

CHAPITRE II

Caractéristique et modélisation des piles PEMFC

II.1 Introduction

Comme il a déjà été évoqué, le système pile à combustible est constitué d'un cœur de pile interconnecté à de nombreux périphériques permettant son bon fonctionnement. Le système pile à combustible constitue l'élément central. Compte tenu des interactions fortes entre chacun des sous-systèmes en termes de réponse énergétique, encombrement, poids et coûts, la recherche de la chaîne de traction idéale ne peut être obtenue par la simple juxtaposition de composants optimaux et relève d'un nécessaire compromis difficilement atteignable par l'unique prototypage.

La modélisation des systèmes permet de répondre à cette problématique. Les enjeux en sont multiples : le modèle développé doit permettre à la fois d'apporter une compréhension des phénomènes physiques en cause, d'évaluer la réponse du système à des fins de calculs de rendement et contribuer à la définition d'une architecture de système et d'une stratégie de régulation optimales.

Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes caractéristiques d'une pile PEM incluant les caractéristiques générales (cellule élémentaire, l'électrolyte, la membrane polymère, les électrodes, les plaques bipolaires); puis dans un second temps, nous discuterons de la caractéristique tension – courant suivie par le rendement, les performances et la modélisation de la pile (modèle stationnaire, modèle dynamique).

II.2 Caractéristiques des piles PEMFC

Les PEMFC sont actuellement les types de pile les plus étudiés en raison de leur application potentielle dans les transports. En effet l'électrolyte est solide et la température de fonctionnement est relativement basse (entre 60 et 90°C). De plus le démarrage est rapide et la dynamique sur le plan électrique est élevée. Par contre, elles présentent des inconvénients liés au faible niveau de température [O.RAL11] :

- Forte sensibilité au monoxyde de carbone CO ;
- Coût élevé lié au catalyseur (platine seul ou associé à d'autres matériaux nobles), aux plaques en l'état actuel de la technologie ;
- Difficulté de valorisation de la chaleur (notamment dans le cas d'applications stationnaires).

La figure II.1 décrit de manière complète une cellule au sein d'un stack avec ses différents composants.

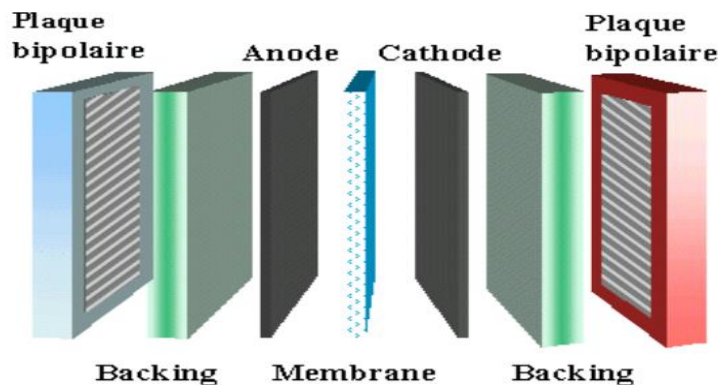


Figure II.1 Vue éclatée d'une cellule.

II.2.1 Cellule élémentaire

La cellule d'une PEM est constituée physiquement de trois éléments principaux (Figure II.2) [I.V.EXP04] :

- L'électrolyte solide constitué par une membrane ionomère ;
- Les deux électrodes composées d'une couche de diffusion et d'une couche active ;
- Les deux plaques bipolaires.

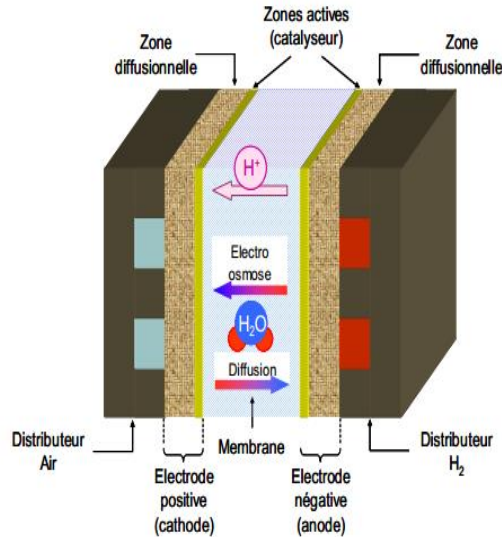


Figure II.2 Cellule PEM.

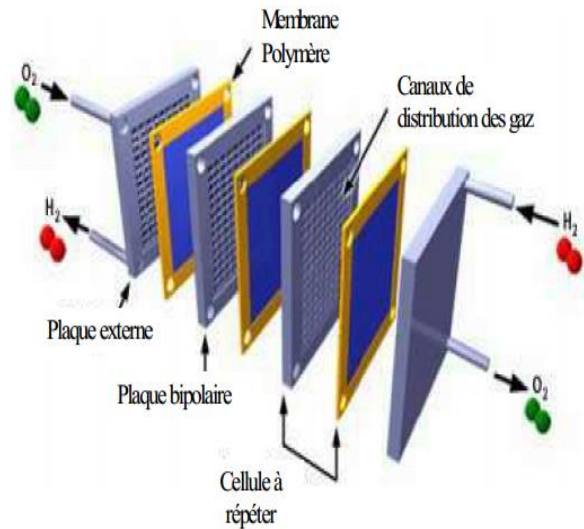


Figure II.3 Structure d'un Stack PEM.

II.2.2 L'électrolyte, la membrane polymère

L'électrolyte de la PAC est constitué d'une membrane échangeuse de protons dont le rôle principal est le transfert des protons H^+ de l'anode vers la cathode, ce qui a lieu avec une conductivité protonique voisine de 10^{-1} S/cm.

Physiquement, elle se situe entre les zones actives des électrodes (Figure II.2). Sa structure se base sur des groupements acides échangeurs de protons, généralement HSO_3 ou $COOH$. Du fait de ce caractère acide, le fonctionnement de la PAC ne donne pas lieu à des problèmes de carbonatation. En revanche, le seul catalyseur possible est le platine qui est très cher.

Cette membrane est un isolant électronique. Les électrons devant circuler via le circuit électrique externe. Par contre, elle est perméable aux gaz. Cela évite que le comburant et le combustible migrent par perméation et réagissent sur les électrodes sans produire d'électricité, mais en générant par contre de la chaleur et de l'eau. Une autre fonction de cette membrane est le support physique des électrodes.

En conséquence, son dimensionnement sera le résultat d'un compromis en fonction de ces critères : besoins mécaniques, conductivité ionique, perméabilité des gaz, caractéristiques d'hydratation et coût de fabrication évidemment. Il faut souligner que l'épaisseur physique (généralement entre 50 et 200 μm à l'état sec) de la membrane varie selon l'état d'hydratation en augmentant jusqu'à 40 %. Par exemple, le NAFION 117^c passe de 178 μm à 250 μm lors d'une absorption d'eau.

La conductivité de la membrane dépend fortement de son état d'hydratation. Sa valeur peut varier dans un rapport de plus de 700 (de 3 m Ω à 2.3 Ω). Dans les conditions idéales, la

membrane est saturée en vapeur. Un assèchement de la membrane (bilan négatif) conduit à une augmentation de la résistance ionique. Par contre, trop d'eau (bilan positif) conduit au noyage des électrodes, ce qui gêne la diffusion des gaz et le transport de matières. En conséquence, la gestion de l'eau en général et de l'hydratation de la membrane en particulier, constituent un élément critique pour le rendement. De plus, la température et la concentration en groupement ionique influencent sa conductivité : la résistance est divisée par deux, lorsqu'on passe de 25 °C à 80 °C.

Le passage d'eau à travers la membrane est régi principalement par deux phénomènes :

- Les protons ont besoin de l'eau de solvation pour migrer sous l'effet du champ électrique de l'anode vers la cathode. Ce procédé, appelé électro-osmose, provoque donc la traversée de la membrane par de l'eau ;
- Le gradient de concentration en eau aux bornes de la membrane provoque un flux d'eau en sens inverse de la cathode vers l'anode.

II.2.2.1 Méthodes d'hydratation de la membrane

Pour contrôler l'hydratation de la membrane, deux solutions sont possibles. Elles se différencient par la manière de fournir et d'évacuer l'eau, soit sous forme liquide, soit sous forme gazeuse.

- **Séparation du système d'humidification et de refroidissement** : Les gaz, saturés en eau à l'entrée de l'anode et de la cathode, apportent l'eau nécessaire pour la membrane sous forme gazeuse. Le refroidissement de la PAC se fait par un circuit indépendant dans les plaques bipolaires en utilisant un humidificateur. Ceci constitue la topologie la plus usuelle ;
- **Humidification et refroidissement simultanés** : L'autre topologie ne dispose pas d'un circuit spécifique pour le refroidissement. A l'entrée de la PAC, l'eau liquide qui est récupérée à la sortie est ajoutée aux gaz. Cette eau est destinée tant à refroidir qu'à humidifier la PAC. Ce système, dont la gestion de l'eau est plus complexe, a été développé par Nuvera pour éliminer l'humidificateur.

Actuellement, le NAFION constitue le type de membrane le plus utilisé. En effet, il n'existe pas de membrane de type basique qui soit suffisamment stable chimiquement dans un milieu H_2/O_2 en permettant le transfert des ions de l'anode à la cathode.

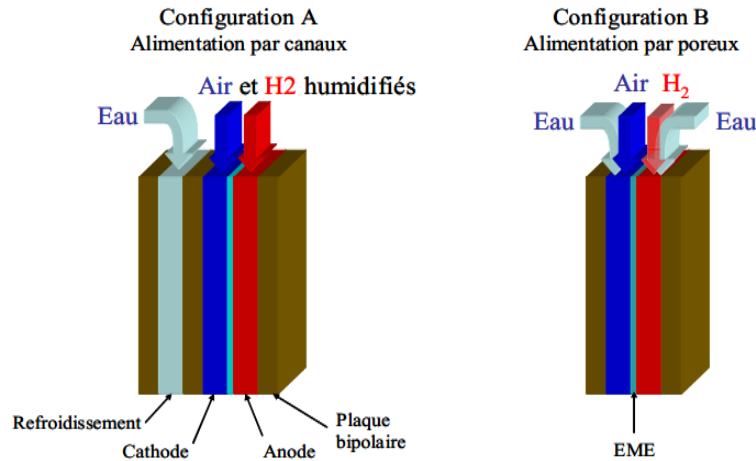


Figure II.4 Modes d'hydratation de la membrane.

II.2.3 Les électrodes

Séparées par la membrane, les deux électrodes rendent possibles les deux demi-réactions : la réduction à la cathode et l'oxydation à l'anode qui produisent les électrons traversant les électrodes. Les exigences concernant les électrodes sont principalement au nombre de trois :

- **Présenter une surface de contact** la plus large possible entre les réactifs, le catalyseur et l'électrolyte ;
- **Permettre aux espèces protoniques** d'aller depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène vers les sites où l'oxygène est réduit ;
- **Evacuer les électrons** des sites anodiques vers les sites cathodiques.

Donc, les électrodes dont l'épaisseur -membrane comprise- est inférieure au millimètre, doivent être conductrices électriquement et très poreuses. Pour prendre en compte ces fonctions contradictoires, le meilleur compromis consiste en des électrodes volumiques constituées principalement d'un matériau conducteur (carbone sous forme d'un feutre ou d'un papier), un polymère ionique (PTFE ou Téflon) et un catalyseur (particules de platine). Le platine est appliqué par dépôt, poudre de carbone platiné, sur la face du carbone qui est en contact avec la membrane. On peut distinguer deux régions différentes dans ces électrodes selon leur fonction et leur constituant.

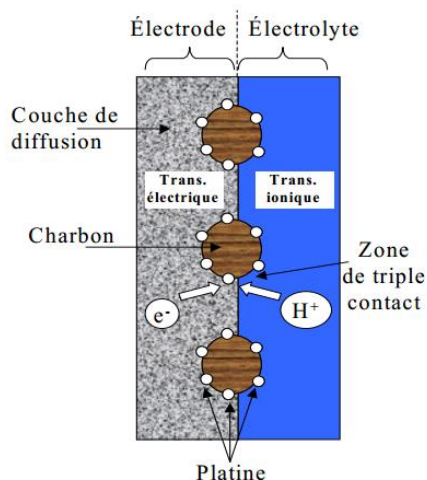


Figure II.5 Electrode cathodique.

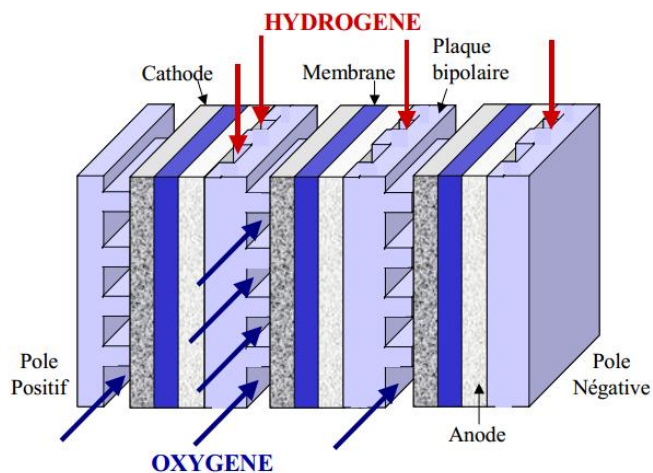


Figure II.6 Schéma de connexion des plaques bipolaires.

II.2.3.1 Zone diffusionnelle

Cette zone se compose d'un élément hydrofuge en PTFE, de la plaque bipolaire et de la zone active de chaque électrode. Dans cette zone, les espèces chimiques volumiques, fournies par la plaque bipolaire, se déplacent uniformément vers la zone active de l'électrode. Cette diffusion des espèces a lieu sous plusieurs formes : diffusion chimique, convection mécanique ou thermique. L'exploitation correcte de la surface de contact du catalyseur exige que la diffusion soit très uniforme dans cette zone. Ceci empêche la création de points « chauds » dans les électrodes.

Cette zone doit permettre l'évacuation de l'eau produite. Elle constitue donc un élément à considérer avec soin pour la gestion de l'humidité de la PAC. Le matériau constituant doit également présenter une bonne stabilité en milieu corrosif.

II.2.3.2 Zone active

Les réactions électrochimiques proprement dites ont lieu dans cette zone. Elle se compose du catalyseur et du polymère ionique, lesquels sont en contact avec l'électrolyte. De ce fait, cette zone constitue l'interface électrochimique de la PAC par le triple contact entre l'électrolyte, le catalyseur et les réactifs diffusés dans la zone diffusionnelle. Une fois que le réactif a trouvé un grain de platine, la réaction se produit et les électrons vont dans les conducteurs électriques tandis que les protons traversent l'électrolyte, ce qui permet la génération d'électricité. La géométrie de cette zone influence notablement la valeur de la surface de contact.

La surface de contact constitue en effet un point critique pour la PAC, car la réaction ne se produit qu'au contact du catalyseur, à savoir le platine qui est le mieux adapté. Celui-ci dont les particules ont un diamètre d'environ 2 nanomètres, permet une grande surface de contact, s'il est

bien distribué et réduit la barrière de potentiel. Cependant, il est très cher et actuellement de nombreux travaux sont en cours pour réduire sa quantité en optimisant la taille des particules, la répartition, la géométrie à l'échelle locale et la géométrie de la couche active. Notons que la nature des processus diffusionnels et réactionnels de catalyse influent énormément sur les caractéristiques de la PAC : performances, valeur de la surtension d'activation à l'anode et à la cathode.

II.2.4 Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires constituent l'élément **de connexion externe de chaque cellule** ; soit à une autre cellule (la plaque bipolaire est la même pour les deux cellules) soit au circuit externe électrique, plaque mono polaire. Ces plaques sont connectées à la zone de diffusion des électrodes.

Il existe plusieurs types de plaques bipolaires. Généralement, elles sont en graphite non poreux (matériel résistant à la corrosion acide) avec des canaux usinés avec une géométrie spéciale. Cependant, à cause de leur coût élevé, certains constructeurs proposent des matériaux alternatifs tels une mousse métallique qui assurent la distribution des gaz à l'anode et à la cathode. Le matériau constituant la mousse véhicule les électrons, tandis que le gaz circule dans l'espace poreux (Nuvera). Une autre possibilité consiste à utiliser des composites organiques (CEA).

Ces plaques jouent **plusieurs rôles** dans le fonctionnement de la PAC. L'une des principales fonctions est d'assurer la diffusion de l'hydrogène à l'anode par l'une de ses faces ainsi que de l'oxygène à la cathode sur l'autre face. Elle doit donc être imperméable aux réactifs.

En même temps, la plaque doit évacuer les gaz non consommés et de l'eau à l'anode. La géométrie de ces canaux usinés influence fortement ce transport. La résistance de transfert d'électrons vers la zone diffusionnelle est aussi influencée.

Elles ont aussi comme fonction d'assurer une conductivité électrique entre cellules (supérieure à 10 S/cm) en collectant les électrons. Enfin, les plaques bipolaires participent à la tenue mécanique de la PAC et constituent un élément critique pour la dissipation de la chaleur produite dans la réaction d'oxydoréduction.

II.3 Caractéristique tension - courant d'une PAC

Le travail W , ou énergie électrique, fourni par une cellule de pile correspond au déplacement des charges électriques (ions et électrons) entre les deux niveaux de potentiel de ses électrodes. Il est

égal à la variation d'enthalpie libre ΔG au cours de la réaction chimique effectuée [J.pau09] [I.V.EXP04] [D.Can.13] [D.Can02] :

$$W = -\Delta G \quad (2.1)$$

Seule l'énergie électrique correspondant au déplacement des électrons dans le circuit extérieur de la pile est récupérable. Le travail généré par le déplacement des électrons et des ions à l'intérieur de la pile est dissipé sous forme de chaleur. Dans le cas théorique d'une réaction réversible, où les pertes internes de la cellule (irréversibilités) peuvent être négligées, le travail maximal $W_{\max}$ que peut fournir la cellule s'écrit :

$$W_{\max} = -\Delta G = nFE_{\max} \quad (2.2)$$

Avec :

n : nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique élémentaire ($n = 2$) ;

F : constante de Faraday (charge électrique d'une mole d'électrons = $A \times e = 96485 \text{ C}$) ;

$E_{\max}$: tension maximale de la cellule en circuit ouvert [V].

On a donc :

$$E_{\max} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (2.3)$$

La valeur de la variation d'enthalpie libre standard ΔG dépend de la température et de la forme, liquide ou gazeuse, de l'eau obtenue. La valeur de ΔG est issue de tables. Dans les conditions dites normales ou standard de pression et de température (10^5 Pa , 298.15 K ou 25°C), la variation d'enthalpie libre standard est de -237 kJ/mole (Pouvoir de Combustion Supérieur – PCS ; higher heating value – HHV) ou de -229 kJ/mole (Pouvoir de Combustion Inférieur – PCI ; lower heating value – LHV) de dihydrogène consommée, selon que l'eau est obtenue respectivement sous forme liquide ou gazeuse. La tension maximale de la cellule dans les deux cas est donc la suivante :

$$E_{\max_état_standard} = -\frac{-237.10^3}{2*96485} = 1.23 \text{ V Eau liquide.} \quad (2.4)$$

$$E_{\max_état_standard} = -\frac{-229.10^3}{2*96485} = 1.18 \text{ V Eau sous forme de gaz.} \quad (2.5)$$

Pour estimer la potentielle thermodynamique d'équilibre à une température T quelconque (inférieure à 100°C), on peut utiliser la relation suivante (issue $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$)

$$E^0 = E_{\max_etat_standard} + \frac{\Delta S_{etat_standard}}{2F} (T - 298.15) \quad (2.6)$$

Dans les conditions standard :

$$\Delta S_{etat_standard} = -0.164 \text{ kJ} / (\text{molK}) \quad (2.7)$$

Si l'eau est obtenue sous forme liquide :

$$E^0 = 1.23 - 0.00085(T - 298.15) = 1.48 - 0.00085T \quad (2.8)$$

Cette tension maximale diminue donc lorsque la température augmente.

La loi de Nernst indique que la différence de potentiel à l'équilibre dépend simultanément de la pression des gaz et de la température, suivant la loi :

$$E_{\text{Rev}} = E^0 + \frac{RT}{2.F} \cdot \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P_O} \sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_O}} \right) \quad (2.9)$$

Avec :

$$R = 8.314 [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \text{ ou } [\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] ;$$

$$P_O = 10^5 \text{ Pa}$$

La tension E_{rev} correspond à la potentielle thermodynamique réversible de la réaction. Quand la cellule débite un courant, la tension à ses bornes $U(I)$ est inférieure à E du fait des différentes pertes dues aux irréversibilités suivantes : surtensions d'activation à la cathode $\eta_{\text{act}_c}(I)$ et à l'anode $\eta_{\text{act}_a}(I)$, pertes ohmiques, limitations de potentiel dues aux problèmes de diffusion et de noyage $\eta_{\text{diff et noyage}}(I)$. On appelle surtension la différence entre le potentiel d'équilibre E^0 et le potentiel effectif U de l'électrode.

$$U(I) = E_{\text{rev}} - |\eta_{\text{act}_a}(I)| - |\eta_{\text{act}_c}(I)| - RI - |\eta_{\text{diff et noyage}}(I)| \quad (2.10)$$

Les pertes d'activation sont plus importantes à la cathode qu'à l'anode.

Les pertes ohmiques traduisent les résistances aux transports des électrons et des protons. Les pertes relatives à la circulation des électrons sont localisées dans la partie conducteur électronique des électrodes, dans les plaques bipolaires et aux interfaces communes (résistances de contact). Les pertes relatives au transport des protons se situent dans l'électrolyte, que constitue la membrane, et dans la zone active des électrodes.

Les pertes ohmiques sont principalement localisées dans la membrane. Mais, aux fortes densités de courant, ce type de pertes devient également significatif dans les électrodes et à leur jonction.

Les limitations de potentiel dues à l'accumulation d'eau dans les pores des électrodes (noyage) et aux problèmes de diffusion apparaissent à fortes densités de courant.

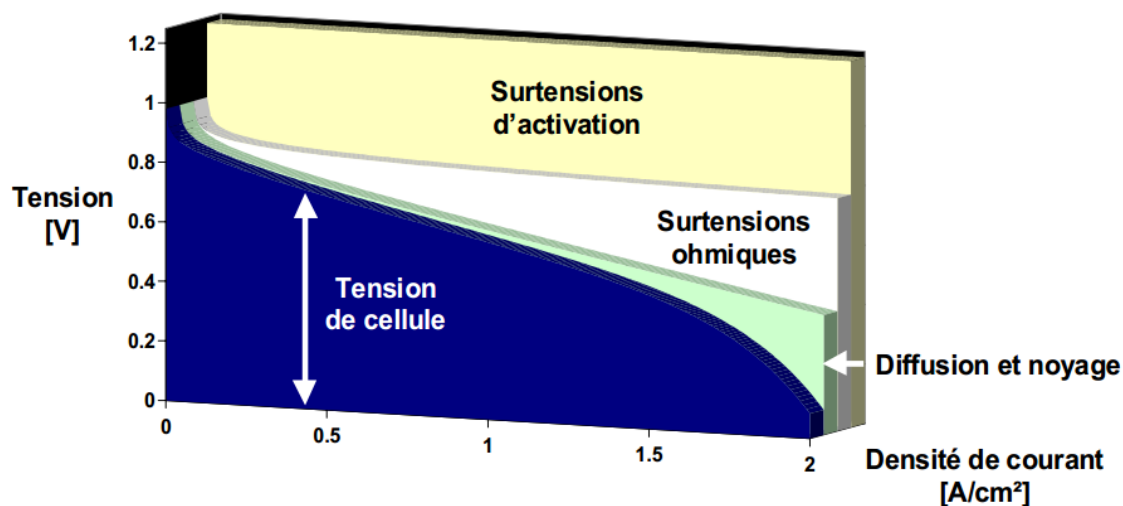


Figure II.7 Exemple de courbe de polarisation d'une cellule de pile PEM hydrogène / air.

La courbe de polarisation constitue une image du rendement de tension. L'augmentation des performances des piles PEM passe surtout par la diminution des surtensions à la cathode et de la résistance de la membrane.

II.4 Rendement énergétique

Le rendement énergétique de la PAC est très élevé puisqu'il ne se voit pas limité par le cycle de Carnot. Le combustible est directement transformé en électricité sans passer par le stade thermique. Le rendement est défini par le rapport entre l'énergie électrique produite directement utilisable, W_{elec} ou ΔG , et l'énergie thermique libérée par la réaction chimique, ΔH . Le rendement théorique maximal d'une PAC peut donc s'écrire sous la forme [I.V.EXP04] [D.Can13] :

$$\eta_{theorique} = \frac{W_{elec}}{\Delta H} = \frac{m_{Elec} \cdot F \cdot E_{PAC_MAX}}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.11)$$

Ce **rendement réversible théorique est très élevé**. Par exemple, à 25°C, il peut atteindre 83 % pour de l'eau liquide, et 95% pour de l'eau sous forme gazeuse. Cependant, dans la réalité, cette valeur n'est pas atteignable, car les surtensions et résistances de la PAC font chuter le rendement lorsqu'un courant s'établit. Ce rendement qui est représenté par la tension de sortie est donné par l'équation.

$$\eta_{\text{revrsible}} = \frac{E_{\text{PAC}}}{E_{\text{PAC_MAX}}} \quad (2.12)$$

En conséquence, pour une tension de sortie de 0.7 V à 25 °C et de l'eau sous forme liquide ($E_{\text{PAC_MAX}} = 1.23$), la valeur sera $0.7/1.23 = 57 \%$.

En considérant l'énergie et la puissance de la PAC, il faut introduire un autre rendement : **le rendement faradique**. En effet, le nombre d'électrons réellement échangés, $n_{\text{elec_réel}}$, n'est pas exactement celui estimé par la consommation en comburant et combustible, $n_{\text{elec_the}}$. Le rendement faradique est calculé à l'aide de l'équation.

$$\eta_{\text{faradique}} = \frac{n_{\text{elec_réel}}}{n_{\text{elec_the}}} \quad (2.13)$$

Cela est dû aux réactions électrochimiques parallèles et aux réactions chimiques entre les espèces réactives catalysées et les matériaux d'électrodes. Pour le cas d'une PEM, alimentée en oxygène et hydrogène, on peut considérer que le rendement faradique est égal à 1.

Dans les cas où le combustible est fourni en excès pour prévenir tout déficit des réactifs, un autre coefficient affecte le rendement : **le rendement de matière**, $\eta_{\text{matière}}$. La valeur est habituellement de 95%, car on considère que presque tout réagit.

On arrive enfin au rendement du système η_{sysetem} . Prend en compte l'énergie qu'il faut dépenser pour le pré-conditionnement des réactifs, leur compression, pour l'électronique de contrôle... Une partie de la puissance brute délivrée par la pile sert au fonctionnement des auxiliaires (compresseurs, ventilateurs, circuit de refroidissement, valves...) :

$$\eta_{\text{sysetem}} = \frac{P_{\text{nette}}}{P_{\text{brute}}} = \frac{P_{\text{PAC}}}{P_{\text{PAC}} + P_{\text{Aux}}} \quad (2.14)$$

Où :

P_{Aux} : Puissance demandée par les auxiliaires.

P_{PAC} : Puissance nette fournie par la PAC.

En définitive, le rendement global du générateur sera calculé par l'équation :

$$\eta_{PAC} = \eta_{Théorique} \cdot \eta_{Réversible} \cdot \eta_{Faradique} \cdot \eta_{Matière} \cdot \eta_{système} \quad (2.15)$$

Si l'on compare cette valeur à celle obtenue pour d'autres sources d'énergie comme le moteur thermique classique, la micro-turbine ou le générateur diesel, la PAC affiche un net avantage.

Il va sans dire que l'exploitation de la chaleur produite, $P_{chaleur}$, conduit à un rendement énergétique global encore plus grand. Cela conduit à une plage de valeurs comprise entre 36 et 80%. L'équation permet d'évaluer la chaleur produite :

$$P_{chaleur} = P_{Totale} - P_{Electrique} = (E_{MAX} \cdot I_{PAC}) - (V_{PAC} \cdot I_{PAC}) = [(E_{MAX} - V_{PAC}) \cdot I_{PAC}] \quad (2.16)$$

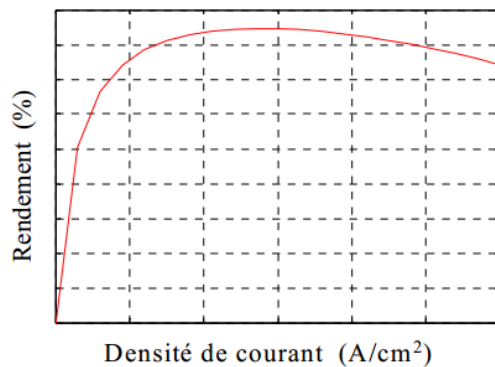


Figure II.8 Rendement en fonction de la densité de courant d'une PAC, générique.

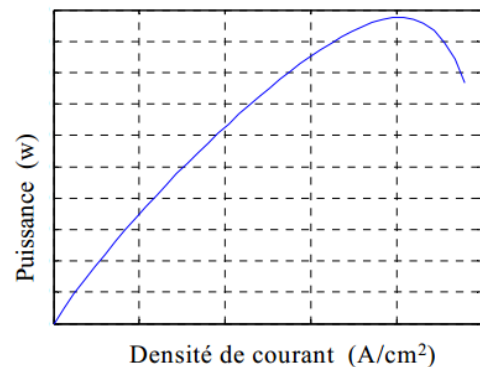


Figure II.9 Puissance en fonction de la densité de courant d'une PAC, générique.

II.5 Performances

La réponse électrique de la PEM est fortement dépendante des conditions physiques de fonctionnement (température, pression et composition des gaz). Concernant **la température**, une augmentation rend la pile moins sensible au monoxyde de carbone -CO- et permet d'augmenter la tension de sortie, généralement entre 1.1 et 2.5 mV/°C (Figure II.11) [I.V.EXP04]. Cela s'explique de la manière suivante :

- La résistance interne de la PAC diminue principalement du fait de la diminution de la résistance ionique de l'électrolyte ;
- Le transfert de matières aux électrodes est amélioré.

Cependant, un fonctionnement aux hautes températures engendre un problème d'hydratation pour la membrane à cause de la haute pression du vapeur. Cela provoque une perte de conductivité de la membrane.

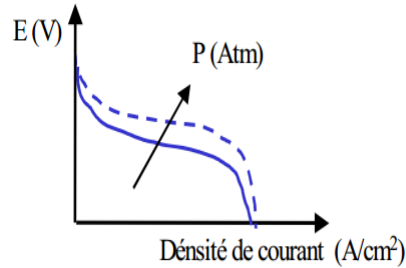


Figure II.10 Influence de la pression.

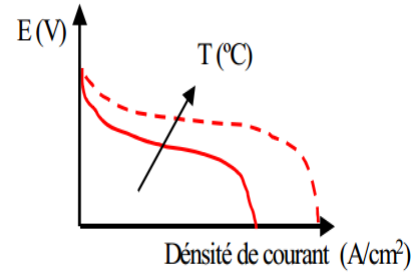


Figure II.11 Influence de la température.

Une augmentation de la pression améliore les performances de la PAC, car la surtension cathodique est réduite. La Figure II.10 montre l'influence de la pression sur la tension. Par contre, l'énergie nécessaire pour cette compression limite notablement le gain en puissance.

Actuellement, la dégradation de la PAC est un aspect qui n'est pas très bien connu. Néanmoins, certaines expériences ont conclu qu'une augmentation de la pression limite légèrement la durée de vie. La sensibilité du catalyseur au CO diminue du fait de l'augmentation de la pression et de la température.

II.6 Modélisation de la pile à combustible

Actuellement, la modélisation d'une PAC peut être envisagée de deux manières différentes :

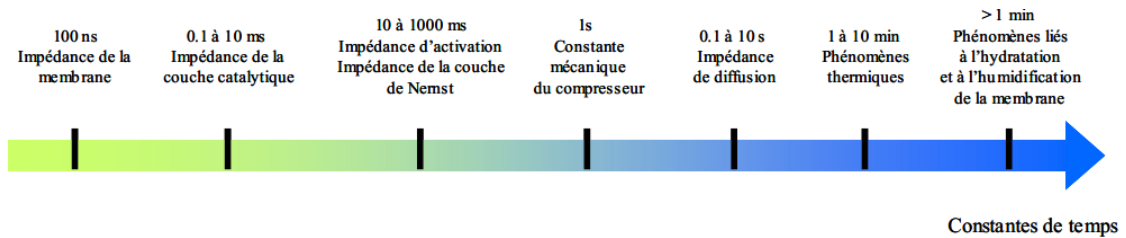
- Utilisation des lois physiques, **modèle de connaissance** ;
- Utilisation de résultats expérimentaux, **modèle de représentation**.

La première méthode cherche à comprendre et à représenter le fonctionnement du système, tandis que l'autre ne vise qu'à représenter un cas particulier. En conséquence, la première démarche couvre un domaine d'applications plus large du fait qu'elle est plus scientifique et plus quantitative. Cependant, à l'heure actuelle, un calage empirique du modèle à la PAC réelle s'avère le plus souvent nécessaire. Pour notre étude, nous avons choisi un modèle de connaissance.

Le modèle de simulation d'une PAC **dépend principalement de son utilisation**. Un modèle très précis exige un niveau de complexité très élevé, ce qui a comme conséquence un poids de calcul plus important et donc une utilisation plus limitée. Néanmoins, dans certains cas, cette précision est nécessaire.

Certains **phénomènes physiques relatifs à la PAC** peuvent, suivant l'analyse à réaliser, revêtir plus ou moins d'importance. Ainsi, par exemple, les modèles destinés au contrôle commande ne nécessitent pas la prise en compte des phénomènes physiques au niveau des électrodes. Par contre, pour l'étude des matériaux visant à leur amélioration, il sera impératif de comprendre et modéliser ces comportements. Les modèles se focalisent donc sur les phénomènes qui influent notablement sur les paramètres à prendre en compte dans l'étude. La complexité du modèle augmente évidemment en fonction du nombre de phénomènes simulés.

L'échelle de temps de simulation constitue également un facteur déterminant pour le choix du modèle, puisque les dynamiques des différents phénomènes physiques mis en jeu sont différentes. La Figure II.12 illustre l'importance de ce paramètre.



Figure(II.12): Echelle de temps de quelques phénomènes intervenant dans un générateur à PAC.

En conclusion, tout cela nous conduit à un compromis entre la précision et la complexité du modèle retenu suivant son utilisation. **L'étude s'intéressera aux principaux phénomènes qui auront une influence sur la réponse électrique globale de la PAC** [D.Can02].

A l'heure actuelle, les travaux concernant la modélisation d'une PAC sont déjà nombreux. Néanmoins, il reste encore certains aspects à analyser et améliorer. Au sein du LEG, quelques travaux ont déjà été faits sur la modélisation des PAC : [I.V.EXP04] [A.HAD09] [D.Can02]. En se basant sur ces travaux -principalement et d'autres [D.B.V06] [S.Wal01], on a réalisé la modélisation de la PAC.

II.6.1 Modèle stationnaire

Modèle stationnaire De l'équation (2.10), la PAC peut être représentée par une source de tension continue mise en série avec une impédance non-linéaire dépendant des conditions de fonctionnement et du courant.

Cette impédance non-linéaire ainsi que la variation non-linéaire d' E_{rev} ont été l'objet de nombreuses études théoriques qui ont établi différentes lois, plus ou moins complexes, en

fonction des paramètres de la PAC. Les auxiliaires du générateur influencent également la manière de modéliser ces phénomènes physiques.

Ces lois se traduisent par une ou plusieurs équations selon les aspects pris en compte, bien que leur principe soit toujours le même.

D'un point de vue électrique, les principaux phénomènes physiques à modéliser sont:

- **Les surtensions** à la cathode et à l'anode qui ont déjà été présentées ;
- **Les pertes ohmiques** : influence conjuguée de la résistance de la membrane, des électrodes, des collecteurs et des contacts. Parmi elles, la résistance de la membrane est généralement la plus importante ;
- **L'influence du transfert de charges** : Analysent en détail ces phénomènes : leur origine, leur influence... D'après ces études, la réponse d'une cellule pourrait se représenter de plusieurs manières [D.Can02] [I.V.EXP04] [D.B.V06].

Parmi les équations existantes, on a sélectionné les mieux adaptées à notre cas. La première d'entre elles peut s'écrire sous la forme (2.17).

$$V_{PAC}(I_{PAC}) = E_{Rev} - R_t I_{PAC} - \beta_1 T_{PAC} \ln\left(\frac{I_{PAC}}{I_0}\right) + \beta_2 T_{PAC} \ln\left(1 - \frac{I_{PAC}}{I_1}\right) \quad (2.17)$$

Où I_0 représente le courant d'échange qui conditionne la vitesse de la réaction et I_1 est défini par rapport à la limite de densité de courant de la PAC. Ces deux paramètres sont des limites spécifiques de la PAC. β_1 Et β_2 sont des paramètres dépendants de T_{PAC} , mais qui peuvent être modifiés pour caler la réponse du modèle à celle de la cellule [D.Can02].

Egalement, on peut décrire le comportement d'une PAC sans tenir compte de la limitation par diffusion mais en tenant compte des concentrations des réactifs (Voir Equation (2.18)).

$$V_{PAC}(I_{PAC}) = E'_{rev} - R_t I_{PAC} + \beta'_1 + \beta'_2 T_{PAC} + \beta'_3 T_{PAC} \ln(I_{PAC}) + \beta'_4 T_{PAC} \ln([O_2]) + \beta'_5 T_{PAC} \ln([H_2]) \quad (2.18)$$

Avec : $\beta'_1, \beta'_2, \beta'_3, \beta'_4, \beta'_5$, paramètres dont le rôle est similaire à celui de β_1 et β_2 .

$$[O_2] = \frac{0.21 P'_{Air}}{5.08 \cdot P_0 \cdot e^{\frac{-498}{T_{PAC}}}} \quad (2.19)$$

$$[H_2] = \frac{P'_{H_2}}{8,314 T_{PAC} \cdot 1,09 \cdot P_0 e^{\frac{77}{T_{PAC}}}} \quad (2.20)$$

$$E'_{Rev} = E_0 + \frac{RT_{PAC}}{2.F} \cdot \ln \left(\frac{P'_{H_2}}{P_0} \sqrt{\frac{0.21 P'_{Air}}{P_0}} \right) \quad (2.21)$$

Où : P'_{H_2} et P'_{Air} sont les pressions partielles de référence de l'hydrogène de l'air respectivement.

Connaissant la méthode utilisée pour l'alimentation en hydrogène du générateur, on peut considérer que la concentration en hydrogène est toujours constante. Cela nous conduit à écrire la tension de la PAC sous la forme (2.22) :

$$V_{PAC}(I_{PAC}) = E''_{rev} - R_t \cdot I_{PAC} + \beta''_1 + \beta''_2 T_{PAC} + \beta''_3 T_{PAC} \ln(k I_{PAC}) + \beta''_4 T_{PAC} \ln([O_2]) \quad (2.22)$$

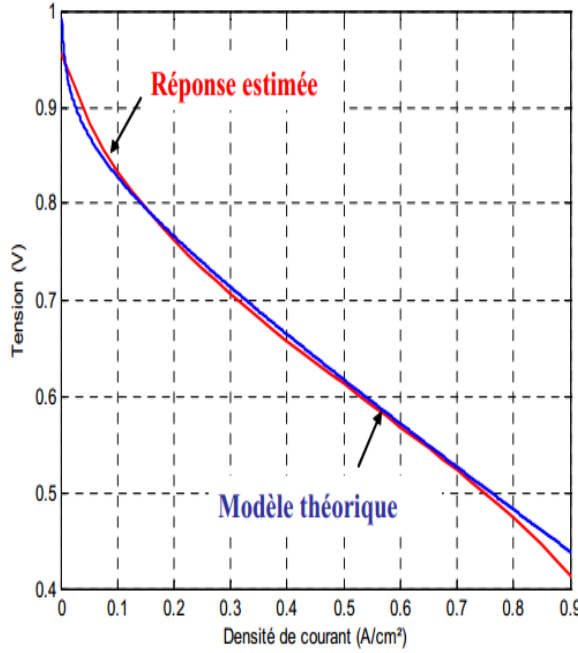
Avec : $\beta''_1, \beta''_2, \beta''_3, \beta''_4$, variables dont la fonction est similaire à celle de β_1 et β_2 .

$$[O_2] = \frac{P'_{O_2}}{5.08 \cdot P_0 \cdot 10^6 e^{\frac{-498}{T_{PAC}}}} \quad (2.23)$$

Où : P'_{O_2} est la pressions partielle de référence de l'oxygène.

$$E''_{Rev} = E_0 + \frac{RT_{PAC}}{2.F} \cdot \ln \left(\frac{P'_{H_2}}{P_0} \sqrt{\frac{0.21 P'_{O_2}}{P_0}} \right) \quad (2.24)$$

Malgré sa complexité relative, ce modèle s'adapte bien à nos besoins. La Figure II.13 montre la courbe de polarisation qui en découle comparée à celle d'une cellule de la PAC prévue. Pour définir les valeurs des paramètres, on s'est basé sur [S.Wal01] [D.Can02].



Paramètres du modèle

$$P'_{H_2} = 2 \cdot 10^5 Pa \quad P'_{O_2} = 2 \cdot 10^5 Pa$$

$$R_t = 0.4 \cdot 10^{-4} \Omega \quad T_{PAC} = 343 K$$

$$\beta''_1 = -0.922 \quad k = 35 \cdot 10^{-3}$$

$$\beta''_2 = 0.00312 \quad \beta''_3 = -9.92 \cdot 10^{-5}$$

$$\beta''_4 = 7.4 \cdot 10^{-5}$$

Figure II.13 Comparaison des courbes de polarisation.

Ce modèle de PAC peut être cependant simplifié mathématiquement. Cette simplification a pour but d'obtenir un modèle plus facile à implémenter et par conséquent un poids de calcul moindre. L'équation résultante (équation (2.26)) ainsi que les valeurs des composants se basent sur [S.Wal01] :

$$V_{PAC}(I_{PAC}) = E''_{Rev} - R_t \cdot I_{PAC} - \alpha_{PAC} \cdot I_{PAC}^{K_c} + \beta''' \ln(X_{\%O_2}) \quad (2.25)$$

Où β''' est un paramètre de calage de l'équation dépendant de T_{PAC} , K_c et α_{PAC} sont des paramètres représentant les surtensions et $X_{\%O_2}$ le pourcentage d'oxygène en sortie de la PAC.

Cependant ces modèles ne représentent que la réponse statique d'une cellule. Pour obtenir la réponse de tout le stack, il faut tenir compte du nombre de cellules mises en série (NC) pour la tension et de la surface active de chaque cellule pour le courant. Néanmoins, l'empilement des cellules de PAC n'est pas aussi simples à modéliser, car toutes les cellules n'ont pas la même réponse et ne sont pas dans les mêmes conditions physiques. Pour pallier cette difficulté, nous nous sommes inspirés des travaux réalisés dans le cadre du projet FEBUSS pour bien adapter la réponse théorique à celle attendue dans la réalité.

L'équation déterminant la réponse de tout le stack est présentée ci-dessous :

$$V_{PAC}(I_{PAC}) = N_C \cdot E''_{Rev} - R_t \cdot I_{PAC} - \alpha_{PAC} \cdot I_{PAC}^{K_c} + \beta''' \ln(X_{\%O_2}) \quad (2.26)$$

La Figure II.14 compare les courbes de polarisation : celle de la PAC estimée avec celle du modèle simplifié pour tout le stack. Notons la similitude entre les deux réponses. Cela valide la modélisation proposée.

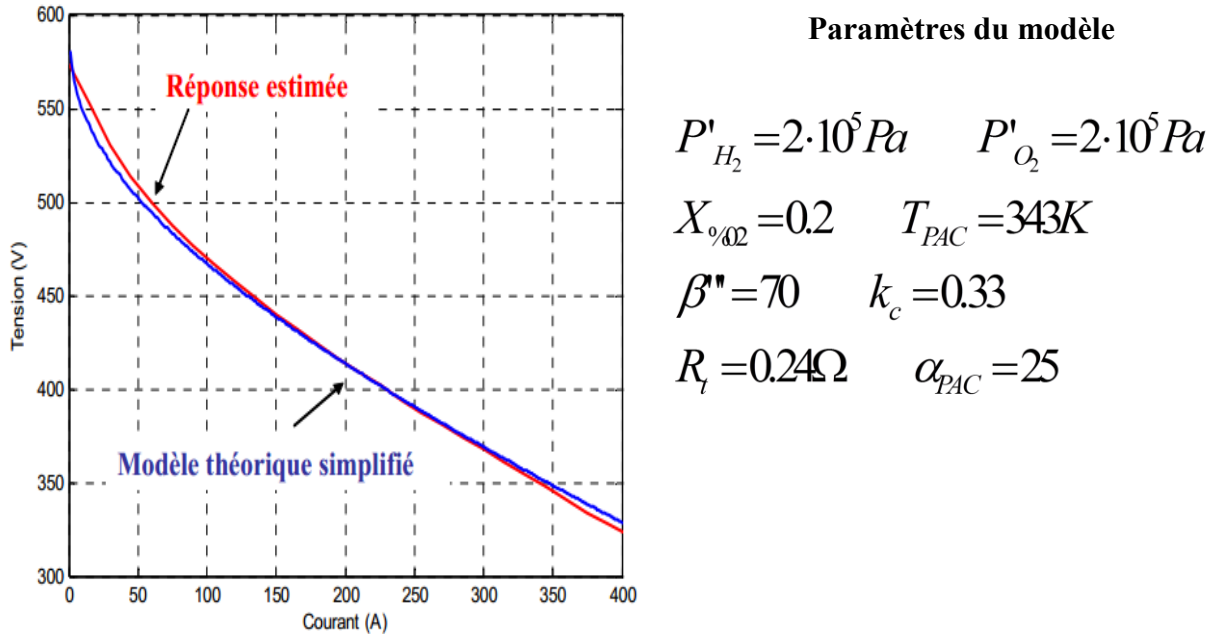


Figure II.14 Comparaison de la courbe dépolariation, modèle simplifié et estimé.

II.6.2 Modèle dynamique

Le comportement dynamique d'une PAC est conditionné par des phénomènes additionnels à ceux présentés précédemment. Par exemple, la concentration des espèces n'est plus considérée comme constante. Ces phénomènes obligent donc à une approche différente pour la modélisation d'une PAC.

L'analyse dynamique ici dévoilée prend en compte les phénomènes de transport de matière dans la couche de diffusion et les transferts de charge aux interfaces. Cependant, les phénomènes de transport de matière et de charge dans la couche active sont négligés.

L'étude dynamique se base sur la réponse de la PAC face aux petites perturbations autour d'un point de fonctionnement. En fonction de la fréquence de ces perturbations, le comportement de la PAC sera différent.

Le principe de modélisation se base sur l'impédance mètre [D.Can02] [S.wal01]. Elle consiste en la modélisation de la PAC par des circuits électriques équivalents qui représentent les Fonctions Transfert (FT) des éléments composants une cellule : membrane, électrodes... La structure de ces circuits équivalents varie en fonction des fréquences analysées, car certains

phénomènes sont prépondérants par rapport à d'autres, or la dynamique constitue le principal paramètre pour l'utilisation d'un modèle.

Le circuit électrique équivalent d'une PAC peut être illustré par la Figure II.15.

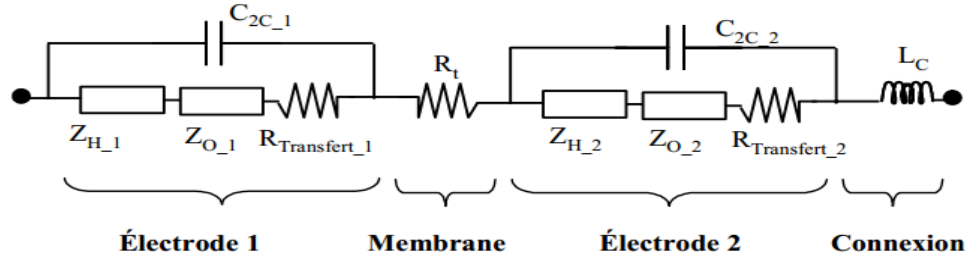


Figure II.15 Circuit équivalent complet d'une cellule de PAC.

Le rôle de chaque élément est décrit ci-dessous :

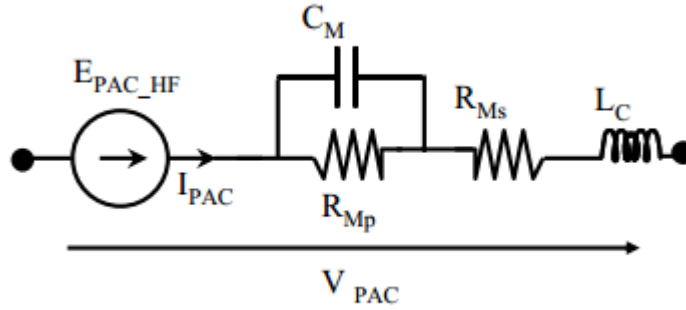
- Le terme inductif, L_C , modélise l'impédance des circuits électriques comme celle des fils de connexion. Son influence se situe principalement aux hautes fréquences ;
- La résistance R_t concerne la modélisation de la membrane principalement ;
- Les impédances faradiques de chaque électrode se décomposent en plusieurs éléments. Z_{H_1} , Z_{H_2} , Z_{O_1} et Z_{O_2} représentent la concentration de chaque espèce au sein des électrodes. Ces impédances prennent en compte les conditions de transfert de charge. La structure de ces impédances peut varier en fonction de la plage de fréquence à analyser ;
- $R_{Transfert_1}$ et $R_{Transfert_2}$ sont les résistances de transfert de chaque électrode ;
- Les condensateurs, C_{2C_1} et C_{2C_2} , modélisent un phénomène parasite capacitif des électrodes. Ce phénomène est connu sous le nom de « capacité de double couche » qui est liée à la diffusion des espèces [D.Can02].

Compte tenu de tout cela, on a développé deux modèles en fonction de la plage de fréquence de fonctionnement. On s'est basé sur [Ger96] [D.Can02] [D.B.V.06] [S.Wal01].

a) Modèle hautes fréquences

Ce modèle englobe les impédances des deux électrodes en une seule pour faciliter la simulation. Le domaine d'utilisation est celui des fréquences supérieures à 1 kHz. Ce modèle est donc destiné à l'analyse de l'IP à hautes fréquences : influence de la commande rapprochée, évaluation des ondulations du courant, validation des régulateurs.

La Figure II.16 illustre le modèle utilisé



Figure(II.16): Modèle hautes fréquences.

Les paramètres et les équations représentatives de ce modèle sont donnés ci-dessous.

$$C_M \frac{dV_{CM}}{dt} = I_{PAC} - \frac{V_{CM}}{R_{Mp}} \quad (2.27)$$

$$L_C \frac{dI_{PAC}}{dt} = V_{PAC} - I_{PAC} \cdot R_{MS} - E_{PAC_HF} - V_{CM} \quad (2.28)$$

$$E_{PAC_HF}(I_{PAC}) = E''_{Rev} - \alpha \cdot I_{PAC}^{K_c} + \beta''' \ln(X_{\%O_2}) \quad (2.29)$$

Les valeurs numériques de ces paramètres sont celles prévues dans le rapport FEBUSS concernant la PEM de 100 kW.

b-Modèle moyennes fréquences

Egalement, les deux électrodes sont représentées par une seule impédance. La plage de fréquence se situe entre plusieurs hertz et 1 kHz. Son utilisation principale est le réglage des correcteurs. Il sert également pour le dimensionnement de l'IP et pour l'analyse de certains auxiliaires de la PAC. Le modèle est présenté par la Figure II.17.

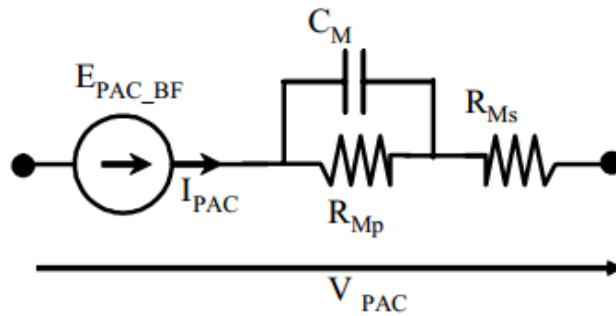


Figure II.17 Modèle basses fréquences.

Les équations décrivant le modèle sont (2.27) et (2.29). Les valeurs des paramètres sont les mêmes que celles des modèles hautes fréquences.

II.7 Générateur à PAC

Dans la réalité, une PAC ne peut pas fonctionner toute seule. En fait, de nombreux éléments additionnels sont nécessaires. Ces éléments assurent de bonnes conditions de fonctionnement et adaptent l'énergie produite par la PAC aux besoins de la charge. Ils dépendent fortement de trois facteurs :

- Le type de PAC employée ;
- L'application envisagée ;
- La localisation du système.

Malgré sa généralité, cette description se focalise sur la pile de type PEM.

Les auxiliaires peuvent être classifiés selon leur fonction comme le diagramme de la Figure II.18 le montre.

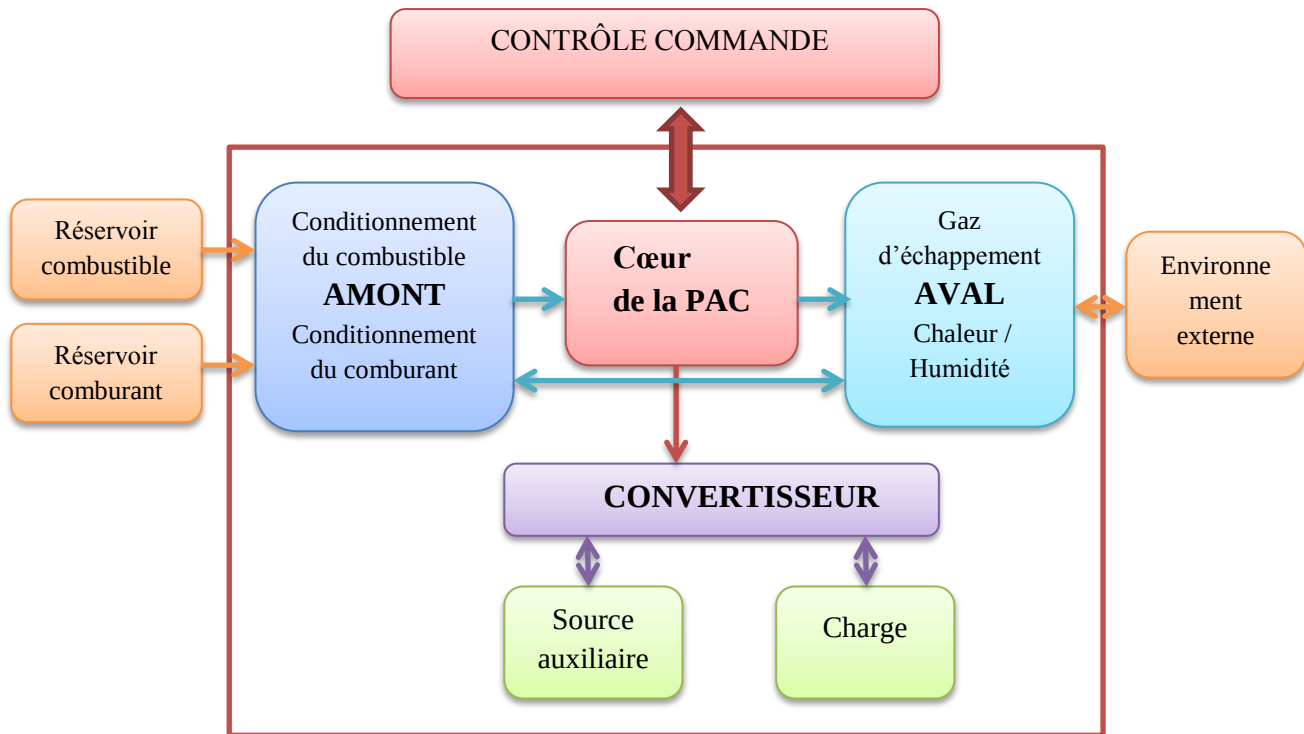


Figure II.18 Schéma global d'un générateur à PAC.

II.7.1 En amont de la PAC

II.7.1.1 L'alimentation du combustible

Les PAC peuvent être alimentées en :

- hydrogène pur stocké ;
- combustible (gaz naturel, essence, méthanol..) qui doit être réformé (sauf pour les DMFC).

Pour produire l'hydrogène sur place, les PAC ont besoin d'un reformage du combustible qui est généralement réalisé à des températures supérieures à 350 °C.

Ce processus peut se faire à l'intérieur de la PAC ou à l'extérieur en fonction de la température de fonctionnement. Les PAC à haute température ont un reformeur interne tandis que pour celles à basse température, il se situe à l'extérieur. Le reformage interne conduit à de meilleurs rendements énergétiques à pression atmosphérique. Par contre, la PAC est plus complexe et le coût de maintenance plus élevé.

Le reformeur externe d'une PAC se base sur les techniques connues de vaporeformage et d'oxydation partielle. La seule différence par rapport à un reformeur classique est la taille.

Le choix du dispositif tiendra compte des critères de production : démarrages rapides et fréquents, réponse dynamique, compacité, etc.

Le choix de la technologie et du combustible dépendent énormément de l'application et on doit prendre en compte le type de PAC utilisé, l'énergie primaire disponible, le degré de pureté de l'hydrogène, les contraintes, etc. Du fait de la complexité du processus, de nombreuses topologies cohabitent selon la disposition des échangeurs de chaleur, des turbocompresseurs, des radiateurs.

Dans le domaine stationnaire, le gaz naturel semble être la principale source d'énergie primaire du fait de :

- sa disponibilité (large réseau de distribution dans les pays développés) ;
- son coût compétitif ;
- réserves importantes.

En outre, la quantité d'hydrogène consommée par une PAC fonctionnant continûment conduit à une alimentation en gaz naturel via des pipelines. Pour les autres applications, le choix est plus large : méthanol, éthanol, essence, hydrogène pur. car les contraintes sont très différentes selon l'application.

D'un point de vue électrique, le reformeur est l'élément le plus contraignant pour la dynamique. Cela est dû aux nombreuses réactions chimiques concernées et à l'inertie thermique très grande. En plus, un tel processus consomme une grande partie de l'énergie produite par la PAC. C'est pourquoi il est très intéressant d'intégrer le reformeur au cœur de la PAC afin de réduire la consommation thermique.

II.7.1.2 L'alimentation en comburant

Le comburant généralement utilisé est de l'oxygène pris dans l'air ambiant sauf pour des installations particulières comme par exemple les sous-marins et les navettes spatiales pour lesquels on utilise de l'oxygène pur. L'alimentation peut se faire via une pompe ou via un compresseur. Dans le premier cas, la PAC travaille à pression atmosphérique tandis que dans le deuxième, elle travaille sous pression. Le choix du mode de fonctionnement dépend de l'installation, car ceci influence le rendement du générateur (conversion électrochimique et consommation du compresseur) ainsi que le procédé d'humidification des réactifs. A pression atmosphérique, les rendements en tension sont inférieurs mais le système physique est plus simple.

La consommation énergétique d'un compresseur qui dépend fortement du point de fonctionnement, est considérable : elle peut représenter jusqu'à 20 % de la consommation

totale. Il constitue également, une limitation pour la réponse dynamique de la PAC à cause de ses constituants mécaniques. C'est donc un élément critique du générateur.

L'air ambiant est souvent filtré à cause des polluants à travers des filtres volumineux qui induisent des pertes de compression. De plus, ils supportent mal les hautes températures et on doit procéder à une régulation de la température de l'air ambiant.

Habituellement, les PEM fonctionnent sous pression, car cela augmente la densité de puissance et facilite la gestion hydraulique et thermique. Mais le système devient plus complexe et la durée de vie peut se voir réduite légèrement. En outre, un humidificateur doit être placé après le compresseur pour humidifier les membranes.

II.7.2 En aval de la PAC

II.7.2.1 Les gaz d'échappement

Pour générer de l'énergie, il est essentiel d'évacuer les gaz à l'anode (gaz inertes) ainsi qu'à la cathode (air saturé en eau), puisqu'ils empêchent la réaction.

A l'anode, deux modes de gestion sont envisageables en fonction de la sortie :

- **Mode bouché** : Il n'est applicable que si l'hydrogène est très pur et si l'électrolyte n'est que très peu perméable vis-à-vis de ce qui vient de la cathode. Ce système requiert une purge périodique. Avec ce fonctionnement, au moins 95 % de l'hydrogène réagit ;
- **Mode non bouché** : Si la stœchiométrie est proche de l'unité, presque tout l'hydrogène peut être consommé. La partie restante est évacuée vers un brûleur catalytique. Si, par contre, une grande quantité d'hydrogène ne réagit pas, elle est réinjectée à la PAC à travers un circuit de recirculation après un traitement. Ce dernier mode de fonctionnement est plus complexe mais conduit à un meilleur rendement.

A la cathode, l'air appauvri en oxygène et saturé en eau, peut être réutilisé ou par contre être rejeté dans l'atmosphère. On peut en tirer parti du fait de la pression résiduelle, de son énergie calorifique et de la présence d'eau à la température de la PAC.

Après une séparation entre l'air et l'eau, il est assez fréquent d'utiliser cette eau pour humidifier les gaz en amont et pour le processus du reformeur. Cependant, de l'eau est aussi produite par la PAC, donc il faudra également prévoir de l'évacuer.

Si la PAC travaille sous pression, une turbine utilisant cet air permet de récupérer une partie de l'énergie de compression, augmentant ainsi le rendement global.

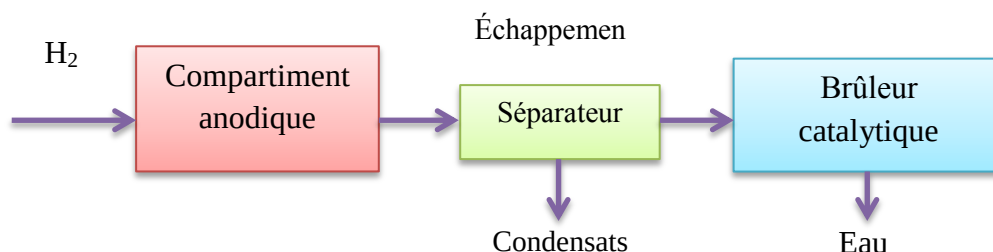


Figure II.19 Principe d'échappement de l'hydrogène.

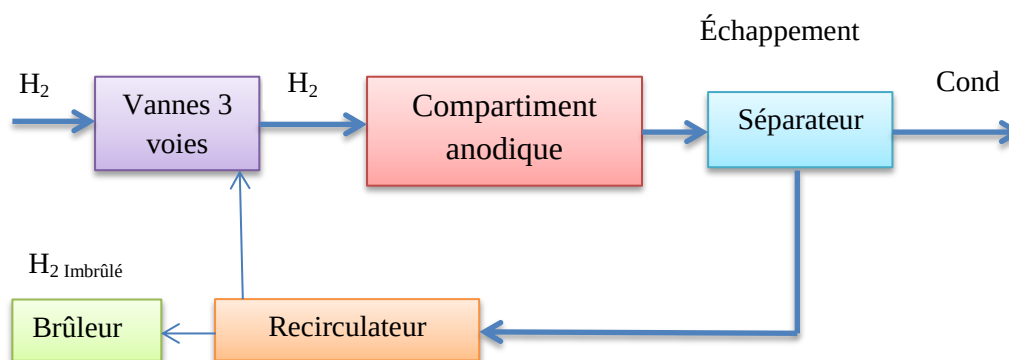


Figure II.20 Schéma de récupération de l'hydrogène non brûlé.

II.7.2.2 Interface électrique

Comme il a déjà été indiqué, l'énergie générée par une PAC a la particularité de l'être avec de forts courants continus et généralement avec une dynamique lente.

Néanmoins la nature des charges électriques est généralement alternative et requiert une dynamique rapide, bien qu'elle puisse être très variée. Cela exige donc l'utilisation d'une interface électrique de puissance entre les deux.

II.7.2.3 Gestion de la chaleur

La réaction globale d'une PAC est exothermique. Il y a de plus d'autres sources de chaleur dans le système global : le reformeur où ont lieu des réactions exothermiques, le compresseur, et d'autres éléments électriques tels que les moteurs de pompes et les convertisseurs. Toutefois,

quelques éléments consomment de la chaleur : réactions endothermiques du reformage (vaporeformage) ou l'apport de chaleur nécessaire pour l'humidification des gaz.

Le générateur a donc besoin d'un système de gestion thermique, plus précisément de refroidissement, pour que la température reste toujours dans une plage garantissant le bon fonctionnement de la PAC. Pour évacuer la chaleur, on utilise généralement des échangeurs (la plupart du temps avec de l'eau liquide ou surchauffée) composés de deux circuits : un circuit interne pour la PAC et un autre externe pour son utilisation.

Dans certains cas, cette chaleur est simplement évacuée vers l'atmosphère et donc, un module de refroidissement est indispensable. Par contre, dans d'autres cas, la quantité de chaleur générée permet son exploitation (système de chauffage, réseau de chaleur et même cogénération). Cette exploitation dépend énormément du type de PAC et de l'application. Un cycle combiné est aussi possible, mais à l'état actuel, il n'est envisageable que pour des grandes unités utilisant une MCFC ou SOFC.

II.7.2.4 Gestion de l'eau

Dans le cas d'une PEM, l'eau est produite sous forme liquide à la cathode ; pour d'autres PAC (SOFC ou MCFC) elle l'est à l'anode. Comme il a été indiqué précédemment, la gestion de l'eau constitue un point vital et elle doit toujours être régulée.

II.7.3 Générateurs auxiliaires

Même si le générateur est autonome en régime permanent, il ne l'est pas lors du démarrage. Ainsi, le système a besoin d'une source auxiliaire d'énergie pour assurer sa propre consommation. Cette source d'énergie auxiliaire est aussi nécessaire par des raisons de sécurité (panne au niveau de la PAC ou de la charge).

Ce besoin énergétique se matérialise par deux sources :

- **Une source d'énergie thermique :** Certaines PAC et des éléments du générateur comme le reformeur travaillent à des températures élevées. Pour démarrer, ils doivent être chauffés par un élément externe, généralement des brûleurs ;
- **Une source d'énergie électrique :** Pour démarrer, le contrôle et l'IP ont besoin d'électricité. Celle-ci est généralement fournie par des batteries rechargeables, lorsque le système arrive au régime permanent, cette source peut alors être utilisée pour améliorer le rendement et la dynamique du système.

8. Conclusion

Les PEMFC présentent des atouts indéniables, un électrolyte solide, un rendement pouvant aller jusqu'à 60% pour la pile et 40% pour le système, une bonne dynamique et une température de fonctionnement basse. Certains inconvénients sont liés à cette faible température comme la forte sensibilité au monoxyde de carbone. L'hydratation des gaz et de manière générale la gestion de l'eau constitue un défi qui prend toute son importance aux très faibles températures (en dessous de zéro degré Celsius).