## Table de figures

Figure 1.1 Expériences de William Grove : (a) Electrolyse de l'eau, (b) pile à combustible...	2
Figure 1.2 Principe d'une pile à combustible de type PEM .....	4
Figure 1.3 Photographie de la pile à combustible de type PEMFC .....	9
Figure 1.4 Bus Mercedes Citaro fonctionnant avec une PEMFC .....	10
Figure 1.5 Système de pile à combustible PEM intégré dans un ordinateur portable .....	10
Figure 1.6 Principe de fonctionnement d'une PEMFC .....	11
Figure 1.7 Structure de la membrane Nafion .....	12
Figure 1.8 Structure des électrodes (à gauche) et point triple (à droite). .....	13
Figure 1.9 Configuration en serpent des canaux d'alimentation d'une PEMFC .....	14
Figure 2.1 Assemblages Membrane Electrode.....	17
Figure 2.2 Isothermes de sorption de la membrane Nafion .....	22
Figure 2.3 Conductivité protonique en fonction de la teneur en eau .....	23
Figure 2.4 Variation de coefficient électro-osmotique en fonction de la teneur en eau .....	24
Figure 2.5 Variation de coefficient de l'eau en fonction de la teneur en eau ( $\lambda$ ) .....	24
Figure 2.6 Schéma synoptique de l'assemblage des modèles du transport dans la membrane et dans les diffuseurs. ....	28
Figure 2.7 Variation des flux d'eau en fonction de la densité de courant .....	29
Figure 2.8 Schéma synoptique de la variation des flux d'eau en fonction de la densité de courant.....	30
Figure 2.9 Variation des flux d'eau en fonction de la densité de courant .....	31
Figure 2.11 Variation des titres molaires en eau dans les diffuseurs anodique et cathodique. ....	32
Figure 2.10 Variation des titres molaires en eau dans les diffuseurs anodique et cathodique. ....	32
Figure 2.12 Variation de l'humidification de la membrane en fonction des conditions de fonctionnement .....	33

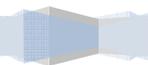


## Notations

Symbole	Unité	Description
$a$	(-)	Activité de l'eau
$c$	(mol/m <sup>3</sup> )	Concentration molaire totale du mélange
$c_i$	(mol/m <sup>3</sup> )	Concentration molaire de l'espèce $i$
$D_{i,j}$	(m <sup>2</sup> /s)	Coefficient de diffusion de l'espèce $i$ dans l'espèce $j$
$D_{i,j}^{eff}$	(m <sup>2</sup> /s)	Coefficient de diffusion effectif de l'espèce $i$ dans l'espèce $j$
EW	(g/mol)	Poids équivalent de la membrane
HR	(-)	Humidité relative
$i$	(A/m <sup>2</sup> )	Densité de courant surfacique
$M$	(g/mol)	Masse molaire
$n_i$	(mol)	Nombre de moles de l'espèce $i$
$N_I$	(mol/m <sup>2</sup> .s)	Densité de flux de matière de l'espèce $i$ ,
$P$	(Pa)	Pression du système
$R$	(J/mol.K)	Constante des gaz parfaits ( $R = 8.34$ J/mol.K)
$T$	(K)	Température du système
$y_i$	(-)	Titre molaire de l'espèce $i$
$z$	(m)	Abscisse dans l'épaisseur de l'AME
$\lambda$	(-)	Teneur en eau de la membrane
$\rho_{dry}$	(g/m <sup>3</sup> )	Masse volumique de la membrane sèche
$\sigma_{H^+}$	(S/m)	Conductivité protonique de la membrane
$\xi$	(-)	Coefficient de transport électro-osmotique
$\xi_0$	(-)	Paramètre de transport électro-osmotique
$\rho$	(g/m <sup>3</sup> )	Masse volumique
$P_{sat}$	(Pa)	Pression de saturation de système
$L_m$	$\mu\text{m}$	Epaisseur de la membrane



$L_m$	$\mu\text{m}$	Epaisseur du diffuseur
F	C	Constante de faraday ( $F = 96485 \text{ C}$ )



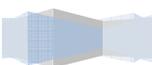
## Introduction générale

En raison de l'épuisement progressif des énergies fossiles d'une part, et de l'aggravation des problèmes environnementaux d'autre part, la pile à combustible est présentée parmi les technologies envisagées pour l'avenir en termes de conversion d'énergie. Elle permet de convertir l'énergie chimique provenant de l'hydrogène, à une énergie électrique utilisable directement, et une énergie thermique. Elle est efficace en terme de rendement et apparait comme une technologie prometteuse qui participera à la diversification des sources d'énergie et à la réduction des émissions des gaz à effet de serre [Bet08].

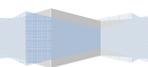
Le progrès technique dans la connaissance et la fabrication des matériaux ont relancé depuis quelques années l'intérêt de développer les piles à combustibles (PAC). Leur développement ne sera cependant assuré que dans la mesure où leur coût de production et leur durée de vie seront compétitifs par rapport aux autres moyens de production actuels d'énergies. L'utilisation des PAC reste indissociable de l'hydrogène qui, à défaut d'être disponible tel quel présente l'avantage d'être un composé chimique transportable, stockable et qui peut être produits à partir de sources renouvelables diversifiées. La fabrication massive d'hydrogène ainsi que son stockage et sa distribution représentent également des points à solutionner pour que la pile devienne un convertisseur d'énergie particulièrement intéressant dans l'optique de la construction des véhicules dits Zéro Emission Véhicule (ZEV) [An07].

Parmi les différents types de piles à combustible existantes, la pile à membrane échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), pour laquelle notre travail est dévoué, a été retenue dans le domaine des transports, portables et stationnaires [Bet08, Ch04].

Notre travail est consacré à l'étude de la gestion de l'eau dans une cellule de pile à combustible de type PEMFC. Le but est de décrire des différents mécanismes mis en jeu, afin de comprendre et de prévoir les conditions optimales de fonctionnement.



# Chapitre 1 : Généralités sur les piles à Combustible



## Généralités sur les piles à combustible

### Historique des piles à combustibles

La découverte de la pile à combustible est attribuée à William Grove, avocat anglais et chercheur amateur en électrochimie en 1839. Il aurait d'abord effectuée l'électrolyse de l'eau au moyen d'électrodes en platine poreuses et d'acide sulfurique conformément à l'expérience schématisée sur la figure 1.1a [BO05].

Sur la figure 1.1b, la source de courant de la figure 1.1a a été remplacée par un ampèremètre, l'hydrogène et l'oxygène ainsi formés ont été recueillis, également, dans les tubes à essais. Un courant a été alors observé. Dans ce cas, l'électrolyse a été inversée, tout comme le sens de circulation des électrons. L'oxygène et l'hydrogène se recombinent en produisant un courant électrique et de l'eau. C'est le principe de base des piles à combustible.

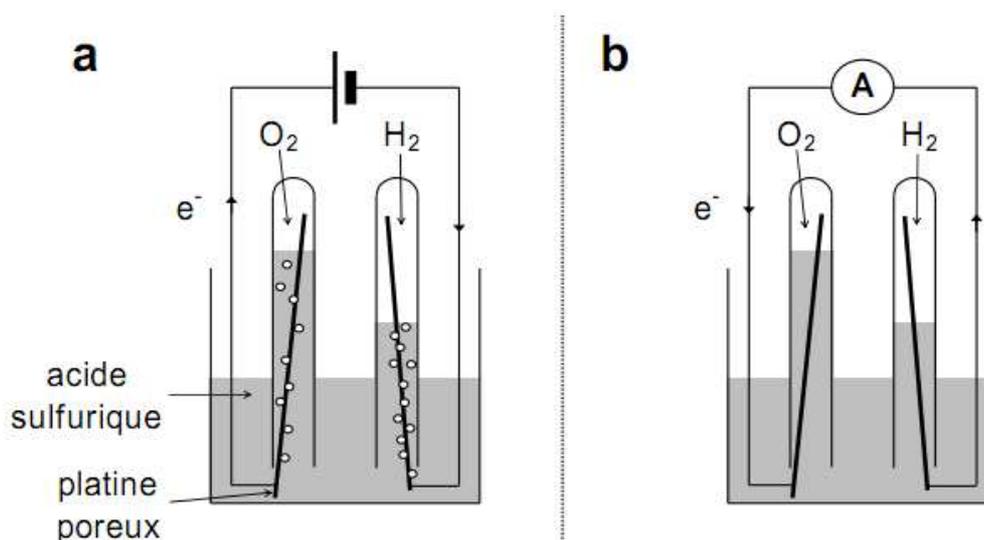
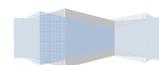


Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.** 1 Expériences de William Grove : (a) Electrolyse de l'eau, (b) pile à combustible.

Cette découverte est restée plus ou moins dans l'oubli tandis que se développaient les moteurs, les accumulateurs et les piles électriques. Ce n'est qu'au début des années 1960 que la technologie des piles à combustibles a connue de grandes avancées, notamment pour ses applications dans le domaine spatial [BO05]. Ces piles, d'une puissance de quelques Kilowatts ont servi de générateur pour les véhicules spatiaux (programme Gemini).

Au cours des années 1970, les recherches menées sont essentiellement fondamentales et visent à améliorer les différents composants de la pile : électrodes, électrolyte, plaques bipolaires de distribution...etc. DuPont® met au point la membrane Nafion qui sert d'électrolyte à une grande partie des piles de type Membrane échangeuse de protons (PEM).

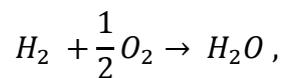


Au début des années 1980, malgré quelques réussites les piles restent coûteuses, de faible durée de vie et trop peu compactes pour trouver une application commerciale. Les recherches s'essouffent et les travaux se ralentissent dans la plupart des pays.

Au début des années 1990, les piles à combustible connaissent un regain d'intérêt en raison de :

- aggravation des problèmes environnementaux liés à l'effet d'émission des gaz à effet de serre : Les piles présentant un avantage en terme de pollution car les rejets sont beaucoup plus faibles voire nuls que dans les technologies concurrentes,
- Progrès technologiques (membranes, catalyseurs...etc.).
- Développement des premiers prototypes, par Francis T. Bacon en 1953. Ces prototypes sont servis comme des modèles pour des applications spatiales.

Revenant au fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM. Bien que son principe soit identique à la pile de William Grove, sa technologie est optimisée pour offrir les meilleures performances. La réaction globale est la combustion de l'hydrogène et ce conformément à la réaction (Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..1) ci-dessous.

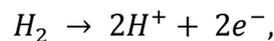


**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..1**

Nous soulignons que d'autres combustibles tels que le méthanol pourrait être utilisé pour la production d'hydrogène (reformage).

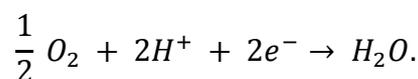
Contrairement aux machines thermiques (i.e. avec une flamme), la majeure partie de l'énergie chimique est convertie directement sous forme électrique plutôt qu'en chaleur [BO05]. Sur chacune des électrodes se déroulent l'une des demi-réactions électrochimiques suivantes :

- l'oxydation anodique de l'hydrogène :



**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..2**

- réduction cathodique de l'oxygène



**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..3**

L'ensemble est schématisé sur Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..2.

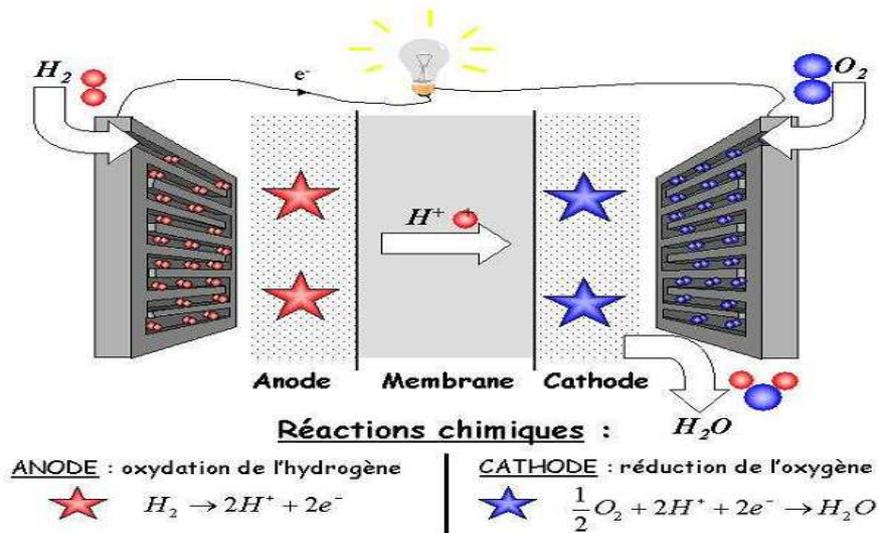


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..2 Principe d'une pile à combustible de type PEM [Ra05].

### Classification des piles à combustible

Les recherches ont mené au développement de six différentes technologies de piles à combustible classées selon la nature de l'électrolyte:

- Solide : céramiques, polymères : Nafion, Dow ou Gore, ...etc.
- Liquide : solution KOH, acide phosphorique ...etc.

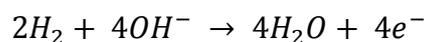
et/ou de la température de fonctionnement:

- basses températures qui englobent les technologies fonctionnant entre 60 et 220°C environ.
- hautes températures qui considèrent les piles fonctionnant entre 600 et 1000°C environ [Bet08].

### Alkaline Fuel Cell (AFC) :

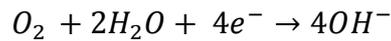
Fonctionnant à des températures variant de 60 à 80°C, sur un catalyseur en nickel, argent, platine-palladium ou platine-or, les réactions mises en jeu sont les suivantes [K096]:

- oxydation anodique de l'hydrogène :



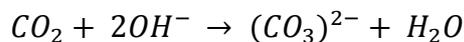
**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..4**

- réduction cathodique d'oxygène :



**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..5**

Pour ce type de pile, l'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de KOH (30 à 40%). C'est un électrolyte conducteur d'ions hydroxyde ( $OH^-$ ) et un accélérateur de la réduction de l'oxygène. Cependant l'électrolyte peut réagir avec le dioxyde de carbone contenu dans l'air pour former un composé de carbonate, ce qui réduit énormément le rendement de la pile à combustible [K096].



**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..6**

### Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

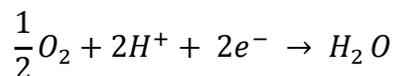
La PEMFC fonctionne à une température d'environ 80°C de façon à maintenir l'eau à l'état liquide dans la membrane [Th05]:

➤ oxydation anodique de l'hydrogène:



**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..7**

➤ réduction cathodique d'oxygène:

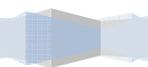


**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..8**

L'électrolyte est une membrane polymérique mince qui permet le passage des protons ( $H^+$ ) de l'anode vers la cathode. Un catalyseur à base de platine est utilisé aux électrodes. Du fait qu'il est onéreux, de nombreux centres sont à la recherche d'un catalyseur plus robuste et moins cher pour le substituer.

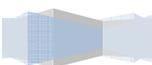
### Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)

La pile à combustible à acide phosphorique est le système le plus avancé dans le développement et la commercialisation. Elle est principalement utilisée pour des applications

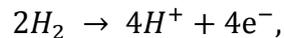


stationnaires, en tant que générateur électrique. Des centrales électriques de type PAFC, avec une puissance fournie comprise entre 5 et 20 MW, ont été installées dans différents endroits dans le monde pour fournir de l'électricité, du chauffage et de l'eau chaude à certains villages, usines ou hôpitaux [K096].

Les avantages des PAFCs sont sa facilité de fabrication, sa stabilité thermique et chimique et son rendement énergétique proche de 80%. Les réactions qui se produisent dans une PAFC sont :

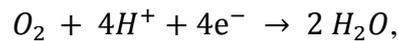


- l'oxydation d'hydrogène ( $H_2$ ) à l'anode:



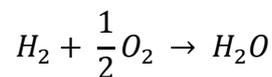
**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..9**

- la réduction d'oxygène à la cathode:



**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..10**

- la réaction globale:



**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..11**

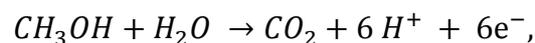
Mise à part la nature de l'électrolyte, les composants de PAFC et PEMFC sont très semblables. Autrement dit, dans le cas des PAFCs l'électrolyte est une solution d'acide phosphorique, alors qu'il s'agit d'un polymère solide dans le cas de la PEMFC.

### Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

La DMFC est une PEMFC utilisant du méthanol comme carburant. Le méthanol étant fourni directement afin d'éviter le reformage catalytique compliqué et permet un stockage plus facile que l'hydrogène [P00].

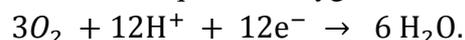
Les DMFC sont basées sur l'oxydation du méthanol sur une couche de catalyseur afin de former du dioxyde de carbone. De l'eau est consommée à l'anode et est produite à la cathode. Les protons ( $H^+$ ) sont transportés à travers la membrane échangeuse de protons vers la cathode où ils réagissent avec de l'oxygène afin de produire de l'eau. Les électrons sont transportés via un circuit externe de l'anode vers la cathode, procurant ainsi de l'énergie aux équipements externes. Les demi-réactions sont :

- l'oxydation anodique du méthanol :

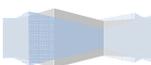


**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..12**

- la réduction cathodique de l'oxygène :

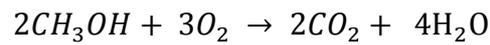


**Erreur ! Il n'y a**



**pas de texte  
répondant à ce  
style dans ce  
document..13**

➤ la réaction globale :

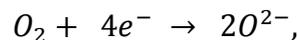


**Erreur ! Il n'y a  
pas de texte  
répondant à ce  
style dans ce  
document..14**

### Solid Oxide fuel Cell (SOFC)

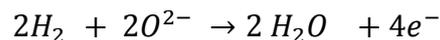
Le principe de fonctionnement d'une pile à oxyde solide (SOFC) est basé sur le mécanisme suivant : L'oxygène est dissocié à la cathode en  $O^{2-}$  puis l'anion migre à travers l'électrolyte (conducteur ionique) à haute température et va se combiner à l'anode avec l'hydrogène pour former l'eau, selon le mécanisme ci-dessous [K096] :

➤ à la cathode, la réduction de l'oxygène :



**Erreur ! Il n'y a  
pas de texte  
répondant à ce  
style dans ce  
document..15**

➤ à l'anode, l'oxydation de l'hydrogène :

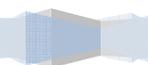


**Erreur ! Il n'y a  
pas de texte  
répondant à ce  
style dans ce  
document..16**

On notera que le cermet de zirconium et le manganite de luthane dopé au Strontium sont utilisés respectivement à l'anode et à la cathode comme catalyseur [P00].

La caractéristique principale des SOFC réside dans leur température de fonctionnement relativement élevée (600 à 1000 °C), ce qui permet l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique. En effet, cette température présente un double avantage [K096]:

- ❖ Elle permet d'abord l'utilisation directe d'hydrocarbures, sans passer par le reformage.
- ❖ Elle produit d'autre part une chaleur élevée facilement exploitable en cogénération [K096].

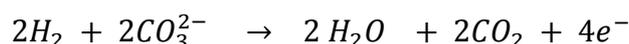


Pour ces raisons, la technologie SOFC se prête particulièrement bien à la production d'électricité décentralisée et à la cogénération (domaines couvrant des puissances allant de 1 kW à quelques dizaines de MW). Grâce à son fort rendement et sa capacité potentielle à fonctionner directement avec des hydrocarbures liquides [P00].

### Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)

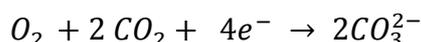
Le développement des piles à combustible à carbonates fondus a débuté dans le milieu du vingtième siècle. Les avantages et les inconvénients de ce type de pile sont sensiblement les mêmes que dans le cas des SOFC. La température élevée améliore énormément la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène et rend ainsi inutile l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs. Les réactions ayant lieu dans ce type de piles sont les suivantes [P00]:

➤ oxydation anodique de l'hydrogène en présence de nickel-chrome ou nickel-aluminium comme catalyseur :



**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..17**

➤ réduction cathodique de dioxygène en présence d'un catalyseur d'oxyde de nickel



**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..18**

Ici, du dioxyde de carbone et l'oxygène sont consommés à la cathode et l'ion carbonate ( $CO_3^{2-}$ ) passe de la cathode à l'anode. L'électrolyte est fait d'un mélange de carbonates de métaux alcalins (carbonates de lithium, de potassium et de sodium) retenus par une matrice céramique d'oxyde d'aluminium et de lithium ( $LiAlO_2$ ) [P00].

Le tableau suivant récapitule et compare les différents types de piles à combustibles.

Type de Pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de proton	Membrane polymère conductrice de proton	Acide phosphorique	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et KCO <sub>3</sub> fondu dans une matrice liAlO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> et Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ions dans l'électrolyte	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>

Niveau de Temperature	60 - 80°C	60 - 100°C	60 - 100°C	180 – 220°C	600-660°C	700 - 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)
Oxydants	$O_2$ (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'applications	Spacial	Automobiles, Portable, Cogénération Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération Production Centralisée D'électricité, Maritime	Cogénération Production Centralisée D'électricité, Maritime Automobile

Tableau **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..1** Comparaison des différents types de piles à combustible [Ra05]

Le Tableau **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..1** ci-dessus, rassemble les principales caractéristiques de chaque assemblage à savoir : nature de l'électrolyte, réactifs consommés et température de fonctionnement. Les différents électrolytes utilisés nécessitent des architectures et des températures de fonctionnement variés. Les mêmes réactifs sont utilisés pour ces différentes applications : de L'hydrogène (pur ou réformé) et de l'oxygène pur (ou de l'air), à l'exception des piles DMF qui utilisent la combustion directe du méthanol [Bet08].

#### **Domaine d'applications des piles à combustibles :**

Du fait de leur grande flexibilité en géométrie et en volume, les applications des piles à combustibles sont nombreuses. On retient généralement les applications stationnaires, transport et portables.

#### **Application stationnaire :**

Compte tenu de la tendance à la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur commence à intéresser de nombreux industriels. Les applications stationnaires sont les plus diversifiées pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le large spectre de puissance du kW à plusieurs MW offre une grande diversité des applications envisageables, allant de l'approvisionnement en électricité à la cogénération en passant par la génération de vapeur ou de froid [CGO].

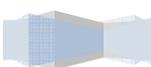




Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..3** Photographie de la pile à combustible de type PEMFC (Limoges, projet EPACOP)

Le projet EPACOP, débuté en 2003 pour une durée de deux ans, est un exemple d'une telle application visant à tester en conditions réelles l'utilisation de cinq piles à combustibles dans quatre villes (Dunkerque, Nancy, Limoges et Sofia-Antipolis). D'une puissance de 5 kW en électricité et 7 kW en chaleur, elles alimentent des bâtiments administratifs (Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..3**) [JB07].

### Application transport

Le transport est un des secteurs les plus consommateurs en ressources énergétiques et la quasi-totalité de l'énergie est fournie par des hydrocarbures. Dans un souci environnemental et considérant la raréfaction des énergies fossiles, de nouvelles sources doivent être imaginées. C'est dans cette application que les PEMFC trouvent un regain d'intérêt, grâce à leur faible température de fonctionnement et leur "simplicité" de mise en oeuvre. Cependant, un des problèmes majeurs des PEMFC reste l'approvisionnement en hydrogène. Pour le moment, il est surtout stocké soit sous forme gazeuse (haute pression: de 300 à 700 bars) ou liquide [JB07].





Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..4 Bus Mercedes Citaro fonctionnant avec une PEMFC

### 1.3.3. Application portable

Le marché des appareils électroniques portatifs (téléphones, ordinateurs, caméscopes, agendas électroniques...etc.) en constante croissance peut également être conquis par les piles à combustibles. Ces appareils, d'une gamme de puissance comprise entre 0.1 et 10 W, souffrent actuellement de leur faible autonomie [Ra05]. En revanche, avec une pile à combustible, l'autonomie ne dépend que de la taille du réservoir de carburant (hydrogène ou méthanol). La grande modularité des piles permet de créer des piles de petites puissances ne comportant que quelques cellules de faibles surfaces. Toutefois, la miniaturisation du système pour obtenir des puissances inférieures, semble avoir ses limites. La création de micro piles passe par la miniaturisation de l'ensemble des composants (pile, pompe, convertisseur de courant...etc. [MM02]

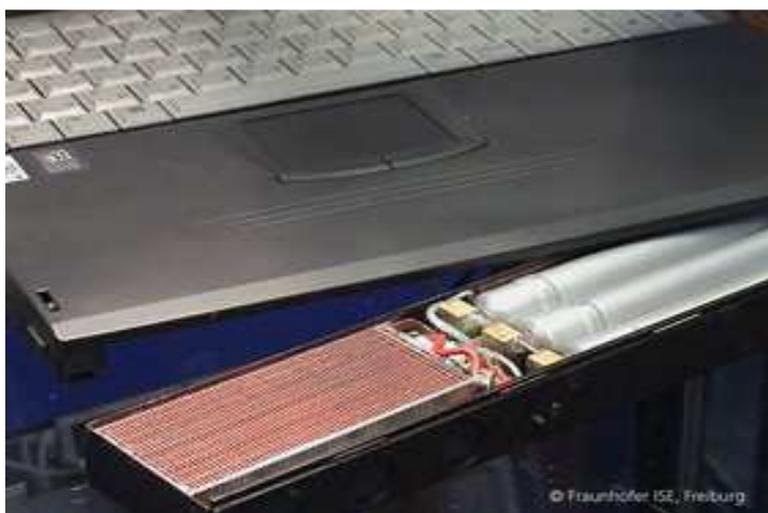
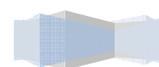


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..5 Système de pile à combustible de type PEM intégré dans un ordinateur portable [FC].



### Éléments du cœur de pile

Une cellule élémentaire classique de pile à combustible à membrane échangeuse d'ions est représentée sur la Figure 1.6. Elle se compose d'un électrolyte sur lequel sont déposées les deux électrodes (anode et cathode). Afin d'assurer la conduction électrique et la bonne répartition des réactifs, des couches de diffusion sont ajoutées. Enfin, les plaques bipolaires permettent la bonne tenue mécanique, la répartition des gaz, le contact électrique avec les cellules adjacentes et l'évacuation de l'eau produite. Chacun de ces éléments a des fonctions précises et doit répondre à de nombreuses contraintes de nature mécanique, chimique et électrique [JB07].

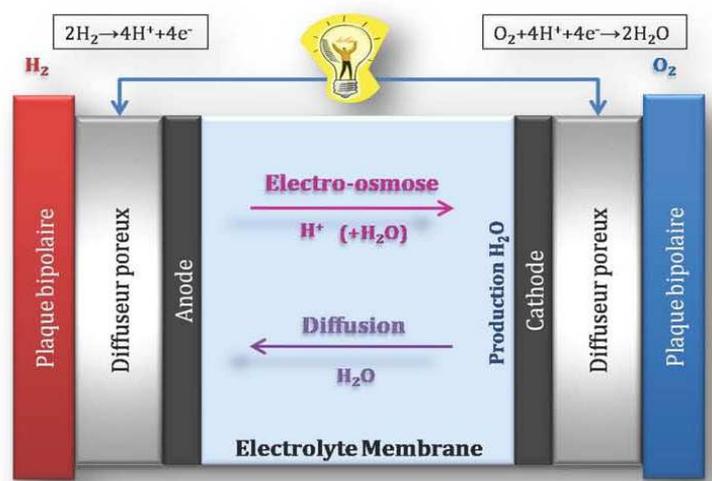


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..6 Principe de fonctionnement d'une PEMFC [JB07].

De

nombreuses équipes de recherche travaillent actuellement sur l'amélioration et l'optimisation de l'ensemble de ces composants. Les principaux objectifs sont d'augmenter la température de fonctionnement d'une PEMFC, d'améliorer son rendement énergétique, de prolonger sa durée de vie mais aussi, et surtout, de diminuer son coût de fabrication.

### Électrolyte : la membrane

L'électrolyte, ou membrane, constitue un des éléments principaux de la pile PEMFC. Son rôle est multiple et les performances de la pile dépendent fortement de ses caractéristiques mécaniques, électriques et chimiques. Elle assure notamment la séparation des deux compartiments anodique et cathodique.

La structure de la membrane Nafion, principal type de membrane commercialisée par DuPont de Nemours, est donnée sur (la Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..7). Cet électrolyte est un polymère présentant des groupements acides sulfonates  $SO_3^-$  (sites actif) qui permettent le transfert des protons de l'anode à la cathode [Ker01]. La quantité de groupements ioniques dans les membranes est généralement traduite en terme de poids équivalent (EW) de polymère. Le paramètre EW est défini comme le poids

de la membrane par mole de sites actifs. Il correspond à l'inverse de la capacité d'échange ionique (IEC), représentant la quantité de groupements ioniques introduite par gramme de polymère. Les membranes sulfonées doivent présenter un poids équivalent compris entre 1100 et 1350 g/mol, soit entre  $0.714 \times 10^{-3}$  et  $0.909 \times 10^{-3}$  mol/g, pour les applications envisagées [YY85].

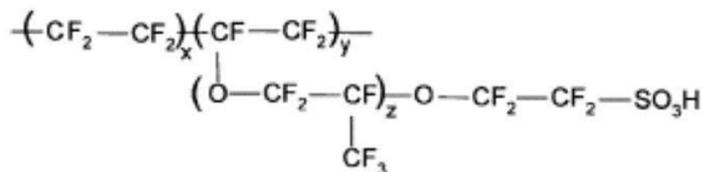


Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.**7 Structure de la membrane Nafion

Les ions négatifs ( $\text{SO}_3^-$ ) sont liés à la structure même de la membrane, contrairement aux ions hydrogènes qui vont transporter la charge positive de l'anode à la cathode. Ce mouvement, associé au transfert des électrons dans le circuit extérieur, est à l'origine du courant produit. Il faut noter que la conductivité protonique de la membrane est fortement dépendante de la température de fonctionnement, de la répartition et de la concentration en groupes acides et de son état d'hydratation. Ce dernier point joue un rôle crucial car la traversée des protons est facilitée par leur solvataion dans l'eau. Une bonne humidification de la membrane est alors nécessaire pour augmenter sa conductivité protonique et par conséquent diminuer les pertes ohmiques du système. Le Nafion a l'avantage d'emprisonner des molécules d'eau grâce aux régions hydrophiles (groupements sulfonates) présentes dans un matériau hydrophobe (squelette carbone de la molécule) et dispose d'une bonne conductivité ionique. [Ra05]

Les températures de fonctionnement des membranes polymères sont limitées à 90 °C pour des raisons d'hydratation et de tenue mécanique. En effet, à des températures supérieures, l'eau n'est plus retenue dans la membrane et le transfert des protons devient fortement limitant. L'assèchement total de la membrane se traduit par l'apparition de fissures qui la rendent perméable aux gaz.

Il serait pourtant intéressant de pouvoir augmenter la température de fonctionnement de la membrane pour améliorer l'activité des catalyseurs aux électrodes et réduire le risque d'empoisonnement de l'anode au monoxyde de carbone [KPK01]. Cette augmentation de température permettrait aussi de diminuer les difficultés liées à la condensation de la vapeur d'eau dans les plaques bipolaires et les diffuseurs et à l'évacuation de l'énergie thermique.

Les épaisseurs des membranes actuelles sont comprises entre 50  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$  et les surfaces utilisées sont fonction de la puissance désirée. D'autres matériaux alternatifs pour l'électrolyte, tels que les membranes Dow ou Gore, sont disponibles mais ces polymères, plus récents, ne sont encore que peu utilisés.

## Électrodes

Les électrodes (Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..8) sont les lieux des deux demi-réactions d'oxydoréduction qui se décomposent en un grand nombre d'étapes intermédiaires. A l'anode comme à la cathode ces étapes font intervenir un catalyseur (généralement du platine) ainsi que les espèces adsorbées. De façon analogue, les électrodes doivent permettre le transfert des protons du site catalytique de la réaction d'oxydation du dihydrogène vers la membrane puis de la membrane vers le site de la réaction de réduction du dioxygène. En revanche, contrairement à l'électrolyte, elles doivent être conductrices des électrons pour assurer leur cheminement vers la cathode via le circuit externe. Les électrodes doivent donc avoir de bonnes conductivités ioniques et électriques [JB07].

Ces caractéristiques sont obtenues dans des zones de triple contact (Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..8) entre le carbone (conducteur électrique), le platine (catalyseur des réactions) et l'électrolyte (conducteur protonique). Afin d'obtenir une grande surface active de catalyseur, tout en réduisant la quantité de métal utilisée, des nanoparticules de platine de petites tailles sont réparties uniformément sur une surface importante de support conducteur électronique, généralement en carbone. L'ensemble est ensuite déposé par pressage à chaud sur l'électrolyte. L'épaisseur de l'électrode ne dépasse pas quelques dizaines de micromètres [JB07].

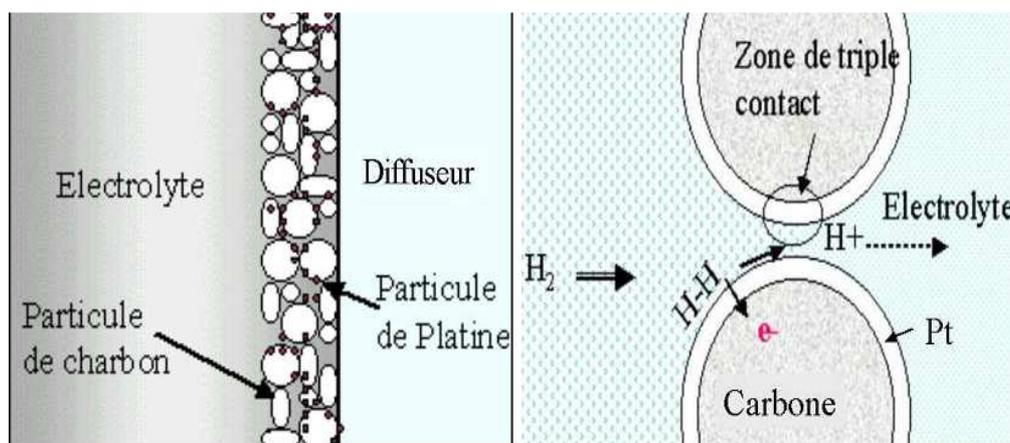


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..8 Structure des électrodes (à gauche) et point triple (à droite).

## Diffuseurs

La couche de diffuseur joue un rôle triple. Elle doit permettre la conduction électrique vers le circuit externe ainsi que la dissipation thermique au niveau des électrodes. Enfin, elle doit assurer une répartition uniforme des gaz sur l'ensemble de l'électrode. Cette couche conductrice et poreuse est classiquement en carbone. Des particules hydrophobes de

polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont ajoutées aux diffuseurs poreux, afin d'éviter l'accumulation d'eau qui restreint l'accès des réactifs aux sites catalytiques [Sh07].

L'épaisseur des diffuseurs poreux est de quelques centaines de micromètres (généralement 100 micromètres) [Sh07].

### Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires ont un rôle très important dans la pile à combustible. En effet, elles doivent collecter le courant sur l'ensemble du diffuseur, faciliter la gestion de l'eau et de la chaleur dans le cœur de pile, distribuer les gaz dans l'ensemble de la cellule (ce qui suppose que le matériau qui les constitue soit imperméable aux gaz) et enfin assurer la séparation des cellules élémentaires dans l'ensemble de la pile. En plus des contraintes mécaniques qu'elles peuvent subir, elles sont également exposées à un milieu chimique très corrosif ; faible pH, présence de gaz réducteur ( $H_2$ ) et oxydant ( $O_2$ ) [He05].

Le choix du matériau utilisé est crucial, il peut s'agir de métaux, de composés polymériques ou de graphite de haute densité. Ce dernier matériau est le plus souvent choisi pour la conception des PAC du fait de son faible poids, de sa grande résistance chimique, électrochimique et en raison de sa bonne conductivité thermique et électrique. Cependant, le coût de fabrication des plaques en graphite est élevé 20 à la fois par le prix des matériaux utilisés, mais surtout du fait de sa grande résistance mécanique qui rend difficile l'usinage des canaux de répartition des gaz. La géométrie des canaux doit pouvoir assurer une répartition la plus uniforme possible en gaz, en eau et faciliter la dissipation thermique sur l'ensemble de l'assemblage [XZY05]. La configuration des canaux la plus utilisée est un simple «serpentin» (Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..9).

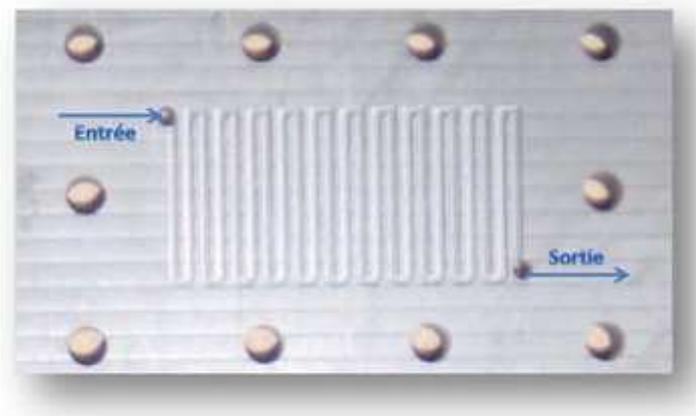
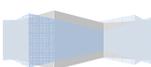


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..9 Configuration en serpentin des canaux d'alimentation d'une PEMFC



### **Périphériques externes**

Pour fonctionner dans des conditions optimales, les piles à combustible nécessitent un ensemble de périphériques externes qui permettent, notamment, la gestion des réactifs et la régulation de la température.

La qualité du combustible utilisé a une grande influence sur les performances et la longévité des PEMFC. En effet, leur fonctionnement correct nécessite un dihydrogène très pur car le platine est très sensible au monoxyde de carbone et aux composés soufrés. Si le dihydrogène n'est pas stocké (ou produit) directement selon ces critères de qualité, il faudra adjoindre un système de reformage du carburant, système très onéreux et de faible longévité.

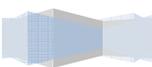
### **Conclusion**

Ce premier chapitre nous a permis de définir le fonctionnement d'un système électrochimique en fort développement : la pile à combustible PEMFC, qui semble être une solution très intéressante dans une politique énergétique soucieuse de l'environnement. Elles permettent la conversion, avec un rendement énergétique théorique très élevé, de l'énergie chimique des gaz consommés en énergie électrique sans dégagement des gaz à effet de serre.

Bien que le principe de fonctionnement de la pile à combustible soit simple, sa mise en œuvre est un véritable défi industriel et technologique. L'amélioration des matériaux utilisés, l'optimisation du fonctionnement global et la connaissance des phénomènes se déroulant dans le cœur de la pile demeurent parcellaires et nécessitent plus de recherches afin d'aboutir à la commercialisation des piles à combustible. C'est dans cette perspective que la modélisation trouve un regain d'intérêt pour contribuer à la compréhension des phénomènes mis en jeu, prévoir les conditions de fonctionnement optimales et agir en conséquence.



## Chapitre 2 : Transfert de matière



## Transfert de matière

Dans ce chapitre, le cœur de la pile est segmenté en trois domaines distincts : l'anode, la cathode et la membrane. Pour décrire les phénomènes physiques dans l'assemblage électrode membrane (AME), on utilise les équations de Stefan-Maxwell (diffusion binaire) pour la diffusion des mélanges gazeux dans les couches de diffusion et des lois phénoménologiques pour décrire le transport de l'eau dans la membrane, Permettant le contrôle de l'hydratation de la membrane et une alimentation correcte en gaz.

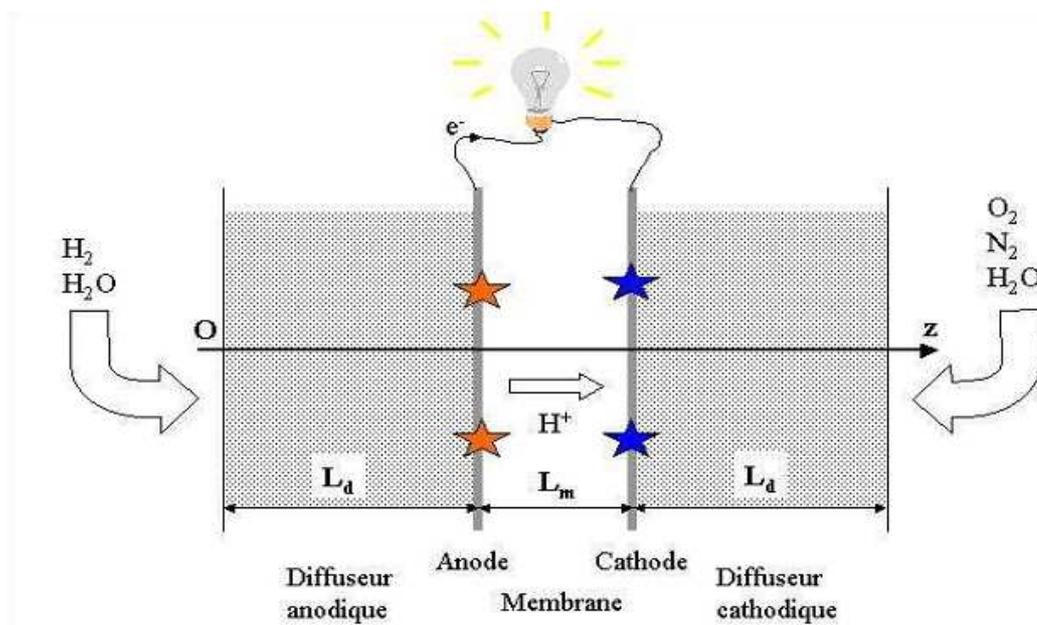


Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..10**  
Assemblages Membrane Electrode

### Transport dans les diffuseurs poreux (GDL)

Les diffuseurs ont pour rôle d'homogénéiser la distribution des gaz sur l'ensemble de la surface des électrodes. Les matériaux utilisés sont donc poreux et la taille de leurs pores est intermédiaire entre celle des pores des électrodes et la taille des canaux de distribution des gaz dans les PEMFC, les GDL utilisées sont généralement constituées de fibres de carbone partiellement recouvertes de Téflon® (Polytétrafluoroéthylène, PTFE) pour les rendre hydrophobes. Le carbone assure la conductivité électronique et thermique du matériau [Ch09].

Pour notre modèle, nous supposons qu'il n'y a pas d'eau liquide dans les diffuseurs. De cette manière, il nous reste qu'une phase gazeuse à considérer pour la diffusion.

Nous considérons qu'une pile est alimentée en hydrogène coté anodique et en air coté cathodique. Des deux cotés les gaz sont humidifiés avant leur entrée en pile afin de réduire la résistance protonique de la membrane. Il s'agit de diffusion multiconstituants (binaire à l'anode  $H_2$  et  $H_2O_{vap}$  ; et ternaire à la cathode:  $O_2$ ,  $N_2$  et  $H_2O_{vap}$ ) dans l'épaisseur du matériau poreux. [Ra05]

### Flux de matière

Dans les GDL circulent les gaz réactifs et de l'eau. Dans un premier temps, on s'intéresse au cas où l'eau présente dans les GDL est en phase vapeur. Les densités de flux des gaz sont connues et ne dépendent que de la densité de courant produite par la pile. En effet, la consommation (ou production d'eau) des réactifs est fonction du flux d'électrons traversant le circuit externe, donc de l'intensité, par le biais des réactions électrochimiques, soit :

$$N_{e^-} = \frac{i}{F}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..19**

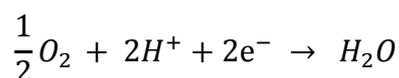
où :

- ❖ F : la constante de Faraday ;  $F = 96485$  C, est la charge d'une mole d'électrons.
- ❖ i : la densité de courant.

Nous rappelons que les demi-réactions anodique et cathodique d'une PEMFC, sont comme suit :



**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..20**



**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..21**

Les quantités de matière produites et consommées aux électrodes par unité de surface et de temps sont fonction de la densité de courant:

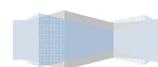
Consommation :

$$N_{H_2} = \frac{i}{2F} \quad \text{en } z = L_d$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..22**

$$N_{O_2} = \frac{i}{4F} \quad \text{en } z = L_d + L_m$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce**



Production :

$$N_{H_2O}^{prod} = \frac{i}{2F} \quad \text{en } z = L_d + L_m$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..24**

ou  $L_d$  et  $L_m$  correspondent aux épaisseurs respectives des diffuseurs et de la membrane,

L'hypothèse du régime permanent, en plus de l'absence de la consommation et/ou production des espèces le long de GDL, implique que :

$$\forall j, \forall z \quad \frac{dN_j}{dz} = 0$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..25**

Pour notre modélisation, les flux sont comptés positivement quand ils sont dirigés de l'anode vers la cathode.

❖ Densité de flux d'hydrogène à l'anode :

$$N_{H_2} = \frac{i}{2F}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..26**

❖ Densité de flux protonique dans la membrane :

$$N_{H^+} = \frac{i}{F}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..27**

❖ Densités de flux d'oxygène et d'azote à la cathode:

$$N_{O_2} = \frac{i}{4F}, \quad N_{N_2} = 0$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..28**

Le flux d'azote est nul, car il est inerte aux réactions cathodiques, et on suppose que la membrane est imperméable à ce gaz.



Aux interfaces membrane/diffuseur, on doit écrire qu'il y a une continuité du flux d'eau :

❖ à l'anode (en  $z = L_d$ )

$$N_{H_2O}^m = N_{H_2O}^a$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..29**

❖ à la cathode (en  $z = L_d + L_m$ )

$$N_{H_2O}^c = N_{H_2O}^m + N_{H_2O}^{prod}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..30**

**NB :**

Toutes les densités de flux de matière sont connues, en fonction de la densité de courant, sauf la densité de flux d'eau dans la membrane. Ce flux d'eau est principalement imposé par les mécanismes de transport dans la membrane qu'on va décrire par la suite.

### Diffusion des espèces:

Classiquement, la diffusion moléculaire d'une espèce est décrite par la loi de Fick. Dans le cas d'un mélange de deux espèces (mélange binaire), Krishna et Wesselingh montrent les limites d'utilisation de la loi de Fick et justifient l'existence des lois de Maxwell-Stefan. Plus généralement, ces dernières sont établies pour un mélange binaire peuvent être étendues à des mélanges multi-espèces. Pour cela la majorité des auteurs utilise le modèle de Stefan-Maxwell permettant d'exprimer les variations des fractions molaires des constituants gazeux en fonction de leurs densités de flux molaires  $N_i$  ( $i=H_2, H_2O, O_2, N_2$ ). Ainsi, la relation de Stefan-Maxwell pour un transfert monodimensionnel est [Ch09] :

$$\frac{dy_i}{dz} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{cD_{ij}^{eff}} (y_i N_j - y_j N_i)$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..31**

où

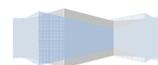
- ❖  $c$  : est la concentration molaire totale de mélange.
- ❖  $D_{ij}^{eff}$  : est le coefficient de diffusion effectif en milieu poreux de l'espèce  $i$  dans l'espèce  $j$ .

La description d'un mélange binaire à l'anode et ternaire à la cathode demande la résolution d'un système de deux (à l'anode) ou trois (à la cathode) équations différentielles couplées.

Dans les deux cas, ce système se simplifie si on suppose que le système est isobare. Les fractions molaires des constituants vérifient en tout point  $z$  :

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce**



**A l'anode :**

Dans le diffuseur anodique, le mélange gazeux est binaire : les espèces mises en jeu sont l'hydrogène et la vapeur d'eau. Le système d'équations à résoudre est le suivant:

$$y_{H_2} + y_{H_2O}^a = 1$$

$$\frac{dy_{H_2}}{dz} = \frac{1}{cD_{H_2,H_2O}^{eff}} [y_{H_2}(N_{H_2O}^a + N_{H_2}) - N_{H_2}]$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..33**

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..34**

Les fractions de l'hydrogène et d'eau à l'entrée de diffuseur anodique se déduisent, en utilisant les conditions aux limites.

$$y_{H_2O}^{ae} = HR_a \frac{P_{sat}}{P}$$

$$y_{H_2}^e = 1 - HR_a \frac{P_{sat}}{P}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..35**

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..36**

Où

❖  $HR_a$  est l'humidité relative de mélange gazeux

**A la cathode :**

A la cathode, le mélange oxygène, azote et vapeur d'eau mène au système d'équations suivant :

$$y_{O_2} + y_{N_2} + y_{H_2O}^c = 1$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..37**

$$\frac{dy_{N_2}}{dz} = \frac{1}{c} \left( \frac{N_{O_2}}{D_{O_2,N_2}^{eff}} + \frac{N_{H_2O}^c}{D_{H_2O,N_2}^{eff}} \right) y_{N_2}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..38**

$$\frac{dy_{O_2}}{dz} = \frac{1}{c} \left[ \left( \frac{N_{O_2} + N_{H_2O}^c}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} \right) y_{O_2} + \left( \frac{1}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} + \frac{1}{D_{O_2, N_2}^{eff}} \right) N_{O_2} y_{N_2} - \frac{N_{O_2}}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} \right]$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondeant à ce style dans ce document..39**

avec les conditions aux limites à l'entrée de diffuseur cathodique :

$$y_{H_2O}^{ce} = HR_c \frac{Psat}{P}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondeant à ce style dans ce document..40**

$$y_{O_2}^e = 0.21 \left( 1 - HR_c \frac{Psat}{P} \right)$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondeant à ce style dans ce document..41**

$$y_{N_2}^e = 0.79 \left( 1 - HR_c \frac{Psat}{P} \right)$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondeant à ce style dans ce document..42**

### Transport de l'eau dans la membrane

Le transport de l'eau est principalement imposé par les mécanismes de transport dans la membrane. En effet, les effets résistifs au transport des espèces en pile sont bien plus importants dans l'électrolyte (diffusion d'une phase liquide) que dans les diffuseurs (phases gazeuses, assurant une meilleure diffusion). Pour s'en assurer, on peut dans un premier temps calculer les résistances à la diffusion dans chaque milieu en négligeant les effets convectifs. Pour la diffusion de l'eau dans les diffuseurs, nous avons choisi le plus faible des coefficients de diffusion effectifs utilisés pour notre modélisation ( $D_{H_2O, O_2}^{diff}$ ). Les résistances au transfert diffusif dans les diffuseurs et dans la membrane ont alors pour valeurs (pour  $L_d = 230 \mu m$  et  $l_m = 175 \mu m$ ) [Ra05]

$$D_{H_2O}^{diff} \approx 3 \cdot 10^{-5} \left( \frac{m^2}{s} \right) \quad R^{diff} = \frac{L_d}{D_{H_2O}^{diff}} \approx 7,7 \text{ (s/m)}$$

$$D_{H_2O}^{memb} \approx 3 \cdot 10^{-9} \left( \frac{m^2}{s} \right) \quad R^{memb} = \frac{l_m}{D_{H_2O}^{memb}} \approx 6 \cdot 10^4 \text{ (s/m)}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondeant à ce style dans ce document..43**

D'après ces résultats, on déduit que le transport de l'eau dans la membrane sera plus limitant que celui dans les diffuseurs. Donc les phénomènes de transport dans la membrane méritent notre attention.

### Caractéristiques de la membrane

#### La teneur en eau

La teneur en eau est définie comme le rapport entre le nombre des molécules d'eau et le nombre de site sulfoniques ( $SO_3^-$ ) disponible dans la membrane [Ng10] :

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

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..44**

La teneur en eau peut également être définie en fonction de la masse équivalente EW, la masse volumique de la membrane sèche et la concentration en eau dans la membrane  $C_{H_2O}$  comme suit :

$$\lambda = \frac{EW}{\rho_{dry}} C_{H_2O}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..45**

En pratique la valeur de  $\lambda$  varie entre 2 et 22 environ.

#### Structure et gonflement

L'accumulation d'eau dans les pores de la membrane contrainte mécaniquement, est responsable de son gonflement. Les déformations de la membrane sont alors liées à sa teneur en eau ( $\lambda$ ). Weber et Newmann ont détaillés le comportement dynamique de Nafion [WN03]. Ces effets de gonflement ne sont pas pris en compte dans notre modélisation.

#### Isotherme de sorption

L'eau vapeur dans les diffuseurs subit une condensation aux interfaces membrane/diffuseurs et de ce fait elle s'adsorbe sur la membrane. Aux extrémités, la teneur en eau est décrite par des courbes de sorption présentées sur la Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..11** [Ch09] :

$$\lambda_{30^\circ C} = 0,043 + 17,81a^1 - 39,85a^2 + 36a^3$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..46**

$$\lambda_{80^\circ C} = 0,3 + 10,8a^1 - 16a^2 + 14,1a^3$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..47**

où l'activité  $a$  est calculée à partir du titre molaire de l'eau et de la pression de saturation  $P_{\text{sat}}$ :

$$a = y_{\text{H}_2\text{O}}^{a,c} \frac{P}{P_{\text{sat}}(T)}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..48**

$P_{\text{sat}}$  est fonction de la température selon la corrélation suivante :

$$\frac{P_{\text{sat}}}{P} = \exp \left( 13,669 - \frac{5096,23}{T_{\text{moy}}} \right)$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..49**

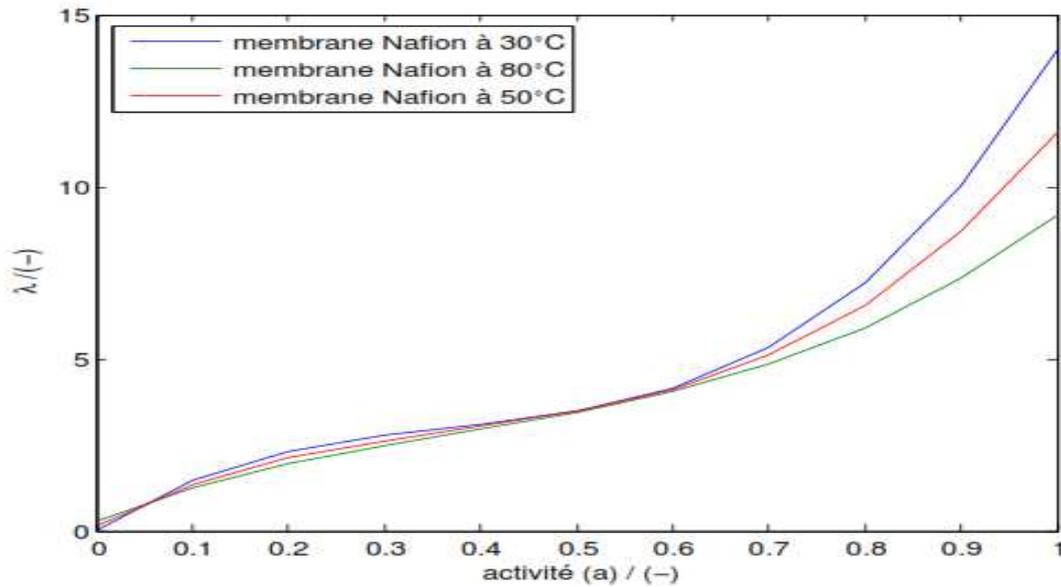


Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..11** Isothermes de sorption de la membrane Nafion

### Conductivité protonique

La conductivité protonique est un paramètre déterminant de la membrane. Il a été montré dans la littérature que la conductivité protonique de la membrane Nafion est fortement dépendante de la température, mais surtout de son état d'hydratation. Les corrélations expérimentales généralement admises sont :

❖ Relation de Springer et col [SZG91].

$$\sigma = (0,005139 \lambda - 0,00326) \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..50**

❖ Relation de Neubrand et al [WN1999].

$$\sigma = (0,0014 \lambda^3 + 0,0298 \lambda^2 + 0,02658 \lambda) * \exp \left[ (2640. \exp(-0,6 \lambda) + 1183). \left( \frac{1}{353} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..51**

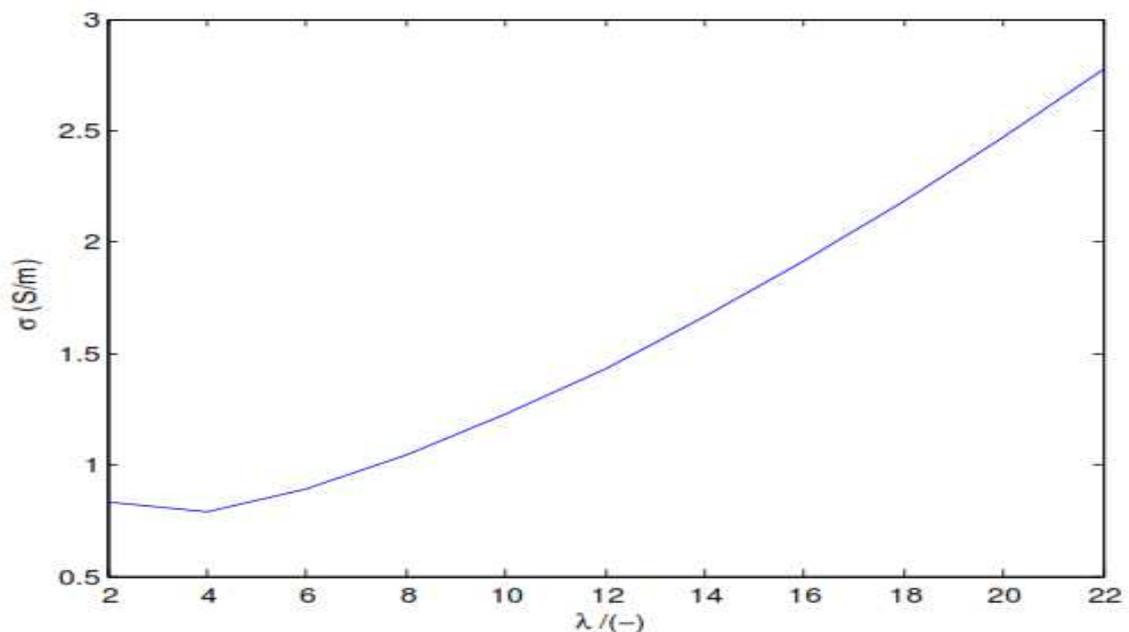


Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..12** Conductivité protonique en fonction de la teneur en eau [SZG91]

A la lumière de la courbe ci-dessus, on constate qu'à température constante, la conductivité ionique de la membrane est une fonction croissante de la teneur en eau ce qui facilite le transport de protons de l'anode vers la cathode.

### Coefficient électro-osmotique

Le coefficient électro-osmotique (Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..13**) caractérise le transport par convection (transport des molécules d'eau par de protons). Il tient compte de nombre de molécules d'eau mise en jeu dans la solvation de protons. Il est issu d'une mesure de 2,5 molécules d'eau pour une membrane parfaitement hydratée ( $\lambda = 22$ ), c'est-à-dire [Ng10]:

$$\xi = \frac{2,5}{22} \lambda$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..52**

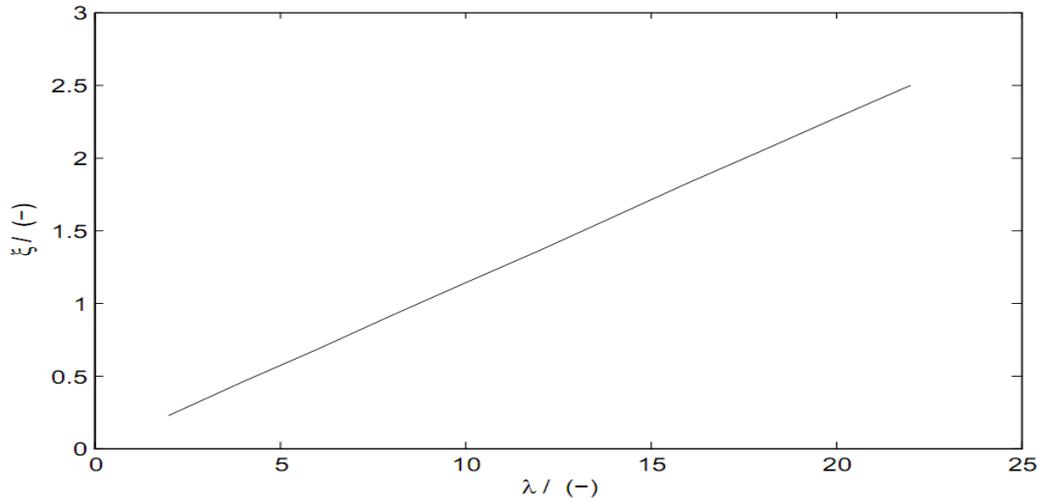


Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..13** Variation de coefficient électro-osmotique ( $\xi$ ) en fonction de la teneur en eau ( $\lambda$ )

### Coefficient de diffusion d'eau dans la membrane

Le coefficient de diffusion d'eau dans la membrane  $D_{H_2O}^m$  dépend fortement de la teneur en eau  $\lambda$  et de sa température de fonctionnement ( $T$ ). Voici quelques relations proposés dans la littérature:

❖ Fuller et Newmann [FN93].

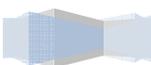
$$D_{H_2O}^m = 3,5 \cdot 10^{-6} \frac{\lambda}{14} \exp\left(-\frac{2436}{T}\right)$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..53**

❖ Neubrand *et al* [Ca1990].

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

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..54**



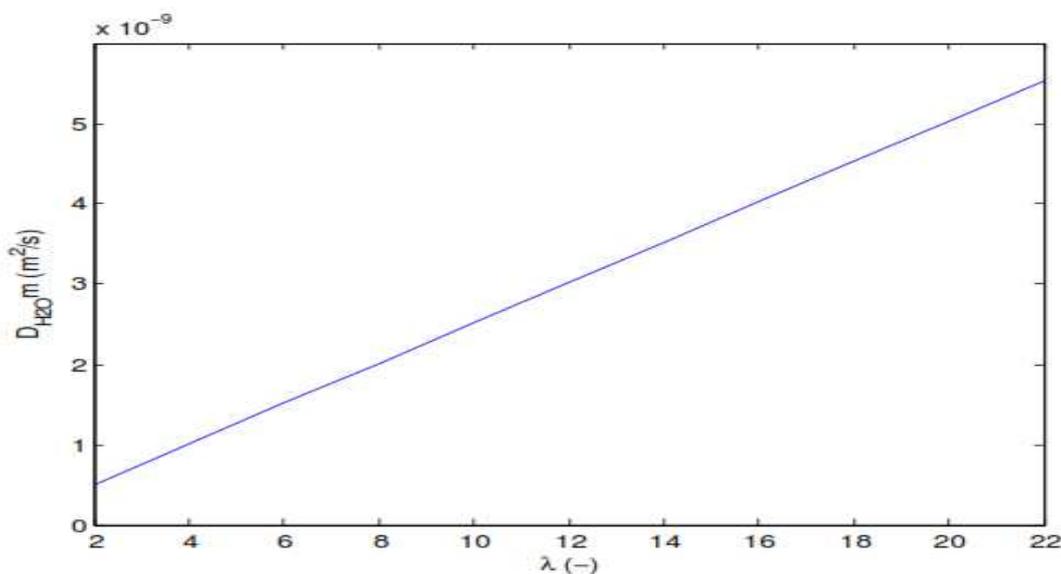


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..14 Variation de coefficient de l'eau en fonction de la teneur en eau ( $\lambda$ ) [FN93].

Le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane augmente linéairement en fonction de la teneur en eau. On peut signaler que, une valeur suffisamment grande de ce paramètre permet d'assurer une bonne hydratation de la membrane.

Toutefois, les valeurs du coefficient de diffusion sont beaucoup plus faibles par rapport aux coefficients électro-osmotiques (Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..13). Par conséquent, le flux membranaire est imposé par le flux électro-osmotique pour des densités de courant importantes.

**Modèle de transport et solutions analytiques**

L'ensemble des données utilisées pour notre modélisation unidimensionnelle, isobare et isotherme, en régime permanent des transferts de masse dans l'AME est répertorié dans le tableau ci-dessous. L'eau est sous forme liquide dans la membrane et vapeur dans les diffuseurs [Ra05].

Paramètre	Unité	Valeur
Température (T)	K	353 K (80°C)
Pression (P)	Pa	1,013 10 <sup>5</sup>
Porosité des diffuseurs ( $\epsilon$ )	(-)	0,8
Coefficient de diffusion binaire effectif de H <sub>2</sub> dans H <sub>2</sub> O ( $D_{H_2, H_2O}^{eff}$ )	(m <sup>2</sup> /s)	1,61 10 <sup>-4</sup>
Coefficient de diffusion binaire effectif d'O <sub>2</sub> dans H <sub>2</sub> O ( $D_{O_2, H_2O}^{eff}$ )	(m <sup>2</sup> /s)	3,16 10 <sup>-5</sup>
Coefficient de diffusion binaire effectif de N <sub>2</sub> dans H <sub>2</sub> O ( $D_{N_2, H_2O}^{eff}$ )	(m <sup>2</sup> /s)	3,31 10 <sup>-5</sup>
Coefficient de diffusion binaire effectif d'O <sub>2</sub> dans N <sub>2</sub> ( $D_{O_2, N_2}^{eff}$ )	(m <sup>2</sup> /s)	2,38 10 <sup>-5</sup>
Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane ( $D_{H_2O}^m$ )	(m <sup>2</sup> /s)	3 10 <sup>-10</sup>
Poids équivalent (EW)	(gr/mol)	1100
Masse volumique de la membrane sèche ( $\rho_{dry}$ )	(kg/m <sup>3</sup> )	2020

Coefficient de transport électro-osmotique ( $\xi_0$ )	(-)	2 ,5/22
--	-----	---------

Tableau **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..2**: Valeurs des paramètres utilisés pour notre modélisation.

### Transport dans les diffuseurs

La diffusion des gaz dans les diffuseurs est représentée par les équations de Stefan-Maxwell peuvent résolues analytiquement en régime permanent :

- ❖ à l'anode l'équation (**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..33** et **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..34**) admet pour solution :

- ❖ Si  $N_{H_2} + N_{H_2O}^a \neq 0$

$$y_{H_2}(z_a) = \frac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N_{H_2O}^a} + (y_{H_2}^e - \frac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N_{H_2O}}) \exp(k_a z_a)$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..55**

ici  $k_a = \frac{N_{H_2} + N_{H_2O}}{cD_{H_2,H_2O}^{eff}}$  et  $C = \frac{P}{RT}$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..56**

- ❖ Sinon (si  $N_{H_2} + N_{H_2O}^a = 0$ )

$$y_{H_2}(z_a) = - \frac{N_{H_2}}{cD_{H_2,H_2O}^{eff}} z_a + y_{H_2}^e$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..57**

et

$$y_{H_2O}^a(z_a) = 1 - y_{H_2}(z_a)$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..58**

- ❖ à la cathode (équations : **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..37**, **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..38** et **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..39**):

$$y_{N_2}(z_c) = y_{N_2}^e \frac{\exp(k_n z_c)}{\exp(k_n L_c)}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..59**

Et

$$k_n = \frac{N_{H_2O} c}{cD_{H_2,H_2O}^{eff}} + \frac{N_{O_2}}{cD_{N_2,O_2}^{eff}}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..60**

➤ Si  $k_n - k_c \neq 0$

$$y_{O_2}(z_c) = \left[ y_{O_2}^e - \frac{N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} \frac{1}{k_c} - y_{N_2}^e \frac{N_{O_2}}{k_n - k_c} \left( \frac{1}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} - \frac{1}{cD_{O_2,N_2}^{eff}} \right) \right] \frac{\exp(k_c z_c)}{\exp(k_c L_c)} + y_{N_2}^e \frac{N_{O_2}}{k_n - k_c} \left( \frac{1}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} - \frac{1}{cD_{O_2,N_2}^{eff}} \right) \frac{\exp(k_n z_c)}{\exp(k_n L_c)} + \frac{N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} \frac{1}{k_c}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..61**

avec

$$k_c = \frac{N_{H_2O} c + N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..62**

➤ et sinon si  $(k_n - k_c = 0)$  :

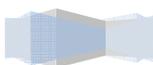
$$y_{O_2}(z_c) = \left[ y_{O_2}^e - \frac{N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} \frac{1}{k_c} \right] \frac{\exp(k_c z_c)}{\exp(k_c L_c)} + y_{N_2}^e N_{O_2} \left( \frac{1}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} - \frac{1}{cD_{O_2,N_2}^{eff}} \right) \frac{(z_c - L_c) \exp(k_c z_c)}{\exp(k_n L_c)} + \frac{N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} \frac{1}{k_c}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..63**

On en déduit le titre molaire en vapeur eau :

$$y_{H_2O}^c(z_c) = 1 - y_{O_2}(z_c) - y_{N_2}(z_c)$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..64**



### Transport dans la membrane

Pour notre étude, le transport de l'eau dans la membrane est décrit par le modèle phénoménologique qui est la combinaison de deux mouvements [SZG91]:

- ❖ Un flux diffusif de type Fick, engendré par les gradients de concentration en eau dans la membrane. Ce flux peut être indifféremment dirigé de l'anode vers la cathode ou inversement selon les conditions d'humidification de la membrane.

- ❖ Un flux électro-osmotique traduisant le cortège de molécules d'eau emporté par chaque proton lors de sa traversée de la membrane. Ce flux est toujours dirigé de l'anode vers la cathode.

L'équation qui gouverne ce transport est la suivante :

$$N_{H_2O} = \xi \frac{i}{F} - D_{H_2O}^m \frac{dC_{H_2O}}{dz},$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..65**

en développant l'équation ( Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..65), la densité de flux membranaire devient :

$$N_{H_2O} = \frac{2.5}{22} \frac{i}{F} \lambda - D_{H_2O}^m \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{d\lambda}{dz}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..66**

La détermination du flux d'eau et de la teneur en eau dans la membrane  $\lambda(z)$  dépend des conditions aux limites. Si  $\lambda_a$  et  $\lambda_c$  sont les teneurs en eau aux extrémités de la membrane, la résolution de l'équation ( Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..66) conduit au profil  $\lambda(z)$  ci-dessous:

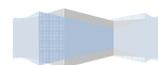
$$\frac{\lambda(z) - \lambda_a}{\lambda_c - \lambda_a} = \frac{1 - \exp(k_m z)}{1 - \exp(k_m L_m)}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..67**

avec

$$k_m = \frac{EW}{\rho_{dry} D_m} \frac{2.5}{22} \frac{i}{F}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..68**



par ailleurs, la combinaison des équations (Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..67) et (Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..66) conduit au flux membranaire suivant:

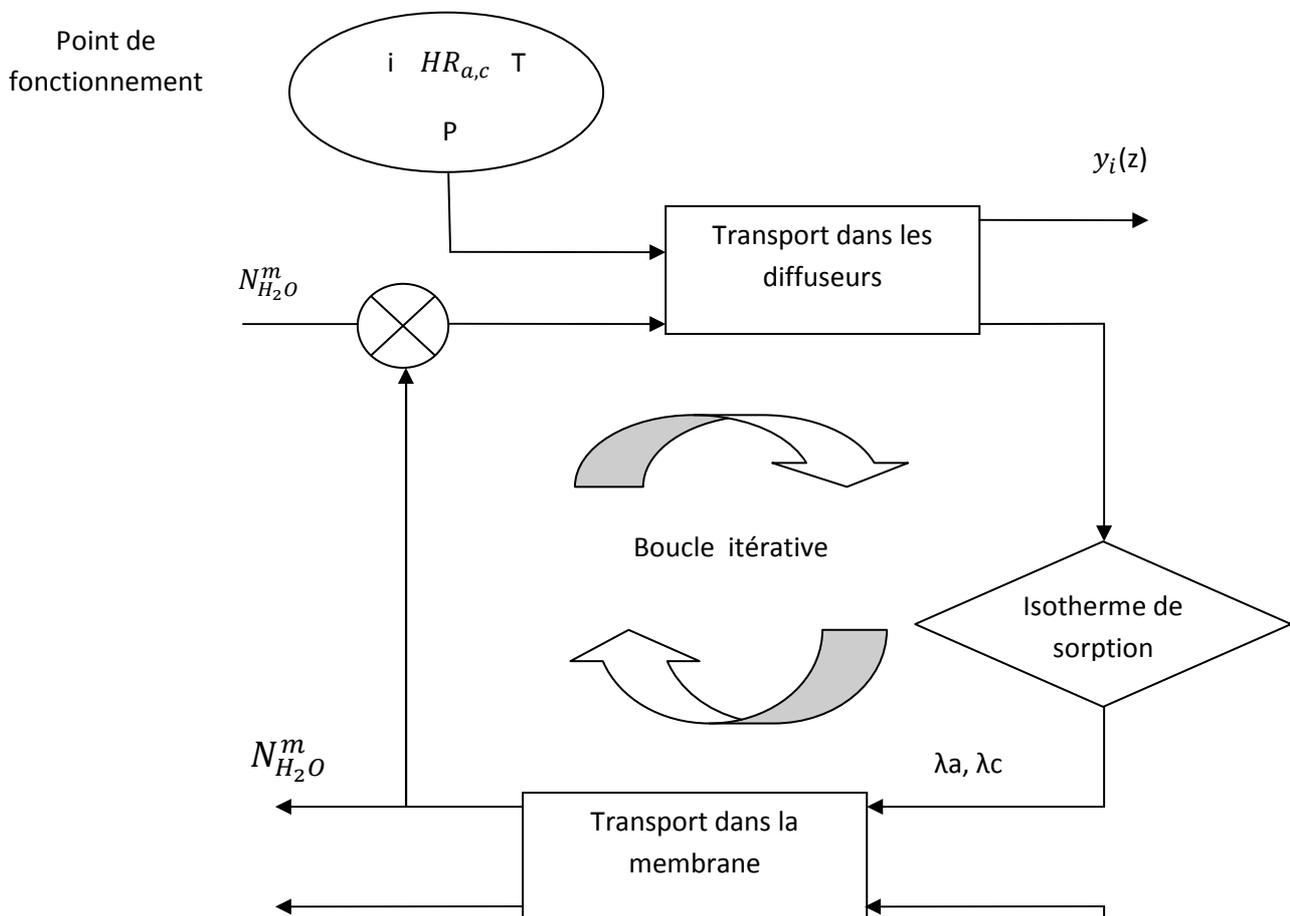
$$N_{H_2O}^m = \frac{2.5}{22} \frac{i}{F} \left[ \lambda_a + \frac{\lambda_c - \lambda_a}{1 - \exp(-k_m L_m)} \right]$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..69

### Méthodologie de résolution

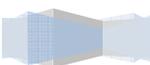
Les équations analytiques obtenues précédemment sont couplés les unes aux autres. La connaissance des densités des flux molaire des gaz conduit à la détermination des fractions molaires des différents constituants.

Tous les flux molaire des gaz sont connus sauf le flux d'eau membranaire, qui dépend des isothermes de sorption  $\lambda_a$  et  $\lambda_c$  (Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..69). Une procédure itérative est mise en place par l'amorçage d'une valeur arbitraire de la densité de flux dans la membrane  $N_{H_2O}^m$  permettant l'estimation d'une nouvelle valeur de flux d'eau membranaire. Le calcul est répété jusqu'à la convergence des flux d'eau dans le diffuseur anodique et dans la membrane. Le schéma synoptique ci-dessous permet une meilleure compréhension.



$\lambda(z)$ Point de  
fonctionnement

Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.**15 Schéma synoptique de l'assemblage des modèles du transport dans la membrane et dans les diffuseurs.



### Résultats et interprétation

Le langage Matlab a été utilisé pour résoudre numériquement les équations de transport et ce conformément au schéma itératif décrit par l'organigramme de la Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..15. Nous rappelons que les flux sont comptés positivement de l'anode vers la cathode et négativement dans le cas inverse. Le flux d'eau à la cathode est la somme des flux membranaire et de la production cathodique par réaction électrochimique (équation Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..30).

### Evolution des flux d'eau avec la densité de courant

La Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..16 présente les variations des différents flux d'eau en fonction de la densité de courant pour une humidité relative de 33 % à l'anode et 66 % à la cathode. La Figure 2.8, quant à elle, compare les flux diffusifs aux flux électro-osmotiques qui en découlent.

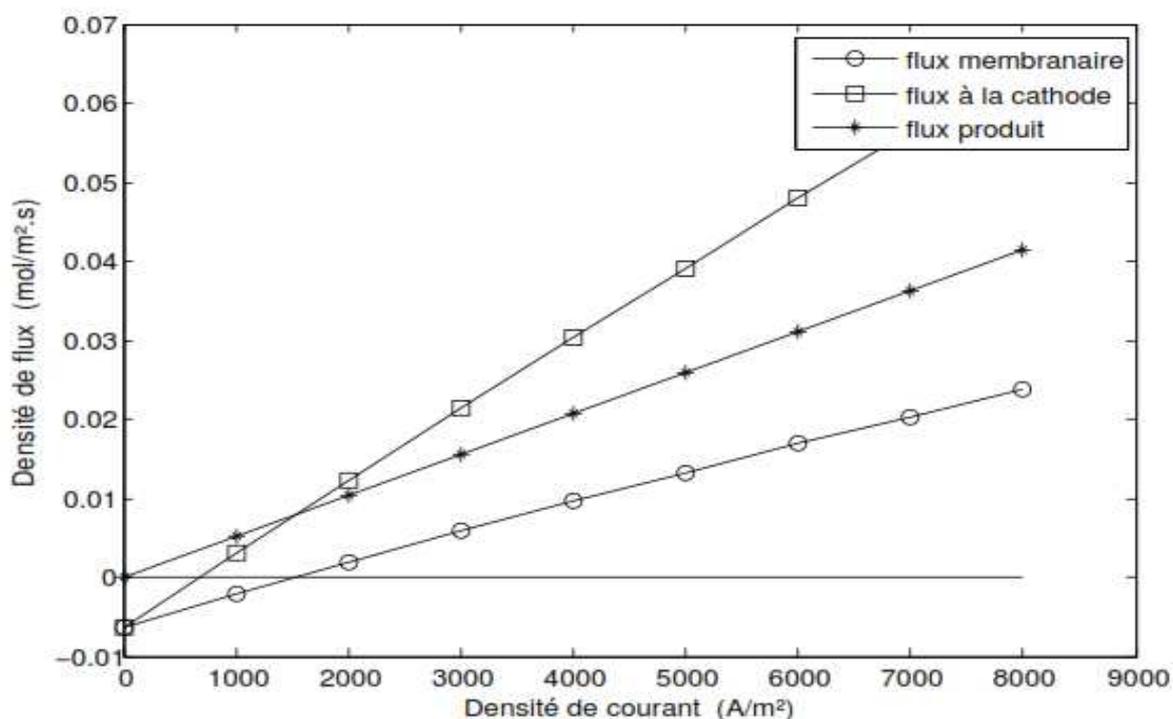
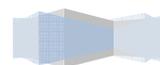


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..16 Variation des flux d'eau en fonction de la densité de courant avec HRa=33% et HRC=66%.



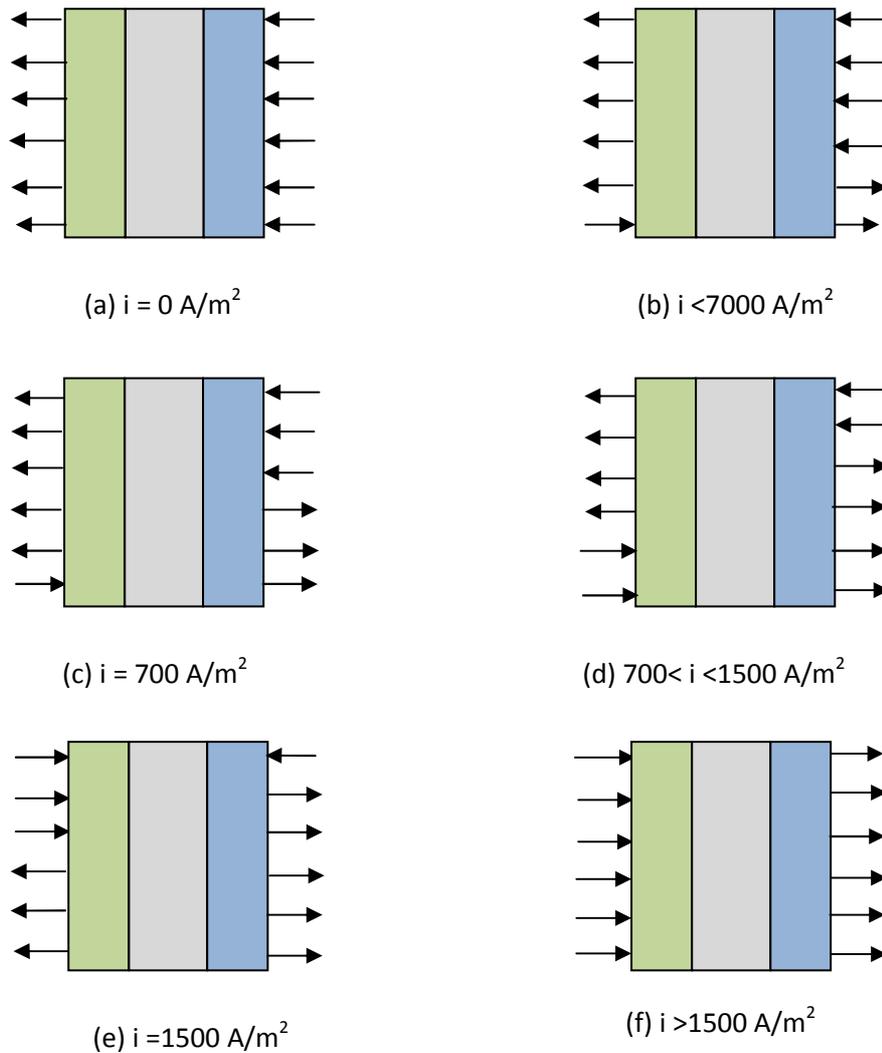
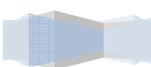


Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..17**  
Schéma synoptique de la variation des flux d'eau en fonction de la densité de courant

- (a) Pour une valeur de densité de courant nulle, il est évident que le flux électro-osmotique est nul. Pour ce cas de figure, le flux cathodique se confond avec le flux diffusif du moment que la production d'eau est nulle également. Puisque l'humidité relative à la cathode est supérieure à celle de l'anode on assiste à une diffusion moléculaire de vapeur d'eau de la cathode vers la l'anode.
- (b) Aux densités de courants inférieures à  $700 \text{ A/m}^2$ , le flux diffusif est largement supérieur à la somme des flux électro-osmotique et production. On prévoit l'évacuation d'une quantité d'eau supérieure à la quantité produite par réaction chimique. L'hydratation de la membrane est assurée par l'eau le flux diffusif, cependant il faut prévoir une bonne humidification de la cathode.
- (c) A  $i=700 \text{ A/m}^2$ , le transport de l'eau par électro-osmose commence à se manifester et vient compenser relativement les effets diffusifs. C'est l'eau produite uniquement par réaction chimique qui assure l'hydratation de la membrane lors de son passage de la cathode vers l'anode sous l'effet de la diffusion.



- (d) Pour les densités de courant entre  $700 \text{ A/m}^2$  et  $1500 \text{ A/m}^2$ , l'eau est simultanément évacuée à l'anode et à la cathode. Dans ce cas, l'hydratation de la membrane est assurée par une partie d'eau produite à la cathode. En général, on considère que ce comportement où l'eau produite est évacuée en partie à l'anode, garantit une bonne humidification de la membrane.
- (e) A  $i = 1500 \text{ A/m}^2$ , la densité de flux membranaire est nulle, c à d le flux diffusif est équilibré par le flux électro-osmotique. Dans ce cas, l'évacuation de l'eau se fait uniquement à la cathode
- (f) En fin, pour des densités de courant supérieures à  $1500 \text{ A/m}^2$  le flux électro-osmotique devient prépondérant par rapport au flux diffusif. Dans ce cas, l'hydratation de la membrane par l'eau produite à la cathode n'est plus garantit et un risque potentiel d'assèchement et de noyade s'affiche respectivement à l'anode et la cathode. On assiste, alors à des fissures éventuelles qui rendent la membrane perméable aux gaz. Ce cas de figure se présente aussi lorsque le taux d'humidité à l'anode est supérieur qu'à la cathode (voir la figure ci-dessous).

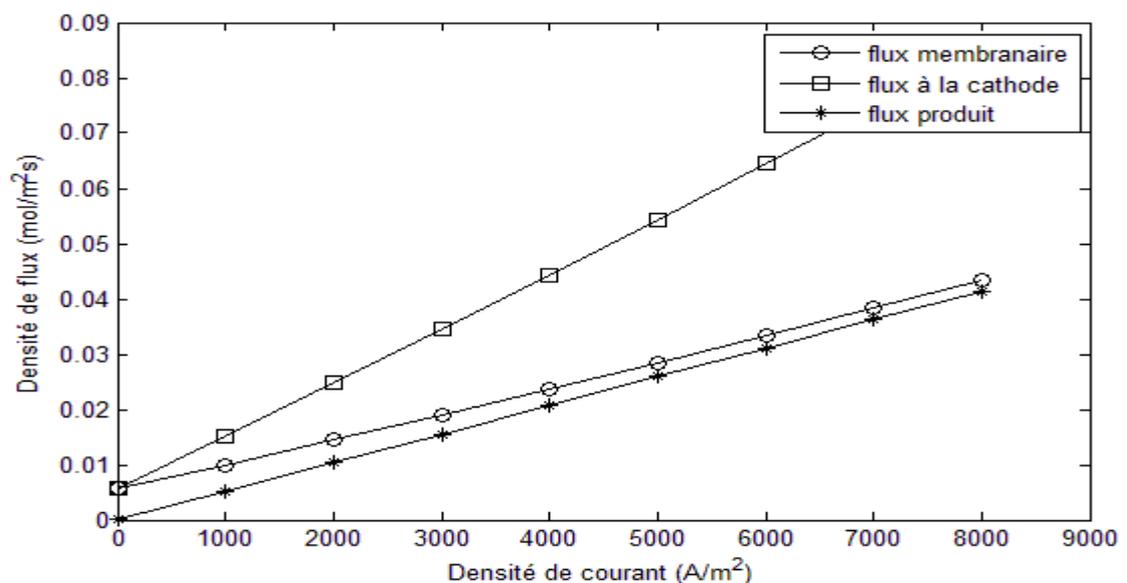
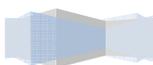


Figure **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.**18 Variation des flux d'eau en fonction de la densité de courant avec  $\text{HR}_a=66\%$  et  $\text{HR}_c=33\%$

### Transport d'eau dans les diffuseurs

L'observation des variations de concentrations dans le mélange gazeux au niveau des diffuseurs montre leur faible influence sur le transport de l'eau. Un exemple de variations du titre molaire en eau dans les diffuseurs (anodique et cathodique) est donné au-dessous pour deux cas de fonctionnement : hydrogene faiblement humidifié  $\text{HR}_a = 33 \%$  et air très humide  $\text{HR}_c = 66 \%$  ; et le cas inverse :  $\text{HR}_a = 66 \%$  et  $\text{HR}_c = 33 \%$ . Les écarts d'humidification entre flux diffusif. l'anode et la cathode sont volontairement choisis grands afin d'illustrer l'influence du flux diffusif.



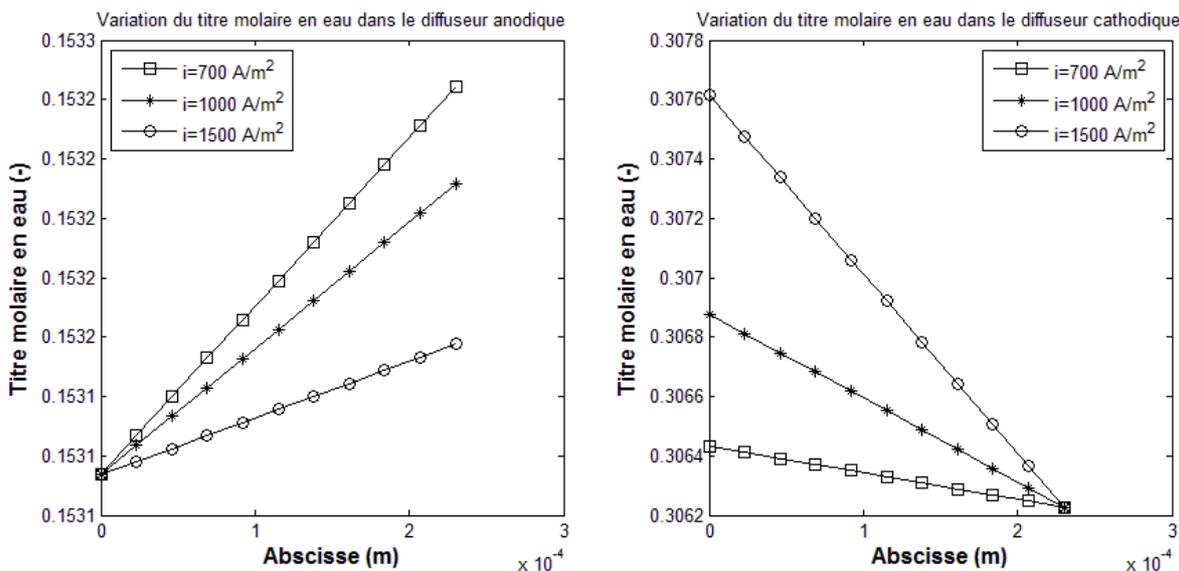


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..19 Variation des titres molaires en eau dans les diffuseurs anodique et cathodique. HRa=33% et HRC=66%

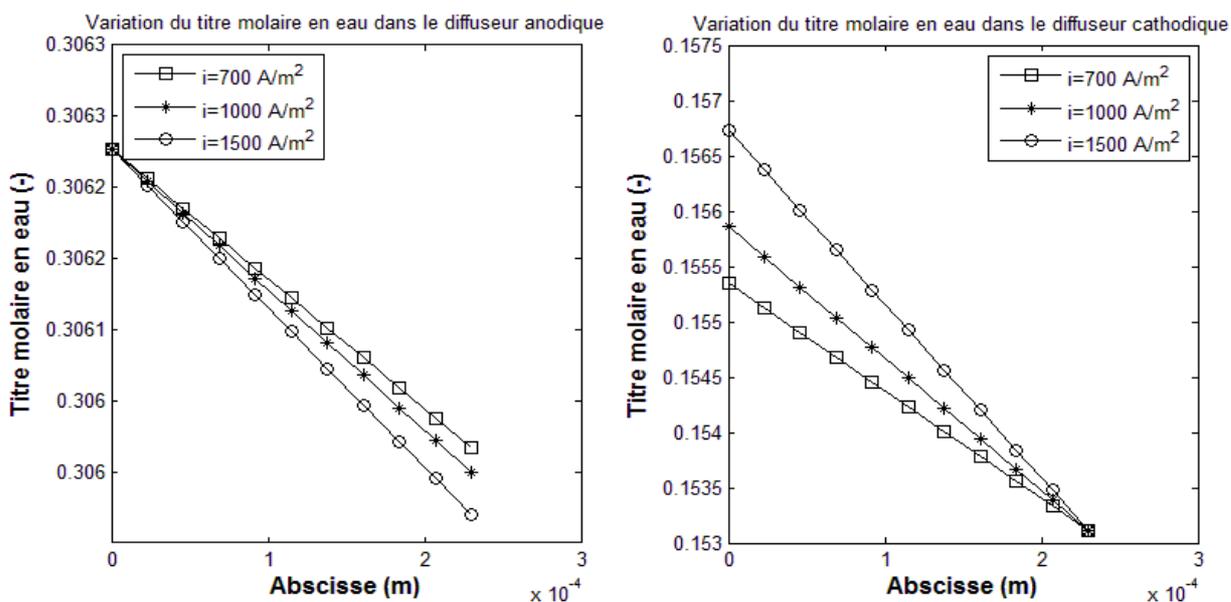
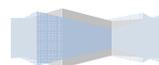


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..20 Variation des titres molaires en eau dans les diffuseurs anodique et cathodique. HRa=66% et HRC=33%

Figure 2.10 représente la variation de titre molaire en eau des les GDLs. On observe que, pour une densité de courant maintenue entre 700 et 1500, le titre molaire en eau aux interfaces membrane diffuseur est supérieur au titre molaire dans les plaques bipolaires pour les deux cotés. Cela s’explique par le fait qu’une partie de l’eau produite à la cathode est retenue dans la membrane sous l’effet de la diffusion, ce qui garante une bonne hydratation de la membrane.



Si l'humidité relative (HR) à l'anode est supérieure à celle de la cathode, comme représenté sur la Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..20, on constate que dans le côté cathodique, la teneur en eau demeure plus importante à l'interface membrane diffuseur, alors qu'au côté anodique ce n'est plus le cas. Par conséquent la présence de l'eau dans la plaque bipolaire anodique permet d'amortir les risques d'assèchement à l'interface et en même temps assure l'humidification de la membrane.

Il faut noter que la variation du titre molaire en eau dans les GDLs reste très faible ce qui confirme les observations formulées à partir du calcul préliminaire des résistances de diffusion (équations Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..43).

### Teneur en eau dans la membrane :

Comme on l'a souligné auparavant, une bonne humidification de la membrane est primordiale pour réduire la résistance au transport des protons et ainsi obtenir de bonnes performances électriques. Il est alors intéressant de prévoir la teneur en eau dans l'épaisseur de la membrane en fonction des conditions opératoires (densité de courant et humidités relatives des gaz en entrée).

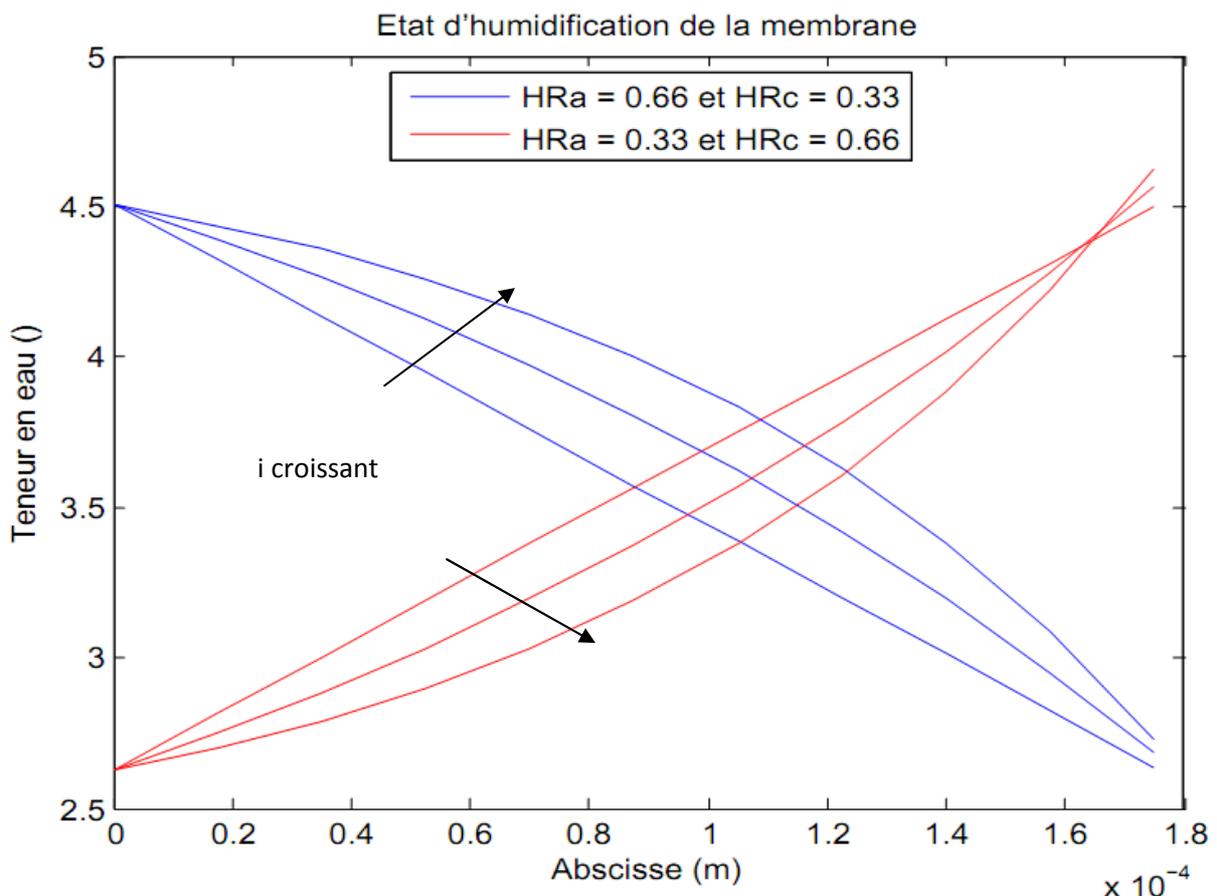


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..21 Variation de l'humidification de la membrane en fonction des conditions de fonctionnement ( $i = 1000, 3000,$  et  $5000 \text{ A/m}^2$ ).

Aux faibles densité de courant, le profil de la teneur en eau dans la membrane est quasi-linéaire du fait que le flux diffusif est assez important comparativement au flux électro-

osmotique qui demeure très faible. En revanche aux fortes densités de courant, le flux électro-osmotique vient de compenser les effets diffusif et tend à transporter l'eau par convection de l'anode vers la cathode. Les profils présentent alors une courbure.

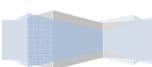
Il faut noter que la variation de la teneur en eau dans la membrane reste très importante et dépend fortement des humidités relatives et de la densité de courant.

En augmentant la densité de courant, on constate que la teneur en eau moyenne de la membrane augmente si l'humidité anodique est la plus importante. Par conséquent, la conductivité protonique est meilleure. On peut conclure que, le cas plus propice pour le fonctionnement de la pile, est le cas où l'anode est plus humidifiée, tout en vérifiant que l'évacuation de l'eau à la cathode est possible sous peine de noyer l'électrode.

## Conclusion

Le modèle utilisé nous a permis d'évaluer le flux de matière dans une cellule de pile à combustible, notamment le flux d'eau qui est un paramètre déterminant dans le fonctionnement d'une pile de type PEMFC. Nous avons pu montrer que le flux d'eau dans la membrane dépend fortement de la densité de courant.

Différentes modes d'évacuations de l'eau ont pu être observés en fonction de la densité de courant et des humidités relatives. L'eau produite en pile peut être évacuée des deux côtés à la fois ou exclusivement à l'anode ou à la cathode en fonction de l'humidité relative.



## Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans ce manuscrit, est consacré à la gestion de l'eau, en régime permanent dans une cellule de pile à combustible de type PEMFC.

La partie bibliographique nous a permis de définir le fonctionnement d'un système électrochimique en fort développement : la pile à combustible PEMFC, qui semble être une solution très intéressante dans une politique énergétique soucieuse de l'environnement. Elles permettent la conversion, avec un rendement énergétique théorique très élevé, de l'énergie chimique des gaz consommés en énergie électrique sans dégagement des gaz à effet de serre.

Par le biais du flux électro-osmotique, le flux d'eau dans la membrane est principalement dirigé de l'anode vers la cathode aux fortes densités de courant, entraînant un assèchement de la membrane côté anodique si l'hydrogène n'est pas suffisamment humidifié.

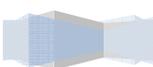
En revanche, aux faibles densités de courant, le flux diffusif assure un équilibre en eau et cela par un flux d'eau qui peut être dirigé de l'anode vers la cathode ou inversement suivant l'hydratation des gaz d'alimentation.

On a pu mettre en évidence l'avantage d'humidification des gaz en entrée de la pile, ce qui assure une bonne humidification de la membrane. Pour une humidité relative anodique faible, les densités de courant admissibles pour le fonctionnement d'une pile sont limitées. Par contre si celle-ci est suffisamment grande, on a la possibilité de travailler aux densités de courant plus importantes.

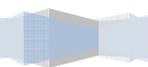
En perspective, nous souhaitons améliorer ce travail par une étude de transfert de charge et transfert thermique.

Le modèle utilisé est simple, mais peut être amélioré par cette proposition :

- ✓ L'eau dans les couches de diffusion est à l'état vapeur, 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
- ✓ Le modèle utilisé étant monodimensionnel, peut être amélioré en appliquant le modèle à plusieurs dimensions.



# Annexe



## Résolution des équations différentielles

### I. Résolution analytique des équations de Stefan-Maxwell

Les équations de Stefan-Maxwell utilisées pour décrire la diffusion d'un mélange gazeux dans les couches de diffusion (GDL) ont également été résolues analytiquement pour un mélange binaire à l'anode ( $H_2$  et  $H_2O_{vap}$ ) et ternaire à la cathode ( $H_2O_{vap}$ ,  $N_2$  et  $O_2$ ).

Rappelons que la membrane est impémeable à l'azote, la densité de flux de matière de ce gaz est nulle.

$$N_{N_2} = 0$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..70**

→ **Coté anodique**

L'application des équations de Stefan-Maxwell pour les deux composants ( $H_2$  et  $H_2O_{vap}$ ), mène aux systèmes d'équations suivant :

$$y_{H_2} + y_{H_2O}^a = 1$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..71**

$$\frac{dy_{H_2}}{dz} = \frac{1}{cD_{H_2,H_2O}^{eff}} [y_{H_2}(N_{H_2O}^a + N_{H_2}) - N_{H_2}]$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..72**

$$\frac{dy_{H_2}}{dz} - \frac{(N_{H_2O}^a + N_{H_2})}{cD_{H_2,H_2O}^{eff}} y_{H_2} = -\frac{N_{H_2}}{cD_{H_2,H_2O}^{eff}},$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..73**

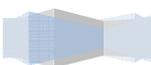
avec  $A = -\frac{(N_{H_2O}^a + N_{H_2})}{cD_{H_2,H_2O}^{eff}}$  est le facteur d'intégration,

et  $B = \frac{-N_{H_2}}{cD_{H_2,H_2O}^{eff}}$

L'équation (Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..73) devient :

$$\frac{dy_{H_2}}{dz} + Ay_{H_2} = B$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce**



l'intégration de l'équation (Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..74) donne :

$$y_{H_2} e^{\int A z_a} = \int (e^{\int A z_a} B) dz_a$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..75

$$y_{H_2} e^{A z_a} = \frac{B}{A} e^{A z_a} + Cste$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..76

Conditions aux limites :

Pour  $z_a = 0 \rightarrow y_{H_2} = y_{H_2}^e$

$$\Rightarrow Cste = y_{H_2}^e - \frac{B}{A}$$

Donc l'équation (Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..76) devient :

$$y_{H_2}(z_a) = \frac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N_{H_2O}^a} + \left( y_{H_2}^e - \frac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N_{H_2O}} \right) \exp(k_a z_a)$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..77

avec

$$k_a = \frac{N_{H_2} + N_{H_2O}}{cD_{H_2,H_2O}^{eff}} \text{ et } C = \frac{P}{RT}$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..78

et si

$$N_{H_2} + N_{H_2O} = 0$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..79

alors

$$y_{H_2}(z_a) = - \frac{N_{H_2}}{cD_{H_2,H_2O}^{eff}} z_a + y_{H_2}^e$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..80

et

$$y_{H_2O}^a(z_a) = 1 - y_{H_2}(z_a)$$

Erreur ! Il n'y a

**pas de texte  
répondant à ce  
style dans ce  
document..81**

→ **Coté cathodique**

L'application des équations de Stefan-Maxwell pour les trois composants ( $N_2, H_2O_{vap}$  et  $O_2$ ), mène aux systèmes d'équations suivant :

$$y_{O_2} + y_{N_2} + y_{H_2O}^c = 1$$

**Erreur ! Il n'y a  
pas de texte  
répondant à ce  
style dans ce  
document..82**

$$\frac{dy_{N_2}}{dz} = \frac{1}{c} \left( \frac{N_{O_2}}{D_{O_2, N_2}^{eff}} + \frac{N_{H_2O}^c}{D_{H_2O, N_2}^{eff}} \right) y_{N_2}$$

**Erreur ! Il n'y a pas  
de texte répondant  
à ce style dans ce  
document..83**

$$\frac{dy_{O_2}}{dz} = \frac{1}{c} \left[ \left( \frac{N_{O_2} + N_{H_2O}^c}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} y_{O_2} + \left( \frac{1}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} + \frac{1}{D_{O_2, N_2}^{eff}} \right) N_{O_2} y_{N_2} - \frac{N_{O_2}}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} \right) \right]$$

**Erreur ! Il  
n'y a pas de  
texte  
répondant à  
ce style dans  
ce  
document..84**

l'équation (Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..83) devient :

$$\frac{dy_{N_2}}{dz} - k_n y_{N_2} = 0$$

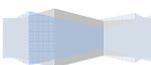
**Erreur ! Il n'y a  
pas de texte  
répondant à ce  
style dans ce  
document..85**

avec

$$k_n = \frac{1}{c} \left( \frac{N_{O_2}}{D_{O_2, N_2}^{eff}} + \frac{N_{H_2O}^c}{D_{H_2O, N_2}^{eff}} \right)$$

**Erreur ! Il n'y a  
pas de texte  
répondant à ce  
style dans ce  
document..86**

L'intégration de l'équation (Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..85) nous donne :



**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..87**

$$\int \frac{dy_{N_2}}{y_{N_2}} = k_n \int dz$$

$$\Rightarrow \ln \frac{y_{N_2}}{y_{N_2}^e} = k_n(z_c - L_c)$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..88**

$$\Rightarrow y_{N_2} = y_{N_2}^e \frac{\exp(k_n - z_c)}{\exp(k_n - L_c)}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..89**

On remplace  $y_{N_2}$  dans l'équation (Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..84) :

$$\frac{dy_{O_2}}{dz} = \frac{1}{c} \left[ \left( \frac{N_{O_2} + N_{H_2O}^c}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} y_{O_2} + \left( \frac{1}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} + \frac{1}{D_{O_2, N_2}^{eff}} \right) N_{O_2} \left( y_{N_2}^e \frac{\exp(k_n - z_c)}{\exp(k_n - L_c)} \right) - \frac{N_{O_2}}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} \right] \right]$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..90**

$$\begin{aligned} \frac{dy_{O_2}}{dz} - \left( \frac{1}{c} \frac{N_{O_2} + N_{H_2O}^c}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} \right) y_{O_2} &= \left[ \left( \frac{1}{c D_{O_2, H_2O}^{eff}} + \frac{1}{c D_{O_2, N_2}^{eff}} \right) N_{O_2} \left( y_{N_2}^e \frac{\exp(k_n - z_c)}{\exp(k_n - L_c)} \right) - \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, H_2O}^{eff}} \right] \end{aligned}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..91**

Après l'intégration de l'équation ci-dessous, on aura :

$$\begin{aligned} y_{O_2}(z_c) = & \left[ y_{O_2}^e - \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, H_2O}^{eff}} \frac{1}{k_c} - y_{N_2}^e \frac{N_{O_2}}{k_n - k_c} \left( \frac{1}{c D_{O_2, H_2O}^{eff}} - \frac{1}{c D_{O_2, N_2}^{eff}} \right) \frac{\exp(k_n z_c)}{\exp(k_n L_c)} \right] \\ & + y_{N_2}^e \frac{N_{O_2}}{k_n - k_c} \left( \frac{1}{c D_{O_2, H_2O}^{eff}} - \frac{1}{c D_{O_2, N_2}^{eff}} \right) \frac{\exp(k_n z_c)}{\exp(k_n L_c)} + \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, H_2O}^{eff}} \frac{1}{k_c} \end{aligned}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..92**

avec 
$$k_c = \frac{N_{H_2O_c} + N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..93**

et si 
$$(k_n - k_c) = 0$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..94**

$$y_{O_2}(z_c) = \left[ y_{O_2}^e - \frac{N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} \frac{1}{k_c} \right] \frac{\exp(k_c z_c)}{\exp(k_c L_c)} + y_{N_2}^e N_{O_2} \left( \frac{1}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} - \frac{1}{cD_{O_2,N_2}^{eff}} \right) \frac{(z_c - L_c) \exp(k_c z_c)}{\exp(k_n L_c)} + \frac{N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} \frac{1}{k_c}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..95**

et 
$$y_{H_2O}^c(z_c) = 1 - y_{O_2}(z_c) - y_{N_2}(z_c)$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..96**

## II. Transport de l'eau la membrane

Rappelons que le transport d'eau dans la membrane est gouverné par deux contributions, l'un est électro-osmotique et l'autre est diffusif comme le montre l'équation suivante :

$$N_{H_2O} = \frac{2.5}{22} \frac{i}{F} \lambda - D_{H_2O}^m \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{d\lambda}{dz}$$

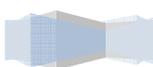
**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..97**

$$\Rightarrow \frac{d\lambda}{dz} - \frac{2.5 i EW}{22 F D_{H_2O}^m \rho_{dry}} \lambda = - \frac{N_{H_2O} EW}{D_{H_2O}^m \rho_{dry}}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..98**

avec 
$$k_m = \frac{2.5 i EW}{22 F D_{H_2O}^m \rho_{dry}} \text{ et } A = \frac{N_{H_2O} EW}{D_{H_2O}^m \rho_{dry}}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce**



$$\Rightarrow \frac{d\lambda}{dz} - k_m \lambda = -A$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..100

Pour résoudre l'équation différentielle ci-dessus, on procède comme suit :

$$\lambda(z) * \exp(-k_m z) = -A \int \exp(-k_m z) dz$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..101

$$\text{facteur d'integration} = \exp \int (-k_m dz)$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..102

$$\Rightarrow \lambda(z) \exp(-k_m z) = \frac{A}{k_m} \exp(-k_m z) + Cste$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..103

$$\text{pour } \begin{array}{l} z = 0 \rightarrow \lambda(z) = \lambda_a \\ z = L_m \rightarrow \lambda(z) = \lambda_c \end{array}$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..104

$$\text{pour } z = 0 \rightarrow \lambda_a = \frac{A}{k_m} + Cste$$

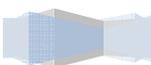
Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..105

$$\lambda(z) \exp(-k_m z) = \frac{A}{k_m} \exp(-k_m z) + \lambda_a - \frac{A}{k_m}$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..106

$$\text{pour } z = L_m \rightarrow \lambda_c \exp(-k_m L_m) = \frac{A}{k_m} \exp(-k_m L_m) + Cste$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce



$$\begin{aligned} & \lambda(z) \exp(-k_m z) \\ \Rightarrow & = \frac{A}{k_m} \exp(-k_m z) + \lambda_c \exp(-k_m L_m) \\ & - \frac{A}{k_m} \exp(-k_m L_m) \end{aligned}$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..108

l'équation (Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..108) implique :

$$\lambda(z) \exp(-k_m z) - \lambda_a = \frac{A}{k_m} (\exp(-k_m z) - 1)$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..109

alors :

$$\begin{aligned} & \lambda(z) \exp(-k_m z) - \lambda_c \exp(-k_m L_m) \\ & = \frac{A}{k_m} (\exp(-k_m z) - \exp(-k_m L_m)) \end{aligned}$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..110

Le rapport de ces deux dernières équations (Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..106 et Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..110) donne :

$$\frac{\exp(-k_m z) - 1}{\exp(-k_m z) - \exp(-k_m L_m)} = \frac{\lambda(z) \exp(-k_m z) - \lambda_a}{\lambda(z) \exp(-k_m z) - \lambda_c \exp(-k_m L_m)}$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..111

$$\begin{aligned} & (\exp(k_m z) - 1) (\lambda(z) \exp(k_m z) - \lambda_c \exp(k_m L_m)) \\ & = \exp(k_m z) - \exp(k_m L_m) \lambda(z) \exp(k_m z) - \lambda_a \end{aligned}$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..112

en développant l'équation (Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..112) on obtient :

$$(1 - \exp(k_m L_m)) (\lambda(z) - \lambda_a) = (1 - \exp(k_m z)) (\lambda_a - \lambda_c)$$

Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..113

$$\Rightarrow \frac{(\lambda(z) - \lambda_a)}{(\lambda_c - \lambda_a)} = \frac{(1 - \exp(k_m z))}{(1 - \exp(k_m L_m))}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..114**

$$\Rightarrow \lambda(z) = \frac{(\lambda_c - \lambda_a)(1 - \exp(k_m z))}{(1 - \exp(k_m L_m))} + \lambda_a$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..115**

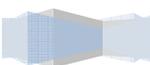
avec 
$$k_m = \frac{2.5 i EW}{22 F D_{H_2O}^m \rho_{dry}}$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..116**

Après avoir dérivée  $\lambda(z)$  en fonction de l'abscisse  $z$ , le flux d'eau dans la membrane est donné comme suit :

$$N_{H_2O}^m = \frac{2.5 i}{22 F} \left[ \lambda_a + \frac{\lambda_c - \lambda_a}{1 - \exp(k_m L_m)} \right]$$

**Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..117**



## Références bibliographiques

[An07] J.Andre, «Optimisation des propriétés de conduction électrique et de Passivité d'aciers inoxydables pour la réalisation des plaques bipolaires de pile à combustible de type PEMFC », Thèse de Doctorat, 30 Octobre 2007, Institut National Polytechnique de Grenoble /France.

[Bet08] N.Bettar, «Etude et modélisation d'une pile à combustible de type PEM», Thèse de Magister, 31 décembre 2008, Université A/Mira-Bejaia.

[Ca1990] Caprihan A., Fukushima E, Flow measurements by NMR, Physics Reports, 1990, 198 (4), 195-235

[Ch04] F.Chabert, « Elaboration par extrusion de membranes polymères pour piles à combustibles », Thèse de Doctorat, 13 décembre 2004, Institut National Polytechnique de Grenoble /France.

[Ch09] Sylvain «Chupin Comportement local des performances électriques d'une pile à combustible à membrane échangeuse : vers un outil de diagnostic ». Thèse de doctorat, 11 décembre 2009, Université de Québec de Trois-Rivières/Canada.

[CO05] M. Boillot, «Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM», Thèse de Doctorat, 26 Octobre 2005, Ecole National Supérieur des Industries Chimiques de Nancy/France.

[CGO] Cecil Gondrand. «Analyse des transferts d'eau dans les micropiles à combustibles», Thèse de doctorat, Novembre 2006, Institut National Polytechnique de Toulouse/France.

[FC] [http://www.fuelcell.no/application\\_portable\\_eng.htm](http://www.fuelcell.no/application_portable_eng.htm). Juin 2012

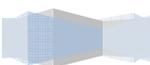
[He05] A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, —Bipolar plates for PEM fuel cells: A review, International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30, 1297-1302

[JB07] Jérôme Bedet. « Caractérisation du transport de l'eau dans les piles à combustibles par Imagerie et Spectroscopie de Résonance Magnétique nucléaire », Thèse de doctorat, Novembre 2007, Université Henry Poincaré, Nancy1.

[Ker01] J.A. Kerres. Development of ionomer membranes for fuel cells. Journal of Membrane Science, 185 :3{27, 2001

[K096] K. Kordesch et G. Simader, «*Fuels Cells and Their Applications*», edVCH (1996).

[KPK01] J.-D. Kim, Y.-I. Park, K. Kobayashi, M. Nagai, and M. Kunimatsu. Charac-



terization of co tolerance of pemfc by ac impedance spectroscopy. Solis State Ionics, 140 :313{325, 2001.

[LWL05] X. Li, Z.Wang, H. Lu, C. Zhao, H. Na, and C. Zhao. Electrochemical properties of sulfonated peek used for ion exchange membranes. Journal of Membrane Science, 254 :147{155, 2005.

[MM02] J. P. Meyer and H. L. Maynard. Design considerations for miniaturized pem fuel cells. Journal of Power Sources, 109:76{88, 2002.

[Ng10] Dinh An «NGUYEN Modélisation dynamique de cœur de pile à combustible de type PEM». Thèse de doctorat, Juillet 2010, Institut National Polytechnique de Lorraine/France.

[P00] Fuel Cell Handbook (5<sup>eme</sup> edition), EG&G Services, Parson, Inc. Sciences Applications International Corporation (CD ROM).2000.

[Ra05] J.Ramousse «Transferts couples masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible a membrane polymère», Thèse de Doctorat Octobre 2005, Institut National Polytechnique de lorraine/France.

[Sh07] S. Shimpalee, U. Beuscher, J.W. Van Zee, —Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performancell, Electrochemical Acta, 2007, 52, 6748-6754.

[SZG91] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. J. Electrochem. Soc., 138(8) :2334{2342, 1991.

[Tam05] B. Tamain. Quelles solutions pour une politique énergétique respectueuse de l'environnement ? In Enjeux et perspectives de la recherche en thermique pour la science, l'industrie et l'environnement. Société Française de Thermique, Janvier 2005.

[Th05] P.Thounthong, S.Rael, B. Davat - « Utilizing fuel cell and supercapacitors for automotive hybrid electrical system », 20<sup>th</sup> IEEE Applied Power Electronics Conference and Expression.APEC'05, vol. 1, 6-10 March 2005, pp, 90-96.

[WN03] A. Z. Weber and J. Newmann. Transport in polymer electrolyte membranes. part 1 - physical model. Journal of Electrochemical Society, 150(7): A1008-A1015, 2003.

[WN1999] W. Neubrand « Modellbildung und simulation von Electromembranverfahren», logos, Berlin, 1999. ISBN: 3-89277-216-7

[XZY05] X.Z. Yuan, H.J. Wang, J.J. Zhang, D.P. Wilkinson, —Bipolar Plates for PEM Fuel Cells - From Materials to Processingl, J. New Mater. Electrochem., 2005, 8, 257-267

[YY85] R. S. Yeo and H. L. Yeager. Structural and transport properties of perfluorinated ion-exchange membranes. In Modern aspects of electrochemistry, B. E.Conway, R. E. White and J. O. M. Bockris. Plenum Press, 1985.

