

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE SUPERIEURE EN SCIENCES APPLIQUEES
--T L E M C E N--



المدرسة العليا في العلوم التطبيقية
École Supérieure en
Sciences Appliquées

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

المدرسة العليا في العلوم التطبيقية
-تلمسان-

Mémoire de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : **Électrotechnique**
Spécialité : **Énergie et environnement**

Présenté par : **BENRAYA Yamina**

Thème

Etude et modélisation d'une pile à combustible

Soutenu publiquement, le 27 / 10 /2020, devant le jury composé de :

| | | | |
|--------------------|-----|----------------|--------------------------|
| Mme I. Bousmaha | MCB | ESSA Tlemcen | Présidente |
| Mr. M. Mebrouki | MCA | ESSA Tlemcen | Directeur de mémoire |
| Mr. N. Abouchabana | MCA | Univ. Laghouat | Co- Directeur de mémoire |
| Mr A. Kerboua | MCB | ESSA Tlemcen | Examinateur |
| Mme M. Bouchaour | MCA | Univ. Tlemcen | Examinatrice |

Année universitaire : 2019 /2020



Abréviations

1. PAC : pile à combustible
2. PEMFC : pile à combustible à membrane échangeuse de proton (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)
3. AFC : pile à combustible alcaline (Alkaline Fuel Cell)
4. DMFC : pile à combustible à méthanol direct (Direct Methanol Fuel Cell)
5. PAFC : pile à combustible à acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cell)
6. SOFC : pile à combustible à oxyde solide (Solid Oxyde Fuel Cell)
7. MCFC : pile à combustible à carbonates fondues (Molten Carbonate Fuel Cell)
8. OX : oxydation
9. RED : réduction
10. PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur
11. MEA : Assemblage membranes-électrodes (Membranes Electrodes Assembly)
12. GDL : Couches de diffusion pour gaz (Gas Diffusion Layers)
13. BPP : Plat bipolaire (Bi-Polar Plate)
14. ΔG : variation d'enthalpie
15. ΔS : variation d'entropie

Résumé

Ce mémoire traite un type des énergies renouvelables, à savoir l'énergie de l'hydrogène, et plus précisément la pile à combustible. Le fonctionnement de la pile, ses caractéristiques et les technologies qui s'y réfèrent sont étudiés. Ce travail est consacré à la modélisation d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Ce type de pile à combustible est utilisé dans plusieurs domaines comme le transport. Le mécanisme de fonctionnement de cette pile est très intéressant : elle convertit l'énergie chimique en énergie électrique selon les réactions d'oxydo-réductions, avec un dégagement d'eau et de chaleur. La modélisation et la simulation sur Matlab nous a permis de comprendre les caractéristiques de polarisation et de puissance et l'influence des paramètres sur le fonctionnement de la pile.

Abstract

This dissertation treats one of the renewable energies : hydrogen energy, more precisely the fuel cell, how it works, the characteristics, and technologies that refer to. One of technologies was interesting to study 'proton-exchange membrane fuel cell PEMFC', fuel cell used in many domains, especially in transport. The working mechanism of this cell is very important : it converts the chemical energy into redox reactions with a release of water and heat. Modelling and simulation on Matlab allows us to better understand the characteristics of polarization and power and the influence of parameters on the cell operating.

Dédicace

À la personne qui a sacrifié sa vie pour sa famille, et qui a relevé le défi d'assurer mes études, à l'homme qui a éclairé le chemin de ma réussite, à toi mon cher père.

À la prunelle de mes yeux, celle qui m'a toujours soutenue pour qu'elle me voit au sommet, à toi ma chère mère.

Au bonheur de ma vie :

*Ma jolie sœur Hasima et mes chers frères Yacine, Salah
et Aissa*

À toute ma famille sans exception.

À toutes mes très chères amies.

*À tous mes collègues de la promotion électrotechnique
2017/2020*

Je dédie mon modeste travail pour vous tous...

Remerciements

Au terme de ce modeste travail de recherche, tout d'abord je rends grâce à ALLAH de nous donner la force et le courage dans notre vie. En premier lieu, je tiens à remercier mon encadreur de mémoire, notre professeur qui travaille avec responsabilité et qui respecte la science monsieur Mohamed MEBROUKI pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail de master, pour sa patience, ses encouragements et ses conseils ; merci infiniment monsieur. Je remercie également toute l'équipe pédagogique de l'école supérieure en sciences appliquées de Tlemcen (ESSAT). Je voudrais témoigner ma plus vive sympathie à mes camarades, chacun par son nom, ma deuxième famille ; on a passé vraiment de bons moments ensemble durant ces trois années. La fin est pour les plus proches comme le proverbe chinois dit : quand tout va bien on peut compter sur les autres, mais quand tout va mal on ne compte que sur la famille. A mes parents, je ne peux jamais vous remercier assez, à mes frères : Yacine, Salah et Aissa et ma jolie soeur Halima, vous êtes mon bonheur.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Abréviations | iii |
| Résumé | v |
| Abstract | vi |
| Remerciements | ix |
| Table des matières | xi |
| Liste des figures | xiii |
| Liste des tableaux | xv |
| Introduction | 1 |
| 1 L'état d'art sur la pile à combustible | 3 |
| 1 Introduction | 3 |
| 2 Pile à combustible (PAC) | 3 |
| 2.1 Définition : | 3 |
| 2.2 Historique de la pile à combustible (fuel cell) | 4 |
| 2.3 Les différents types de piles à combustible | 5 |
| 2.4 Principe général de fonctionnement d'une pile à combustible | 6 |
| 2.5 Fonctionnement des différents types de piles à combustible | 7 |
| 3 Domaines d'application de la pile à combustible | 12 |
| 3.1 Utilisation de la pile à combustible dans différents capteurs : | 12 |
| 3.2 Application portable | 12 |
| 3.3 Applications dans le transport | 13 |
| 3.4 Applications stationnaires : | 14 |
| 3.5 Applications futures | 15 |
| 4 Avantages et inconvénients des piles à combustible | 15 |
| 5 Conclusion | 16 |
| Bibliographie | 17 |
| 2 Étude et modélisation de la pile à combustible de type PEM | 19 |
| 1 Introduction : | 19 |
| 2 Structure de la pile à combustible de type PEM | 19 |
| 3 Les phénomènes dans la pile à combustible PEM | 20 |
| 3.1 Phénomène du fluidique | 21 |
| 3.2 Phénomène électrochimique | 21 |
| 3.3 Le phénomène thermique | 21 |
| 3.4 Phénomène thermodynamique | 21 |
| 4 Caractéristique de polarisation de la pile à combustible PEM | 22 |
| 5 Modélisation d'une pile PEM | 22 |
| 5.1 Débits d'hydrogène, d'oxygène et de l'eau d'entrée | 23 |

| | | |
|---|---|-----------|
| 5.2 | Résistance interne | 23 |
| 5.3 | Pertes ohmiques | 23 |
| 5.4 | Surtension d'activation | 23 |
| 5.5 | Résistance d'activation | 23 |
| 5.6 | Pression d'hydrogène | 23 |
| 5.7 | Pression de l'oxygène | 24 |
| 5.8 | Pression de l'eau | 24 |
| 5.9 | Potentiel thermodynamique | 25 |
| 5.10 | Tension d'une cellule unitaire de la PEM | 25 |
| 5.11 | Tension d'un empilement (stack) : | 25 |
| 5.12 | Puissance d'une pile à combustible PEM | 25 |
| 6 | Rendement d'une pile à combustible PEM | 25 |
| 7 | Conclusion : | 26 |
| Bibliographie | | 27 |
| 3 Simulation et discussion des résultats | | 29 |
| 1 | Introduction | 29 |
| 2 | Modélisation dynamique | 29 |
| 2.1 | Explication | 29 |
| 3 | Discussion | 29 |
| 4 | Puissance d'une pile à combustible PEM | 32 |
| 4.1 | Discussion | 33 |
| 5 | Comparaison avec le modèle utilisé sur le logiciel MATLAB/Simulink (R2015a) . | 33 |
| 6 | Conclusion | 34 |
| Bibliographie | | 35 |
| Conclusion générale et perspectives | | 37 |

Liste des figures

1. Figure (1.1) : Schéma de principe d'un assemblage de cellules élémentaires : Cathode-électrolyte-Anode et inter connecteur.
2. Figure (1.2) : Pile à combustible pour automobile développée en 2006.
3. Figure (1.3) : Expérience de Sir W.Grove en 1839.
4. Figure (1.4) : Principe de fonctionnement de la pile à combustible.
5. Figure (1.5) : Le fonctionnement de la AFC.
6. Figure (1.6) :Le fonctionnement de la pile de type PEMFC.
7. Figure (1.7) : Le fonctionnement de la PAFC.
8. Figure (1.8) : Le fonctionnement de la DMFC.
9. Figure (1.9) : Le fonctionnement de la SOFC.
10. Figure (1.10) : Le fonctionnement de la MCFC.
11. Figure (1.11) : Domaines applications des piles à combustible.
12. Figure (1.12) : Pile à combustible portable pour recharger un smartphone avec de l'eau.
13. Figure (1.13) : Honda FCX Clarity en 2009.
14. Figure (1.14) : Toyota Mirai 2015.
15. Figure (1.15) : Le train Alstom Coradia Iint roulant en Allemagne (2018).
16. Figure (2.1) :Empilement de cellules (Science Daily, 2005).
17. Figure (2.2) :La structure d'une cellule unitaire (Men00).
18. Figure (2.3) :L'ensemble des phénomènes au coeur de la pile.
19. Figure (2.4) : Caractéristiques tension-courant de la PEMFC.
20. Figure (3.1) : Modélisation dynamique de la pile à combustible PEM sur Matlab Simulink.
21. Figure (3.2) : La polarisation de la pile à combustible.
22. Figure (3.3) : Les pertes d'activation.
23. Figure (3.4) : Les pertes ohmiques.
24. Figure (3.5) : Les pertes de transport de masse.
25. Figure (3.6) : Effet de temperture sur la polarisation.
26. Figure (3.7) : Courbe de la puissance de la PEM.

Liste des tableaux

1. Tableau (1.1) : Différents types de la pile à combustible.
2. Tableau (3.1) : Les valeurs des paramètres utilisés dans la simulation.

Introduction

L'exploitation démesurée des énergies fossiles présente une double menace sur notre planète ; d'une part elle expose la planète à l'épuisement de ses réserves naturelles et contribue à la dégradation par l'effet de serre et autres phénomènes à la dégradation du système climatique de notre planète. Il est devenu plus que nécessaire pour la population mondiale de trouver et améliorer des ressources d'énergies renouvelables inépuisables et non polluants.

Parmi les divers ressources renouvelables qui existent aujourd'hui, le dihydrogène apparait comme un vecteur énergétique très intéressant. Le développement de l'utilisation de l'hydrogène repose en grande partie sur la pile à combustible, un dispositif qui permet de convertir l'énergie de l'hydrogène en électricité : une technologie d'avenir mais d'une application ancienne puisque elle fonctionne sur le mécanisme inverse de l'électrolyse de l'eau.

Ce mémoire traite de la pile à combustible, son fonctionnement et sa modélisation. Dans le premier chapitre nous commençons par définir les caractéristiques physico-chimiques de la pile à combustible en rappelant l'historique de son utilisation, en citant les différents types qui existent et leur fonctionnement passant par les domaines d'application, avec les avantages et les inconvénients de son utilisation. Le deuxième chapitre est consacré à la pile à combustible à membrane échangeuse de protons la PEMFC ; la pile la plus prometteuse dans le domaine de transport et la plus développée. On présente dans ce chapitre la structure physique de cette pile, les phénomènes qui ont lieu au coeur de cette pile, sa polarisation et la modélisation mathématique. On traite du potentiel théorique et les différents pertes. En fin du chapitre, on donne les relations de la tension de sortie, la puissance et le rendement de la pile à combustible de type PEM. Enfin, nous présentons dans le troisième chapitre le modèle dynamique basé sur les équations du chapitre précédent et la simulation du système à l'aide du logiciel Matlab/Simulink, pour avoir les caractéristiques (I-V) et (P-I), et l'influence de différents paramètres sur le fonctionnement de la pile.

Chapitre 1

L'état d'art sur la pile à combustible

1 Introduction

L'énergie renouvelable est l'avenir. Le rêve d'être assuré énergétiquement surtout pour les pays industrialisés et développés frappe avec empressement sur la porte de l'intégration des ressources renouvelables pour remplacer les énergies fossiles.

D'autre part, l'hydrogène est l'élément chimique le plus abondant dans l'univers et l'un des vecteurs potentiels d'énergie à l'avenir pour le stockage de l'électricité [1]. Il est particulièrement intéressant pour valoriser des énergies renouvelables ou pour limiter les impacts environnementaux liés aux émissions de carbone. Dans le contexte actuel de l'évolution du système énergétique, il est pertinent de s'appuyer sur des technologies avancées utilisant l'hydrogène, en particulier la pile à combustible (PAC) [2, 3, 4] ; la solution surprenante dont il est question dans cette mémoire.

Il existe trois grands domaines dans lesquels la pile à combustible (PAC) est développée : le portable, le transport et le stationnaire. Dans ce chapitre nous allons présenter l'état de l'art sur la pile à combustible historique, fonctionnement principal et les différents types qui existent actuellement.

2 Pile à combustible (PAC)

2.1 Définition :

La pile à combustible (PAC), fuel cell en anglais, est un dispositif électrochimique qui convertit directement l'hydrogène en énergie électrique en chaleur et en eau (vapeur), par une oxydation catalytique d'un combustible avec un très bon rendement, où le combustible est fréquemment l'hydrogène et l'oxydant est généralement l'oxygène de l'air [5]. Lorsque l'hydrogène est introduit par l'anode le catalyseur le décompose en électrons et en protons (une oxydation), les protons passent à travers l'électrolyte (solution aqueuse, saturée ou non, membrane céramique etc.), et réduisent l'oxygène à la cathode en formant de l'eau, alors que les électrons transitent par le circuit externe créant une source d'électricité (voir figures (1.1),(1.2)).

Dans le langage courant, les piles à combustible utilisant généralement l'hydrogène ou un combustible hydrogéné sont appelées : piles à hydrogène [5].

A la différence d'une batterie, dans une pile à combustible, les électrodes ne sont pas consommées avec le temps et les produits ne sont pas stockés à l'intérieur de la pile ; le combustible et le comburant proviennent d'une source externe et, aussi longtemps qu'ils sont fournis à la pile, l'électricité continue de circuler.

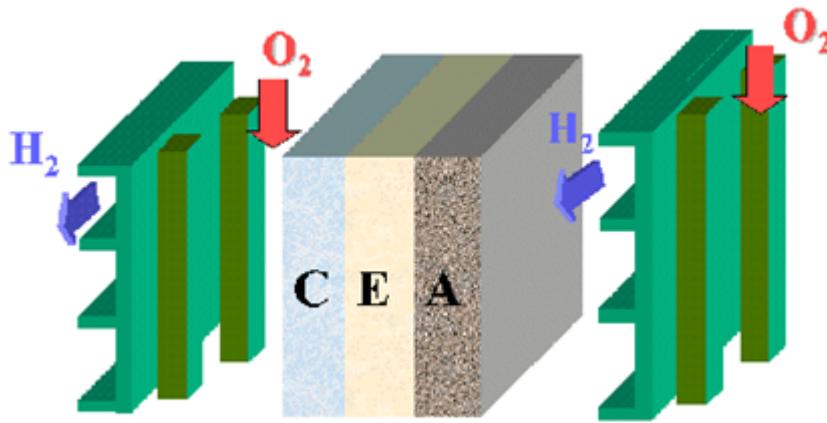


FIGURE 1.1 – Schéma de principe d'un assemblage de cellules élémentaires : Cathode-Électrolyte-Anode et inter connecteur [5]

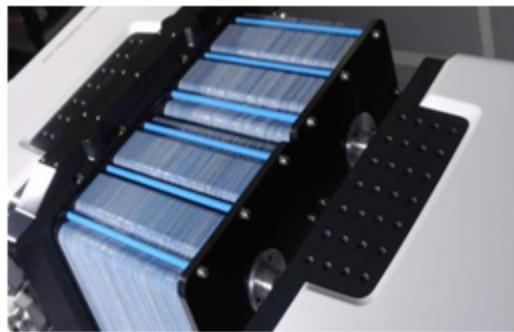


FIGURE 1.2 – Pile à combustible pour automobile développée en 2006 [6].

2.2 Historique de la pile à combustible (fuel cell)

En 1802, Sir Henry David énonça le principe de l'électrolyse inverse en mettant en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène [5]. Partant de ce procédé, la pile à combustible a été découverte par Christian Schönbeinet en 1839. Le premier modèle a été réalisé par William Grove durant les trois années suivantes (voir figure (1.3)). La pile fonctionne à l'hydrogène et à l'oxygène, à basse température, avec des électrodes de platine et de l'acide sulfurique comme électrolyte.

Dans son expérience, W. Grove a utilisé un tube en U avec deux électrodes en platine. Grâce à un courant électrique, il parvint à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène : c'est ce que l'on appelle l'électrolyse. Mais en coupant ce courant, il constata que ces gaz donnaient lieu à un courant électrique de sens inverse au premier. Cependant, cette technique resta ensuite plus ou moins dans l'oubli tandis que se développaient les machines thermiques, les accumulateurs et les piles électriques. Pourtant des chercheurs continuèrent de s'intéresser à cette technologie.

En 1855, de nouveaux concepts à haute température, utilisant des électrolytes fondus, furent mis au point par W.W. Jacques qui a construit la deuxième pile à combustible de 1.5 KW. En 1889, Ludwing Mond et Carl Langer donnent à la pile à combustible son nom et introduisent les catalyseurs (platine) et perfectionnent l'électrolyte (la forme actuelle). En 1921, E. Baur découvrit l'importance de la cinétique et construisit une cellule fonctionnant à haute température (1000° C).

Au début du siècle, l'électrolyte est amélioré par l'introduction de nouveaux matériaux : carbonates fondus, oxydes solides, acide phosphorique qui seront la base des différents types

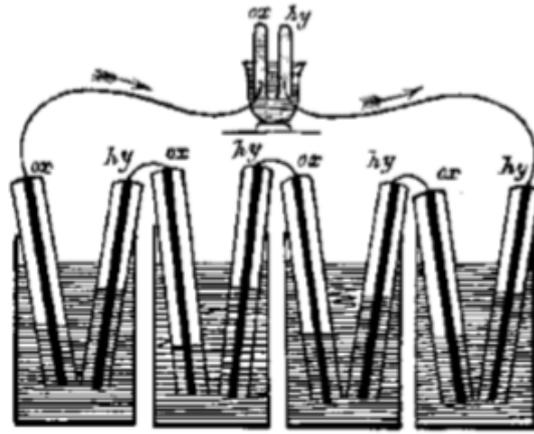


FIGURE 1.3 – Expérience de Sir W.Grove en 1839 [5]

des piles actuellement utilisées.

Ci-après une liste des dates importantes dans l'amélioration des piles à combustible [7, 8].

1. 1959 : pour la première fois de l'histoire, Harry Karl Ihrig, ingénieur chez ALLIS-CHALMERS a développé une pile à combustible d'une puissance de 15 KW pour la motorisation d'un tracteur.
2. 1960 : Utilisation par la NASA des piles à combustible pour alimenter les fusées.
3. 1991 : Commercialisation d'un moteur GPL fonctionnant au méthanol
4. Novembre 1998 : Grand système allemand de pile à hydrogène et solaire (Évaluation du prototype).
5. Septembre 2000 : La NASA lance une étude d'avions à hydrogène, incluant des cellules de carburant.
6. Février 2001 : L'agence des nations unies lance le projet d'autobus de cellule de carburant dans cinq pays en voie de développement.
7. 2002-2003 : Bus équipé d'une pile à combustible par Irisbus.
8. 2007-2008 : La pile à combustible est devenue compétitive sur le marché des automobiles et les autobus.
9. 2010 : Le surcout de la pile à combustible sera inférieur à 10% par rapport à un bus diesel.
10. 2015 : Des firmes comme General Motors, Toyota, Honda, Daimler et Hyundai commercialisent des véhicules équipés de piles à hydrogène.

2.3 Les différents types de piles à combustible

Les piles à combustible existent dans plusieurs types et elles sont classées selon la nature de l'électrolyte qui détermine la température de fonctionnement d'une part et d'autre part le type d'ions assurant la conduction ionique.

Ainsi, la classification repose essentiellement sur :

1. La nature de la membrane : liquide ou solide
2. La température de fonctionnement de la pile : basse ($60^{\circ}C$ - $250^{\circ}C$) ou haute ($600^{\circ}C$ - $1000^{\circ}C$)

Il existe six types de piles à combustible [5] :

2. PILE À COMBUSTIBLE (PAC)

1. Les piles à basse température fonctionnent entre $60^{\circ}C$ et $250^{\circ}C$
2. La pile à combustible alcaline (alkaline fuel cell : AFC)
3. La pile à combustible à membrane échangeuse de proton (Polymer electrolyte membrane fuel cell : PEMFC)
4. La pile à combustible à méthanol direct (direct methanol fuel cell : DMFC)
5. La pile à combustible à acide phosphorique (phosphoric acid fuel cell : PAFC)

Les piles à haute température fonctionnent entre $600^{\circ}C$ et $1000^{\circ}C$:

1. La pile à combustible à oxyde solide (solid oxide fuel cell : SOFC)
2. la pile à combustible à carbonates fondues (molten carbonate fuel cell : MCFC)

Dans le tableau (1.1), on donne les différents types de piles à combustible avec détails :

| PAC | Électrolyte | Température T($^{\circ}C$) | Combustible | Carburant | Domaine d'utilisation/ Gamme de puissance |
|-------|---|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---|
| AFC | Alcaline (KOH , $NaOH$) | 60-120 | H_2 pur | Air ou O_2 pur | Transport spa- tial et véhicule 1-100kW |
| PEMFC | Membrane à échange de pro- tons(Nafion) | 60-120 | H_2 pur | Air ou O_2 pur | Portable, transport, stationnaire 10kW-250kW |
| DMFC | Membrane à échange de protons (H_2SO_4) | 60-120 | CH_3OH mé- thanol | Air ou O_2 pur | Portable, trans- port 5kW |
| PAFC | Acide phos- phorique (H_3PO_4) | 150-220 | H_2 , CH_4 , CH_3OH | Air | Stationnaire 250W-11MW |
| MCFC | Mélange de $LiCO_3$ et de K_2CO_3 | 600-800 | H_2 , CH_4 | Air | Stationnaire 1kW-25MW |
| SOFC | Oxyde de zir- conium stabi- lisé ZrO_2 et Y_2O_2 | 750-1050 | H_2 , CH_4 , CH_3OH , CO | Air | Stationnaire 500W-10MW |

TABLE 1.1 – Différents types de piles à combustible [5]

2.4 Principe général de fonctionnement d'une pile à combustible

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible est décrit comme l'inverse de l'électrolyse de l'eau. En effet, il s'agit d'une combustion électrochimique contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau (vapeur) et de chaleur, selon la réaction chimique suivante [5] :



Dans les piles dites à acide, l'hydrogène est oxydé (décomposé en protons et électrons) à l'anode, les protons traversent ensuite l'électrolyte et se retrouvent sur la cathode. Le déséquilibre en électrons crée un pôle positif et un pôle négatif entre lesquels circulent les électrons produisant ainsi de l'électricité. Simultanément à la cathode, les protons réagissent avec les électrons et l'oxygène et donnent de l'eau (voir figure(1.4)).

Les deux équations d'oxydation/réduction sont les suivantes :

Oxydation :



Réduction :

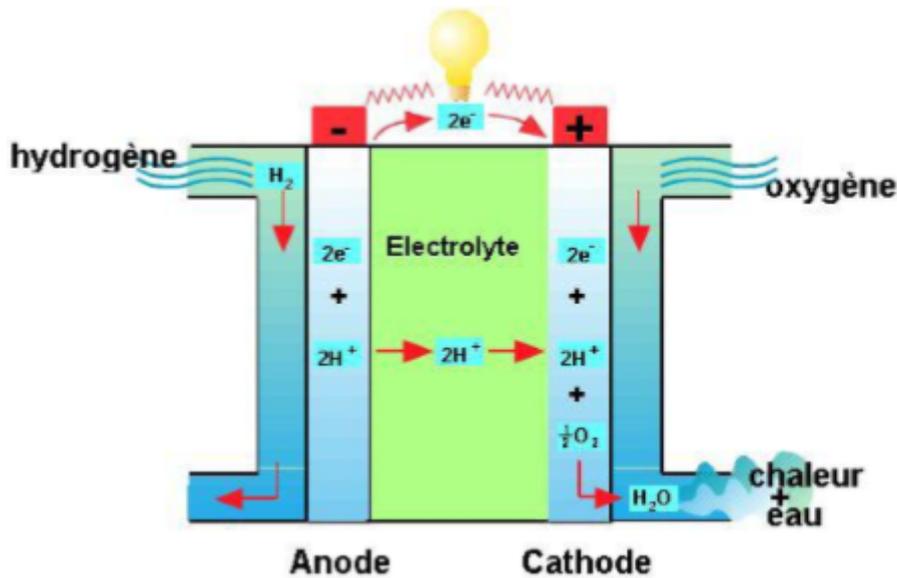
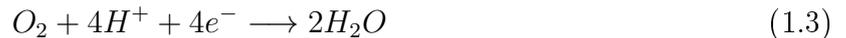


FIGURE 1.4 – Principe de fonctionnement d'une pile à combustible [5]

2.5 Fonctionnement des différents types de piles à combustible

Pile alcaline (AFC) :

Les piles de type AFC ont l'avantage d'avoir le meilleur rendement de toutes les piles à combustible [4, 9]. Cependant, elles travaillent correctement seulement en utilisant des gaz très purs ; ce qui est considéré comme un inconvénient majeur pour de nombreuses applications. La pile AFC était utilisée depuis le début des années 1940. On trouve ce type de piles à bord des vaisseaux spatiaux habités de la NASA depuis les trente dernières années avec un fonctionnement à des températures variant entre 120 et 150° C,

Les réactions mises en jeu sont les suivantes (voir figure (1.5)) :

1. Anode (électrode positive) :

Avec un catalyseur au nickel ou au platine-palladium, on a :



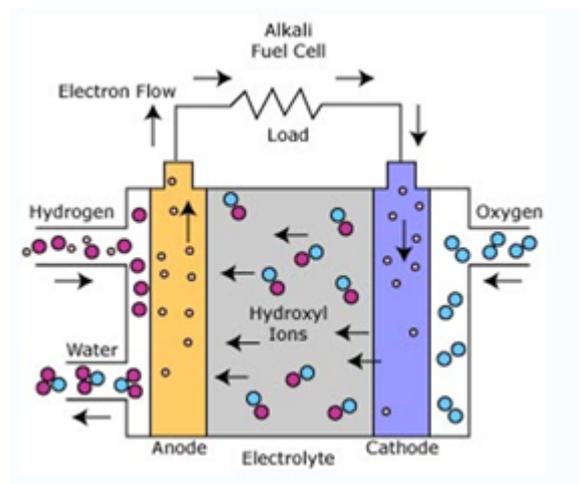


FIGURE 1.5 – Principe de fonctionnement de la pile AFC [5]

2. Cathode (électrode négative) :

Avec un catalyseur à l'oxyde de nickel, en argent ou en platine-or, on a la réaction :



Pile à membrane et électrolyte polymère (PEMFC)

Ce type de pile a été mis au point pour les missions spatiales Gemini de la NASA dans les années 1960 [10, 11, 12]. Cette technologie a connu des progrès énormes dans les années 1980, notamment avec l'arrivée de nouvelles membranes de type Nafion (fabriquées par la société Dupont de Nemours), permettant d'envisager le recours à la technologie des piles à combustible pour la généralisation des applications. La pile de type PEMFC fonctionne à une

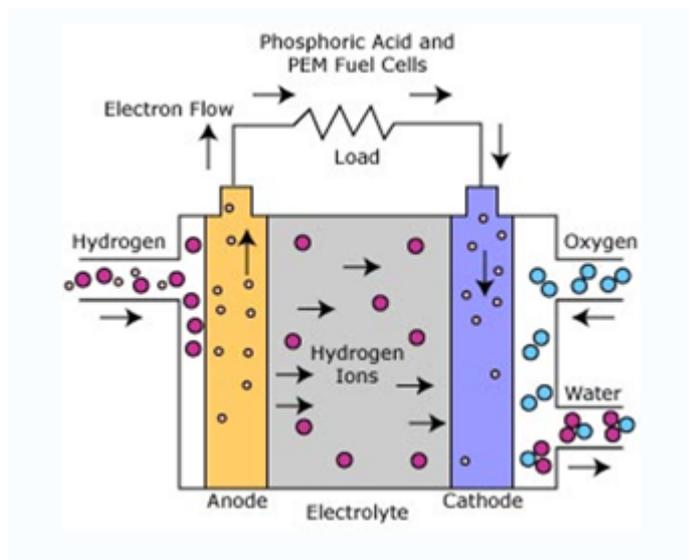


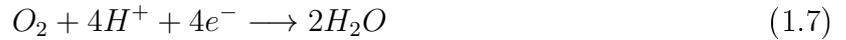
FIGURE 1.6 – Principe de fonctionnement de la pile de type PEMFC [12]

température d'environ $80^\circ C$, de façon à maintenir l'eau à l'état liquide dans la membrane. Les réactions suivantes se produisent (voir figure (1.6)) sont les suivantes :

1. À l'anode, on a :



2. À la cathode :



Pile à acide phosphorique (PAFC)

La pile à combustible à acide phosphorique est le système le plus avancé dans le développement et la commercialisation [5]. Ce type de piles est principalement utilisé 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.

Les avantages de la pile de type PAFC résident dans sa facilité de fabrication, sa stabilité thermique et chimique et la faible volatilité de l'électrolyte aux températures de fonctionnement (entre 150 et 220° C). Les réactions qui se produisent dans une pile de type PAFC sont les mêmes

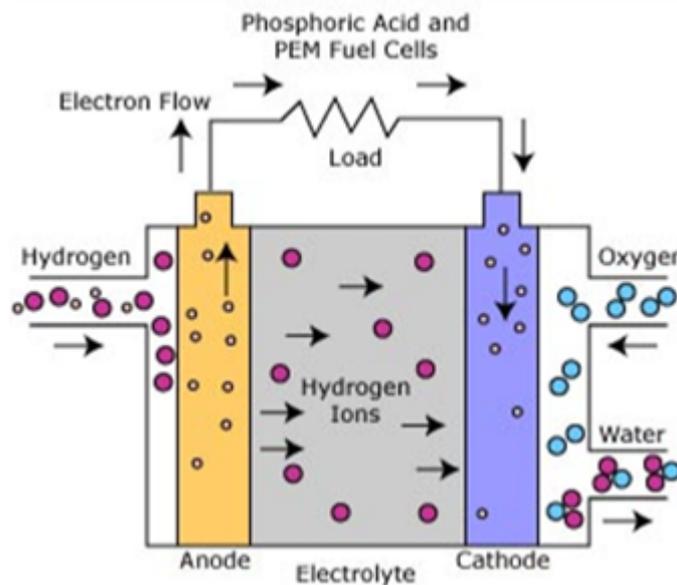


FIGURE 1.7 – Principe de fonctionnement d'une pile de type PAFC [5]

que celles dans une pile de type PEMFC, à savoir :

1. À l'anode :



2. À la cathode :



Il est utile de remarquer que les composants de ces deux dernières piles à combustible (PEMFC et PAFC) sont très semblables, sauf pour ce qui est de l'électrolyte. Dans le cas de la PAFC, l'électrolyte est de l'acide phosphorique (aussi un électrolyte conducteur de protons), un liquide, alors qu'il s'agit d'un polymère solide dans le cas de la pile PEMFC.

Pile à méthanol direct (DMFC)

La pile DMFC est une pile PEMFC utilisant du méthanol comme carburant [5]. Le méthanol est directement en contact avec l'anode, à des températures de fonctionnement ne dépassant jamais $80^{\circ}C$.

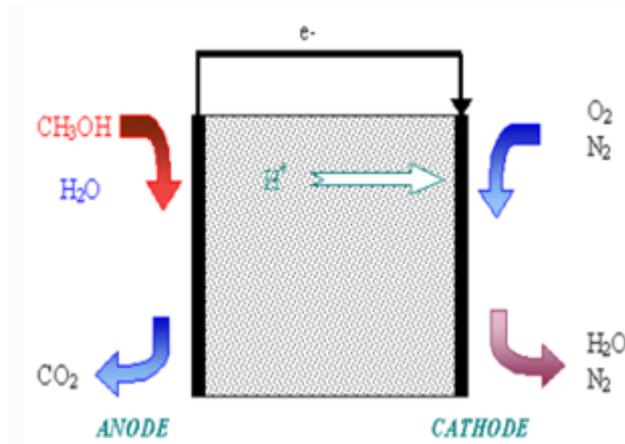
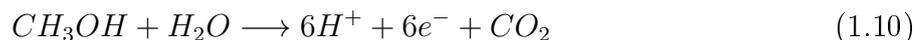


FIGURE 1.8 – Principe de fonctionnement de la pile DMFC [5]

Les réactions sont les suivantes (voir figure (1.8)) :

1. À l'anode :



2. À la cathode :

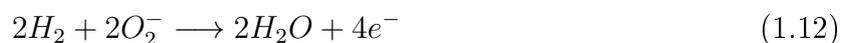


Pile à oxyde solide (SOFC)

Le principe de fonctionnement de la pile SOFC est basé sur le mécanisme suivant : l'oxygène est dissocié à la cathode en un anion O^{-2} qui migre à travers l'électrolyte conducteur ionique à haute température et va se combiner à l'anode avec l'hydrogène, ou le monoxyde de carbone, pour former de l'eau et libérer des électrons [13].

Les réactions mises en jeu sont les suivantes (figure (1.9)) :

1. À l'anode, avec un catalyseur au cermets de zirconium et nickel :



2. À la cathode, dans les deux cas, à l'aide d'un catalyseur au manganite de lanthane dopé au strontium, on a la réaction suivante :



La caractéristique principale des piles de type SOFC réside dans leur haute température de fonctionnement (entre 600 et $1000^{\circ}C$.) nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique. Cette température présente un double avantage. Elle permet d'abord l'utilisation directe d'hydrocarbures, qui pourront être facilement reformés en se passant de catalyseur à base de métaux nobles. Elle produit d'autre part une chaleur élevée facilement exploitable en cogénération, le rendement pouvant atteindre ainsi 80% . Mais elle présente également un inconvénient : la mise en température est longue et complique toute utilisation à cycles courts et répétitifs.

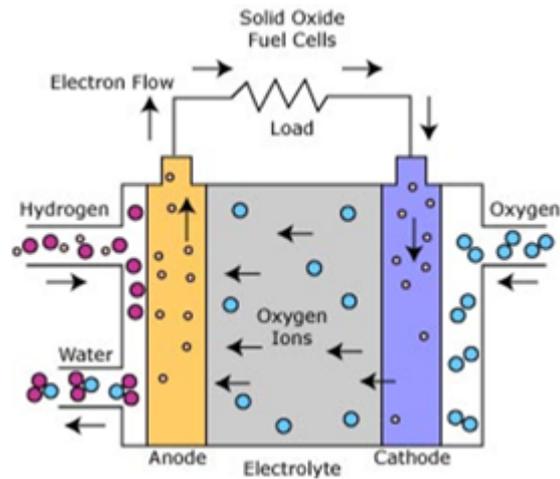


FIGURE 1.9 – Principe de fonctionnement de la pile de type SOFC [13]

Pile à carbonates fondus (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 piles sont sensiblement les mêmes que ceux de la pile de type SOFC [5]. 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 systèmes à base de piles MCFC peuvent atteindre des rendements supérieurs à 50%, et supérieurs à 70% lorsqu'ils sont combinés à d'autres générateurs. De plus, les piles MCFC peuvent utiliser une large gamme de carburant, et ne sont pas sensibles à la contamination par le CO ou le CO_2 comme c'est le cas pour les piles à basses températures.

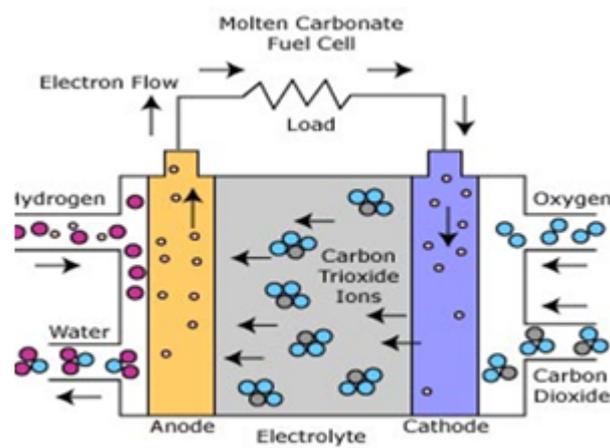
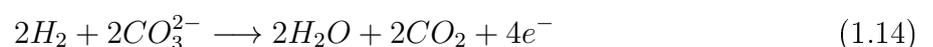


FIGURE 1.10 – Principe de fonctionnement de la pile MCFC [5]

Les réactions ayant lieu dans ce type de piles sont les suivantes (figure (1.10)) :

1. À l'anode, avec un catalyseur fait d'un alliage nickel-chrome / nickel-aluminium, on a la réaction suivante :



2. À la cathode avec un catalyseur d'oxyde de nickel, on a :



Le dioxyde de carbone et l'oxygène sont consommés sur la cathode et l'ion de carbonate (CO_3^{2-}) voyage 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 ($LiAlO_2$). Les plaques bipolaires sont faites d'acier inoxydable recouvert de nickel du côté de l'anode. Le choix des matériaux est extrêmement important, en raison de la nature hautement corrosive de l'électrolyte et de la température de fonctionnement très élevée.

3 Domaines d'application de la pile à combustible

On donne sur la figure (1.11) les différents domaines où la pile à combustible est actuellement utilisée [14]. On compte plusieurs domaines : capteurs, portables, spatial, transport, stationnaire, portables et



FIGURE 1.11 – Domaines d'application des piles à combustible [14]

applications militaires et spatiales.

3.1 Utilisation de la pile à combustible dans différents capteurs :

Les capteurs utilisent la pile à combustible (PAC) comme une source d'énergie pour :

1. Capteurs de terrain
2. Capteur électrochimique
3. Capteurs optiques
4. Capteurs biologiques [15]

3.2 Application portable

Pendant les 10 ans passées, le développement des applications liées à la pile à combustible (PAC) est accéléré surtout pour les applications pour téléphones portables à cause du rendement élevé [14]. Elle est utilisée dans les téléphones mobiles (voir figure (1.12)), les ordinateurs portables, les tablettes, où l'autonomie augmente.



FIGURE 1.12 – Pile à combustible portable pour recharger un smartphone avec de l'eau [14].

3.3 Applications dans le transport

Les piles à combustible ont de nombreuses opportunités dans le transport que se soit pour les voitures, les avions et les bateaux, train, vélo, etc...

Véhicule

En 2009, l'entreprise connue Honda à mis en place la Honda FCX Clarity avec une autonomie beaucoup plus élevée que celle pour les voitures électriques 700 km et 3 minutes seulement comme temps de chargement (voir figures (1.13,1.14)) [16].



FIGURE 1.13 – Honda FCX Clarity en 2009 [16].

En 2014, l'entreprise Toyota a lancé sa première voiture à hydrogène au Japon nommée MIRAI (qui signifie futur en japonais) avec une commercialisation qui augmente aux États Unis et en Allemagne à partir de 2015.

Un autre exemple pour l'entreprise River simple qui a développé une nouvelle conception (model Rasa) moins chère et plus durable. A l'horizon de l'année 2021, la production en chaine débutera.



FIGURE 1.14 – Toyota Mirai 2015 [8].

Trains

Les trains Alstom Coradia Iint illustrés dans la figure (1.15) sont d'une haute technologie (high tech) et ne rejettent que de la vapeur d'eau. Les premiers trains roulent en Allemagne.



FIGURE 1.15 – Train Alstom Coradia Iint roulant en Allemagne (2018) [6].

Bateaux

Puisque les piles à combustible sont plus autonomes que les batteries classiques ; celles-ci sont donc très importants surtout pour les sous-marins militaires.

3.4 Applications stationnaires :

La pile à combustible est utilisée dans les habitations comme une source d'énergie électrique et dans les campements militaires. On peut aussi utiliser la vapeur produite pour tourner les turboalternateurs ou peut être utilisée dans le but de chauffage

3.5 Applications futures

Beaucoup d'espoir est mis dans l'utilisation des piles à combustible. L'enjeu est de mobiliser les recherches pour rendre la pile accessible à l'utilisation par l'amélioration de la durabilité, la robustesse et le cout. Par exemple, la méthode de production de H_2 via des panneaux photovoltaïques (photosynthèse artificielle) peut être développée ; ou encore coupler une cellule solaire simple à une photo-anode. Le rendement actuel est de 5% dans la conversion de la lumière solaire en hydrogène.

Les recherches sont aussi basées sur la diminution des prix du catalyseur avec un rendement élevé ; car le platine est extrêmement coûteux, et peut être remplacé par d'autres matériaux.

Pour le problème de stockage du gaz H_2 , la société **McPhy** propose de stocker le dihydrogène sous forme solide en plus de la réserve classique. Cela permet de réduire le volume occupé et de réduire le risque d'explosion.

4 Avantages et inconvénients des piles à combustible

Les piles à combustibles sont une solution propre pour la production d'électricité dans notre quotidien et surtout dans l'avenir [5]. On cite parmi ces avantages :

1. Rendement énergétique élevé
2. Limitation des émissions à effet de serre
3. Diverses températures de fonctionnement
4. La chaleur dégagée peut être utilisée dans des applications domestiques ou industrielles
5. Fiabilité
6. Fonctionnement silencieux, réduction du bruit dans les véhicules
7. Alimentation aisée des sites isolés
8. Grande autonomie et recharge rapide pour les installations portables
9. Possibilité d'utilisation dans un système hybride pile-photovoltaïque par exemple ou pile-photovoltaïque-éolienne

Parmi les inconvénients on cite :

1. Le coût représente actuellement un gros souci. A titre d'exemple, dans les applications automobiles, le prix des piles est 100 fois supérieur à celui assurant la compétitivité. Le prix élevé est essentiellement dû au catalyseur utilisé (en platine)
2. La durée de vie estimée pour les PAFC est de 40000 heures, 20000 heures pour les MCFC et 8000 heures pour les AFC ; mais pour les PEM et les SOFC, elles sont encore au stade de prototype. Il faudra aussi prendre en compte les frais de maintenance et la possibilité de changer les pièces dans le système.
3. Gestion thermique du module : Le module pile à combustible doit encore être intégré dans le reste du système. Dans le cas des applications automobiles, il faut évacuer la chaleur générée par la pile, d'où la nécessité de la coupler à un système de refroidissement efficace.
4. Problème de stockage de l'hydrogène (haute pression et basse température) et le risque d'explosion.

5 Conclusion

La pile à combustible est apparue comme une alternative en faveur de la protection de l'environnement contre la pollution et l'effet de serre qui ont endommagé l'équilibre écologique. La pile à combustible existe sous différents types, chacun est utilisé dans un domaine. Dans ce chapitre nous avons défini et présenté l'historique de la pile à combustible et expliqué le fonctionnement de toutes les types de piles qui existent. Nous avons présenté les équations simples d'oxydation/réduction des réactions. Le bon rendement et l'autonomie sont des avantages apparus dans les différentes applications, mais aussi leurs inconvénients. Dans le chapitre suivant nous allons nous concentrer sur l'étude d'un seul type de pile, à savoir, et ce pour bien comprendre le fonctionnement et la modélisation d'une pile à combustible.

Bibliographie

- [1] F. SAINT-JALM, M. Press, G. Klotz : L'hydrogène un vecteur d'énergie, CEA (de la recherche à l'industrie), 2013
- [2] E. DIOP : Application et perspective d'application, étude du couplage photovoltaïque de la pile à membrane échangeuse de protons, mémoire d'ingénieur, Université CHEIKH DIOP. École supérieure polytechnique-Dacar, 2003
- [3] F. AMROUCHE , B. MAHMAH, M. BELHAMEL, H. BENMOUSSA : Modélisation d'une pile à combustible PEMFC alimentée directement en hydrogène-oxygène et validation expérimentale. Thèse non publiée, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, 2005.
- [4] F. EIBAHRI, I. SAADOUNI, Étude, dimensionnement et simulation d'un système de production et de stockage de l'hydrogène à partir de l'énergie photovoltaïque, mémoire de master. Université de Adrar, 2016
- [5] J. LARMINIE et A. DICKS, Fuel cell systems explained, 2001.
- [6] www.beaconsulting.com (Aperçu général sur les technologies de piles à combustible, 2006)
- [7] T. DELAHAYE, M. GALLAND, Z. LELIEVRE, R. VOLCKRINGER , Pile à combustible et applications, projet de physique. Institut national des sciences appliquées, Rouen Normandie, 2018
- [8] www.industrie-techno.com (site d'informations sur les technologies nouvelles dans l'industrie)
- [9] Z.ZHANG : Modélisation mécanique des interfaces multi-contacts dans une pile à combustible, thèse de doctorat, université d'EVERY-VAL D'ESSONNE, (2010)
- [10] L. ARAB et Z.CHEBBI : Étude et simulation d'une pile à combustible de type PEM, mémoire de master. Université de A.M OULHADJ-Bouira, 2016
- [11] O. RALLIERES : Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Électrolyseurs PEM, Thèse de doctorat. en énergie électrique. Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT,2011.
- [12] F. BREQUE : Modélisation du transport de masse dans une pile à combustible de type PEM et étude de l'humidification interne de la pile, mémoire présenté à l'université de QUÉBEC A TROIS RIVIERES, 2008
- [13] N. BENYAHIA : modélisation et simulation d'une pile à combustible (SOFC) , mémoire de master. Université de M. MAMMERI- Tizi-Ouzou, 2011
- [14] www.actinnovation.com (site des innovations de la technologie)
- [15] .A.BRANGER ,M.RICHER et S.ROUSTEL (2007) :Livre de Microbiochimie et alimentation , Éditeur scientifique, Dijon : 2007
- [16] www.automobile-propre.com (site des technologies nouvelles pour automobiles)

Chapitre 2

Étude et modélisation de la pile à combustible de type PEM

1 Introduction :

La pile à combustible répond à l'enjeu principal de nos jours : trouver une énergie propre et renouvelable avec un bon rendement et facile à utiliser pour répondre aux besoins des consommateurs [1, 2]. Parmi les familles de piles à combustible exposées dans le premier chapitre, nous nous intéressons à la pile à combustible à membrane échangeuse de proton (polymer electrolyte membrane fuel cell : PEMFC), utilisée beaucoup plus dans le domaine de transport, et répond aux enjeux technico-économiques. Dans ce chapitre nous étudierons les performances de cette pile ainsi que sa modélisation qui prend une partie importante dans le développement de cette technologie. En effet, il existe plusieurs types de modélisation. Ce travail est consacré à une modélisation dynamique qui nous permettra de bien comprendre le déroulement des phénomènes au cœur de cette pile.

2 Structure de la pile à combustible de type PEM

La PEM a la une structure la plus simple par rapport aux autres. Tous ces composants sont solides (l'électrolyte acide solide à base de polymères). La pile est constituée de plusieurs empilements (voir figure (2.1)), chaque empilement contient des cellules unitaires regroupées en série [3]. La cellule a une tension de 1.299 V à 25°C et sous une pression égale à 1 bar ($0,986923\text{ atm}$) serrées par des plaques de serrage aux deux extrémités qui assurent la conductivité entre les plaques. Chaque cellule contient 5 éléments : 2 couches de diffusion gazeuses nommées



FIGURE 2.1 – Empilement des cellules (Science Daily, 2005) [3].

(GDL), 2 plaques bipolaires (BPP) et un assemblage membranes des électrodes (MEA)(voir

figure (2.2)).

Les électrons passent à travers la GDL et BPP de l'anode du MEA à l'autre cathode du MEA, ensuite la conductivité électrique fait passer des électrons dans les plaques de l'empilement d'une cellule à l'autre [4].

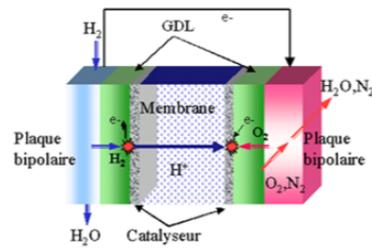


FIGURE 2.2 – La structure d'une cellule unitaire [4].

3 Les phénomènes dans la pile à combustible PEM

Les équations d'oxydo-réduction dans une pile PEM sont les suivantes :

- À l'anode



- À la cathode



La pile à combustible convertit directement l'énergie chimique en une énergie électrique. D'autres phénomènes existent dans une pile à combustible. La figure (2.3) illustre l'ensemble des phénomènes physico-chimiques à l'intérieur de la pile :

1. Phénomène fluide : flux gazeux
2. Diffusion de gaz
3. Phénomène électrochimique + diffusion
4. Phénomène ohmique : transport des protons
5. Transport d'eau
6. Phénomènes thermique : flux thermique

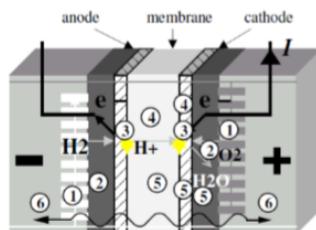


FIGURE 2.3 – Ensemble des phénomènes au cœur de la pile [3]

3.1 Phénomène du fluide

Dans les plaques bipolaires, des canaux assurent la répartition homogène des gaz sur toute la surface de l'électrode en minimisant les pertes de charge. Pour que le gaz atteigne le cœur de la cellule, les gaz sont généralement humidifiés avant l'injection, mais peuvent être également humidifiés de façon interne grâce à la présence de l'eau. Ainsi, la pression partielle du gaz est généralement inférieure à la pression totale des gaz qui est régulée [3].

3.2 Phénomène électrochimique

Quand les gaz traversent la couche de diffusion, ils arrivent à la zone de catalyse (active) où les deux demi-réactions d'oxydo-réduction sont actives. C'est la transformation de l'énergie chimique à l'énergie électrique [5].

3.3 Le phénomène thermique

La température est un paramètre déterminant des réactions chimiques. Quand la température augmente, l'électrolyte devient assez chaud avec une bonne conductivité ionique : la cinétique des réactions augmente. Par contre, pour un fonctionnement correcte de la pile PEM, il est essentiel de travailler à une température inférieure à $100^{\circ}C$ pour éviter l'assèchement de la membrane. Généralement, on utilise un système de refroidissement extérieur [6].

La réaction exothermique entre l'oxygène et l'hydrogène est définie comme la source principale de chaleur. Elle se décompose en un flux de chaleur traversant les électrodes et la membrane par le phénomène de conduction et de transport de matière.

3.4 Phénomène thermodynamique

La variation d'enthalpie libre connue sous le nom d'énergie libre de Gibbs, est reliée à la variation d'enthalpie notée ΔG (respectivement de l'énergie potentielle) par la variation d'entropie notée ΔS , qui traduit la deuxième loi de la thermodynamique [6] :

$$\Delta G = H - T\Delta S \quad (2.3)$$

Le potentiel théorique est directement proportionnel à la variation d'enthalpie libre de la réaction électrochimique

$$E_{th} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (2.4)$$

où E_{th} est le potentiel théorique d'une électrode pour une réaction donnée mesurée en Volt, ΔG la variation d'enthalpie libre, énergie libre de Gibbs $J.mol^{-1}$ et n le nombre d'électrons échangés dans la réaction (élémentaire).

La température et la pression influencent toutes les grandeurs, mais il est possible de fixer la pression à une valeur de référence à l'état standard pour une pression de 1 bar (0,986923 atm). L'équation de Nernst s'écrit comme :

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln(P_{H_2}(P_{O_2})^{\frac{1}{2}}) \quad (2.5)$$

avec $R = 8.314 J.K^{-1}.mol^{-1}$ est la constante de gaz parfait, ΔG^0 la variation de l'enthalpie libre standard à une température T (mesurée en Kelvin) et pression fixée à 1 bar (0,986923 atm), et $RT \ln(P_{H_2}(P_{O_2})^{\frac{1}{2}})$ l'influence de l'activité du gaz.

Des équations (2.3) et (2.4) on peut déduire que :

$$E_{th} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[PH_2(PO_2)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.6)$$

Le potentiel standard E^0 reste à déterminer. Dans le cas des électrodes dissociées, les potentiel de chaque électrode devient, avec la différence de signe qui dépend de chaque réaction, le positif pour l'oxydation et le négatif pour la réduction comme suit

$$E_{th}(anode) = \frac{\Delta G(anode)}{nF} \quad (2.7)$$

$$E_{th}(cathode) = -\frac{\Delta G(cathode)}{nF} \quad (2.8)$$

Le potentiel global [7] :

$$E_{th} = E_{th}(cathode) - E_{th}(anode) \quad (2.9)$$

4 Caractéristique de polarisation de la pile à combustible PEM

La figure 2.4 présente la courbe de polarisation d'une pile à combustible PEM. On distingue

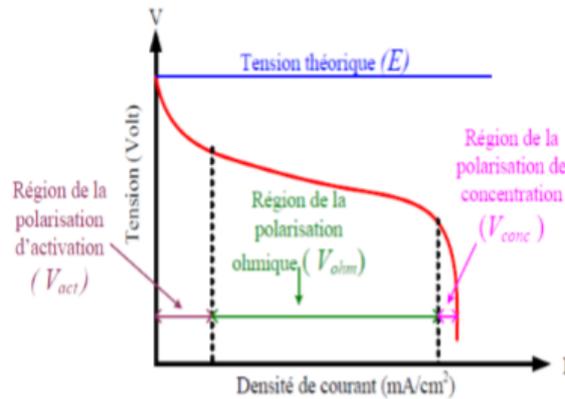


FIGURE 2.4 – Caractéristique tension-courant de la PEMFC [7]

3 régions :

- Région de la polarisation d'activation (V_{act}) : due au transfert de charge à l'interface d'électrode /électrolyte.
- Région de la polarisation ohmique (V_{ohm}) : due à la résistance électrique de chaque élément.
- Région de la polarisation de concentration (V_{conc}) : due à la concentration de l'électrolyte.

5 Modélisation d'une pile PEM

La pile à combustible PEM consomme de l'oxygène et de l'hydrogène pour donner une puissance électrique et de la chaleur. Il existe beaucoup de modèles de la pile à combustible, où chaque modèle correspond à un phénomène spécifique étudié. Dans ce qui suit, on expose le modèle mathématique choisi [8, 9].

5.1 Débits d'hydrogène, d'oxygène et de l'eau d'entrée

À l'entrée on trouve les trois débits suivants (H_2, O_2, H_2O) présentés par l'équation (2.10) :

$$\dot{m}(j, in) = \frac{N_0 I}{2FU} \quad (2.10)$$

où N_0 est le nombre de cellules en série, I le courant électrique [A], F la constante de Faraday [964872 C] et U le taux d'utilisation.

5.2 Résistance interne

L'équation de la résistance interne R_{int} est donnée par :

$$R_{int} = 0.01605 - 3.5 \times 10^{-5} \times T + 8 \times 10^{-5} \times I \quad (2.11)$$

5.3 Pertes ohmiques

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance des plaques bipolaires et les électrodes qui s'opposent à la circulation des électrons et l'électrolyte au passage des protons [10] :

$$\eta_{ohm} = I R_{int} \quad (2.12)$$

5.4 Surtension d'activation

Au démarrage des réactions chimiques au sein des électrodes, une partie d'énergie est responsable à briser et reformer les liaisons chimiques [11]. Cette perte est décrite comme suit :

$$\eta_{act} = B \cdot \ln(C \cdot I) \quad (2.13)$$

avec B est la constante d'activation de tension, C facteur d'échelle [$m.s^{-1}$] et I le courant électrique [A].

5.5 Résistance d'activation

L'équation de la résistance d'activation est donnée par :

$$R_a = -\frac{\eta_{act}}{I} \quad (2.14)$$

5.6 Pression d'hydrogène

Si les débits d'entrée et de sortie sont connus, il est possible de trouver la pression de l'anode. Selon la loi des gaz parfaits on a :

$$PV = nRT \quad (2.15)$$

A l'anode on a :

$$\frac{V_a}{RT} (dP_{H_2})/dt = \dot{m}(H_{2in}) - \dot{m}(H_{2out}) - 2Kr \cdot I \quad (2.16)$$

où Kr est une constante de modélisation utilisée pour simplifier les calculs [12] :

$$Kr = \frac{N_0}{4F} \quad (2.17)$$

Il s'en suit :

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = \frac{RT}{V_a} (\dot{m}(H_{2in}) - \dot{m}(H_{2out}) - 2Kr \cdot I) \quad (2.18)$$

Et on a la relation suivante :

$$\dot{m}(H_{2out}) = K(H_2) \cdot P(H_2) \quad (2.19)$$

Des équations (2.16) et (2.17) on obtient :

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = \frac{RT}{V_a} (\dot{m}(H_{2in}) - 2Kr \cdot I) - \frac{RT}{V_a} K(H_2) \cdot P(H_2) \quad (2.20)$$

$$P(H_2) = \frac{1}{K(H_2)} (\dot{m}(H_{2in}) - 2Kr \cdot I) - \frac{dP_{H_2}}{dt} \frac{V_a}{RTK(H_2)} \quad (2.21)$$

On suppose que

$$\tau(H_2) = \frac{V_a}{RTK(H_2)} \quad (2.22)$$

On trouve que

$$\tau(H_2) \frac{dP_{H_2}}{dt} + P(H_2) = \frac{1}{K(H_2)} (\dot{m}(H_{2in}) - 2Kr \cdot I) \quad (2.23)$$

L'application de la transformée de Laplace donne :

$$P(H_2) = \frac{1}{\tau(H_2)s + 1} \frac{1}{K(H_2)} (\dot{m}(H_{2in}) - 2Kr \cdot I) \quad (2.24)$$

où P est la pression [atm], V un volume [m^3], n le nombre de mole [mole], $R = 8.314 J.mol^{-1}K^{-1}$ la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin.

5.7 Pression de l'oxygène

De la même façon que pour l'anode, on trouve à la cathode que :

$$\frac{dP_{O_2}}{dt} = \frac{RT}{V_c} (\dot{m}(O_{2in}) - \dot{m}(O_{2out}) - Kr \cdot I) \quad (2.25)$$

Une manipulation simple permet de trouver

$$P(O_2) = \frac{1}{\tau(O_2)s + 1} \frac{1}{K(O_2)} (\dot{m}(O_{2in}) - 2Kr \cdot I) \quad (2.26)$$

5.8 Pression de l'eau

Pour l'eau, la pression est donnée par :

$$\frac{dP_{H_2O}}{dt} = \frac{RT}{V_a} (\dot{m}(H_2O_{in}) - \dot{m}(H_2O_{out}) + Kr \cdot I) \quad (2.27)$$

Une manipulation simple permet de trouver

$$P(H_2O) = \frac{1}{\tau(H_2O)s + 1} \frac{1}{K(H_2O)} (\dot{m}(H_2O_{in}) + 2Kr \cdot I) \quad (2.28)$$

5.9 Potentiel thermodynamique

D'après la loi de Nernst écrite dans l'équation (2.4), le potentiel thermodynamique est calculé en négligeant la pression l'eau. Si maintenant, on tient compte de la pression de l'eau on trouve :

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P(H_2)P^{1/2}(O_2)}{P(H_2O)} \quad (2.29)$$

5.10 Tension d'une cellule unitaire de la PEM

Il existe plusieurs facteurs de tension disponibles. On cite parmi eux la résistance ohmique, le transport de masse et l'effet thermodynamique [13]. La relation reliant ces facteurs s'écrit comme :

$$V(\text{cellule}) = E - \eta(\text{act}) - \eta(\text{ohm}) \quad (2.30)$$

où $V(\text{cellule})$ est la tension d'une cellule, $\eta(\text{act})$ la polarisation d'activation de l'anode et de cathode [V] et $\eta(\text{ohm})$ la polarisation ohmique de la cathode et de l'anode [V].

5.11 Tension d'un empilement (stack) :

La tension d'un empilement est donnée par

$$V(\text{stack}) = N_0 \times V(\text{cellule}) \quad (2.31)$$

où N_0 est le nombre de cellules dans l'empilement.

5.12 Puissance d'une pile à combustible PEM

: La puissance d'une pile à combustible de type PEM est donnée par la relation :

$$P = V(\text{stack}) \times I \quad (2.32)$$

6 Rendement d'une pile à combustible PEM

La pile à combustible étudiée est connue pour son rendement relativement élevé ; un avantage précieux pour la commercialisation. On définit la puissance d'une pile par le rapport entre la puissance produite et la puissance fournie telle que [11] :

$$P(\text{out}) = V(\text{stack}) \times I(\text{stack}) \quad (2.33)$$

$$P(\text{in}) = PCI \times V'(H_2) \quad (2.34)$$

Le rendement est donné par :

$$\eta = \frac{P(\text{out})}{P(\text{in})} = \frac{V(\text{stack}) \times I(\text{stack})}{PCI \times V'(H_2)} \quad (2.35)$$

où $PCI = 10.8MJ/m^3$ est le pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène et V' l'efficacité. Le rendement de la pile à combustible de type PEM peut atteindre 43% [5].

7 Conclusion :

La modélisation mathématique a beaucoup aidé dans le développement et l'amélioration de la pile à combustible en général et pour la pile à combustible de type PEM spécifiquement. Ce chapitre a été consacré à exposer la structure de la pile, la modélisation mathématique de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) à l'aide des lois chimique, physique, électrique, thermodynamique et les phénomènes qui ont lieu au cœur de la pile. Dans le chapitre suivant nous présenterons le modèle dynamique utilisé et les résultats obtenus avec discussion.

Bibliographie

- [1] S.RABIH : Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de types électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques, thèse de doctorat, Université De Toulouse, (2018)
- [2] H.AZIZI : Etude et modélisation d'une pile à combustible, thèse de magistère, Université de A.MIRA-Bejaia, (2016)
- [3] G.FONTES : Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique De Toulouse, (2005)
- [4] M.Pourbaix : Atlas des équilibres électro-chimiques, in Engineering and Technology, Gauthier-Villars, (1963).
- [5] A.HADDAD : Modélisation dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM : Application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique, thèse de doctorat, Université De Technologie De Belfort-Montbéliard, (2019)
- [6] Y.ABDERRAHIM et R.BELBACHIR : Contribution à l'étude des phénomènes ayant lieu dans le catalyseur d'une pile à combustible de type PEMFC, thèse de master, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, (2014)
- [7] T.AKIKI : Modélisation de la dégradation de la production de puissance d'une PAC suite aux sollicitations mécaniques, thèse de doctorat, Université De Technologie De Belfort-Montbéliard, (2011)
- [8] RS. GEMMEN :.Analysis for the effect of inverter ripple current on fuel cell operating conditions. ASME International Mechanical Engineering Congress and Expositions, New York, (2011)
- [9] M.UZUNOGLU, M. S . ALAM : Dynamic modeling, design and simulation of a PEM fuel cell/ultra-capacitor hybrid system for vehicular applications, Journal of Energy conversion and Management, (2017)
- [10] M.T. Iqbal : Modeling and control of a wind fuel cell hybrid energy system, Renewable Energ, (2003).
- [11] L. ARAB et Z.CHEBBI : Étude et simulation d'une pile à combustible de type PEM, mémoire de master, université de A.M OULHADJ-Bouira, 2016
- [12] F.MEZIANE : Étude et dimensionnement d'un système éolien–électrolyseur – pile à combustible pour l'alimentation électrique, thèse de magistère, Université M. BOUGARA, Boumerdes, (2011)
- [13] Amphlett JC, Baumert RM, Mann RF, PeppleyBA, Roberge PR, Harries TJ : Performance modeling of the Ballard mark-IV solid polymer electrolyte fuel cell. Journal of the Electrochemical Society, (1995)

Chapitre 3

Simulation et discussion des résultats

1 Introduction

La pile à combustible de type PEM est utilisée dans différents domaines, beaucoup plus pour le transport (véhicule électrique) grâce à sa basse température de fonctionnement, sa robustesse (membrane solide), et pour son spectre de puissance large. Dans le présent chapitre, nous allons discuter les résultats obtenus à l'aide du logiciel Matlab des caractéristiques de la PEM.

2 Modélisation dynamique

A l'aide de logiciel Matlab (R2015a) Simulink [1] nous avons utilisé les équations de la modélisation mathématique citées dans le chapitre précédent pour obtenir le schéma de modélisation dynamique de la pile (voir figure (3.1)).

2.1 Explication

On commence par donner les différentes constantes (constante de Faraday F , constante des gaz parfaits, nombre de cellules, surface de cellule, coefficient de transfert α , coefficient de modélisation Kr , constante de transport de masse k , etc). Après, nous fixons les valeurs des variables (température T_c , valeur de l'équation de Gibbs, résistance interne R_{int} et le courant I). L'étape suivante consiste à calculer les débits d'entrée à l'aide des équations correspondantes $\dot{m}(H_2, O_2, H_2O)$ en utilisant le bloc fonction. Après, nous calculons les pressions partielles de chaque matière. Ensuite, nous calculons la tension de Nernst pour les différents types de pertes pour trouver la tension d'une seule cellule. Pour trouver la tension d'empilement, nous multiplions la valeur trouvée par le nombre de cellules. Le tableau (3.1) présente les valeurs des paramètres utilisées dans la simulation. Le choix de certaines valeurs est effectué à l'aide de la référence [2]. Les caractéristiques de la polarisation de la PEM ont été discutés dans le chapitre précédent de manière théorique. Les résultats obtenus à l'aide de Matlab, nous permettent de mieux comprendre ce phénomène.

3 Discussion

La courbe (3.2) donne la polarisation de la pile à combustible, laquelle est présentée par la variation (non linéaire) de la tension en fonction de la densité de courant. En comparant la courbe de polarisation à un potentiel selon l'équation de Nernst nous avons trouvé que le potentiel chute avec les pertes. Nous distinguons trois paliers :

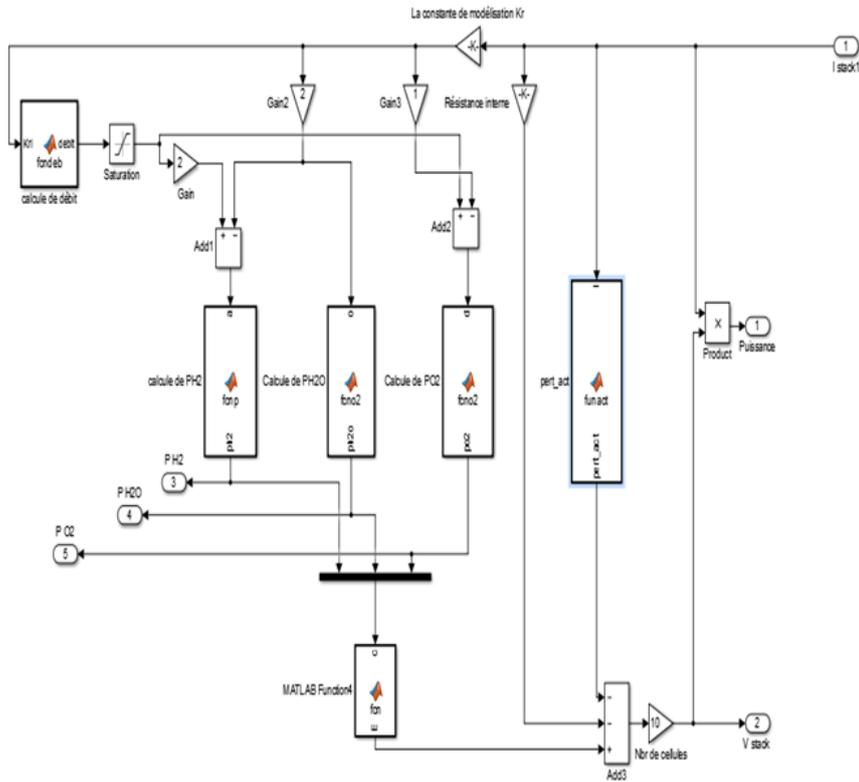


FIGURE 3.1 – Modélisation dynamique de la pile à combustible PEM sur Matlab Simulink.

| Paramètre | Valeur |
|---------------------------------------|--------------------------|
| La constante de gaz parfait R | 8.314 (J/mol.K) |
| La constante de Faraday F | 964870 C |
| Surface de la cellule S | 100 cm^2 |
| Nombre de cellules N_0 | 100 |
| La température T_c | 80°C |
| La pression de l'hydrogène $P(H_2)$ | 3 atm |
| La pression de l'aire $P(H_2O)$ | 3 atm |
| La résistance interne R_{int} | 0.19 (Ohm) |
| La densité d'échange de courant i_0 | $10^{(-6.912)} (A/cm^2)$ |
| Coefficient de transfert α | 0.5 |
| Facteur d'amplification α_1 | 0.085 |
| La limite de la densité de courant | 1.4(A/cm ²) |
| La valeur de Gibbs (liquid) Gibbs | -228170 (J/mol) |
| Constante de transport de masse | K=1.1 |

TABLE 3.1 – Valeurs des paramètres utilisés dans la simulation [2].

- Partie 1 : (la densité de courant entre 0 et 0.2 (A/cm^2)) la tension diminue à cause des pertes au démarrage des réactions chimiques aux électrodes (pertes d'activation). Une énergie est nécessaire pour casser les liaisons chimiques. C'est 'la partie de la polarisation d'activation'. La figure (3.3) présente les pertes d'activation.
- Partie 2 : (la densité de courant entre 0.2 et 0.8 (A/cm^2)) la tension diminue d'une manière

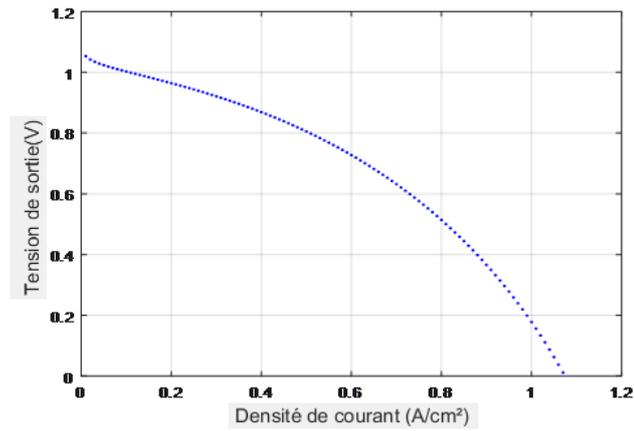


FIGURE 3.2 – Polarisation de la pile à combustible PEM (tension en fonction de la densité du courant)

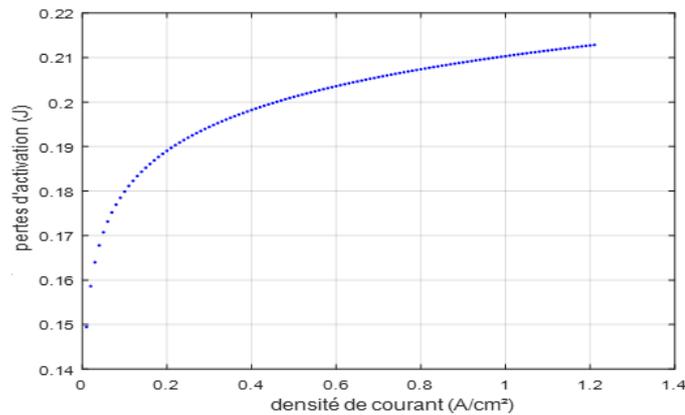


FIGURE 3.3 – Pertes d'activation en fonction de la densité du courant

linéaire reflétant un fonctionnement résistif causé par le transfert des électrons dans les électrodes et les plaques bipolaires (conductivité élevée) et le transfert des protons dans l'électrolyte (pertes ohmiques). C'est la partie de la polarisation ohmique. La figure (3.4) présente les pertes ohmiques.

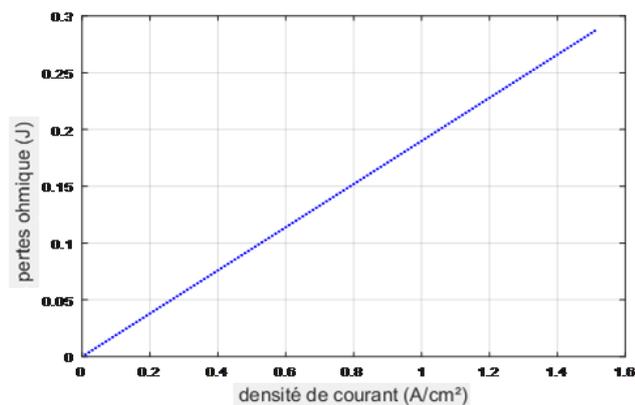


FIGURE 3.4 – Pertes ohmiques en fonction de la densité du courant

3. Partie 3 : (la densité de courant entre 0.8 et 1.08 (A/cm^2)) La tension chute d'une ma-

nière rapide avant de s'annuler pour une densité de courant importante. Cela est dû à un manque de diffusion des gaz, ou peut être un manque dans l'alimentation ou autre facteur d'alimentation (pertes de transports de masse). C'est la partie de polarisation de concentration. La figure (3.5) présente les pertes de transport de masse.

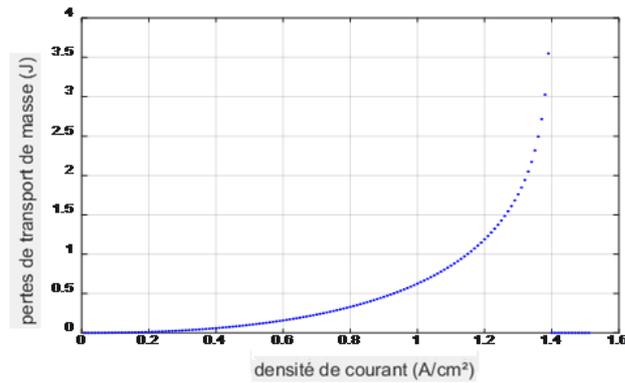


FIGURE 3.5 – Pertes de transport de masse en fonction de la densité du courant

Il est important de remarquer que la polarisation est plus rapide pour une température de 80°C que pour une température de 20°C . Les réactions chimiques sont plus rapides pour des températures élevées du fait que la résistance ohmique augmente, la conductivité dans les membranes diminue et les deux courbes convergent de la même manière pour que à la fin $V_{out} = 0$, mais plus rapidement pour la température élevée (voir figure (3.6)). Nous notons que le fonctionnement optimal de la PEM est pour une température de 80°C .

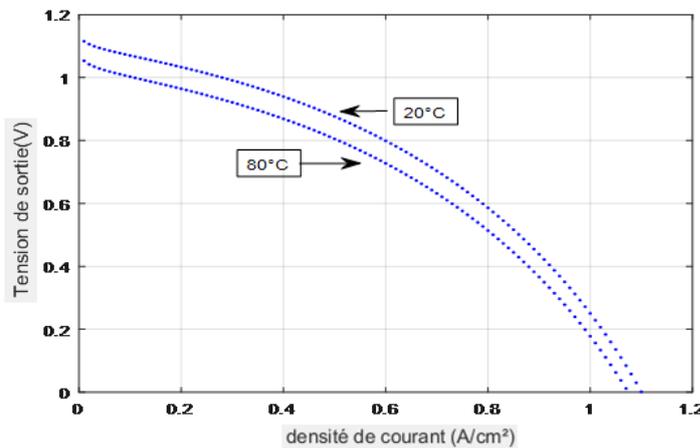


FIGURE 3.6 – Effet de la température sur la polarisation.

4 Puissance d'une pile à combustible PEM

Un des avantages de la pile à combustible est sa puissance élevée. Dans cette partie de notre travail, nous avons simulé la courbe de la puissance en fonction de la densité de courant dans la pile à combustible de type PEM.

4.1 Discussion

La figure (3.7) montre la puissance est en fonction de la densité de courant. La forme parabolique de la courbe est parabolique : La puissance augmente d'une manière linéaire jusqu'à atteindre un point maximum, puis elle diminue linéairement. La puissance de la PEM est à environ 6000 W pour un fonctionnement optimal, mais elle diminue si la densité de courant augmente puisque la tension chute (la puissance est le produit de la tension et du courant).

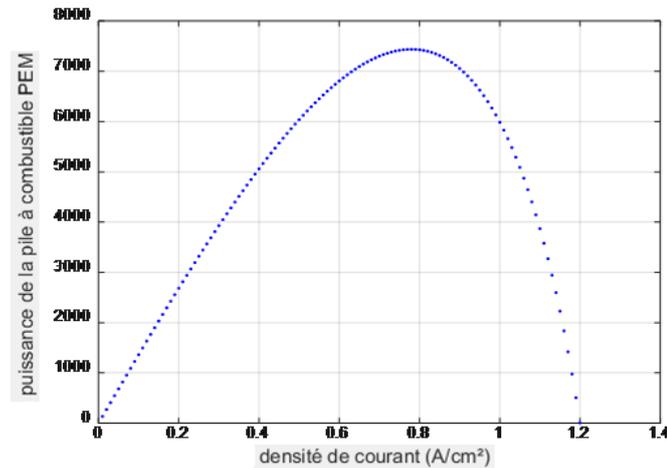


FIGURE 3.7 – Puissance (en Watt) de la pile PEM en fonction de la densité du courant

5 Comparaison avec le modèle utilisé sur le logiciel MATLAB/Simulink (R2015a)

La simulation des caractéristiques des piles à combustible est disponible sur le logiciel de simulation MATLAB/SIMULINK (2015a). A titre de comparaison des résultats obtenus à l'aide de notre modèle et ceux donnés par le logiciel de simulation MATLAB/SIMULINK (2015a), la figure (3.8) présente les caractéristiques d'une pile à combustible de type PEM de puissance de $1,26\text{ kW}$ et une tension de 24 V . Dans ce modèle les paramètres de la pile à combustible PEM sont ajustés (voir figure (3.9)) pour des valeurs nominales définies comme suit : $I_{nom} = 52\text{ A}$, $V_{nom} = 24,23\text{ V}$ et $P_{nom} = 1,26\text{ kW}$. Le fonctionnement de la pile ressemble à celui trouvé pour la pile PEM simulée par notre modèle.

En effet, la tension diminue à cause des différents types de perte (pertes d'activation, pertes ohmique et pertes de transport de masse). Il est toutefois utile de noter que le comportement global de la tension en fonction du courant (diminution avec deux types de courbures) n'est pas aussi apparent sur la figure (3.8) car l'intervalle de courant pris est restreint par rapport à celui dans la figure (3.2). Concernant la puissance, l'allure d'une cloche renversée n'apparaît pas sur la figure (3.8) contrairement à celle trouvée par notre modèle car, encore une fois, l'échelle des courants utilisée sur cette figure ne s'étale que sur un intervalle qui ne permet pas de faire apparaître l'allure complète de la puissance.

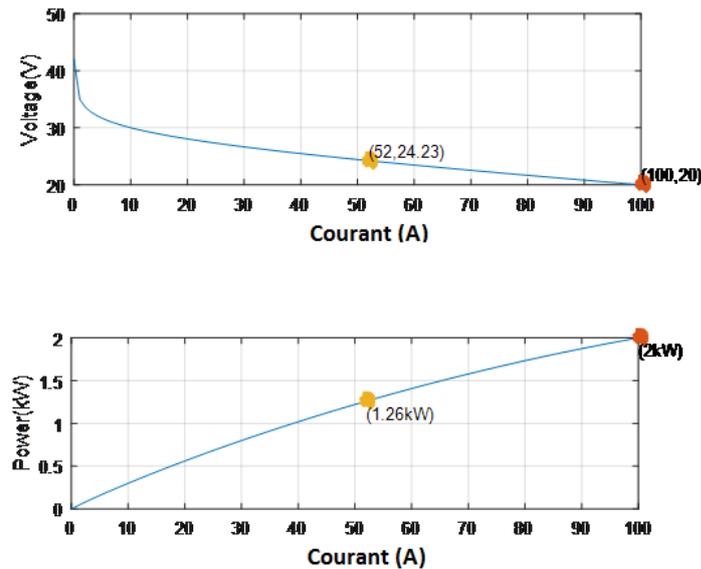


FIGURE 3.8 – Puissance et tension de la pile à combustible PEM en fonction du courant, intégrée par MATLAB/SIMULINK (2015a)

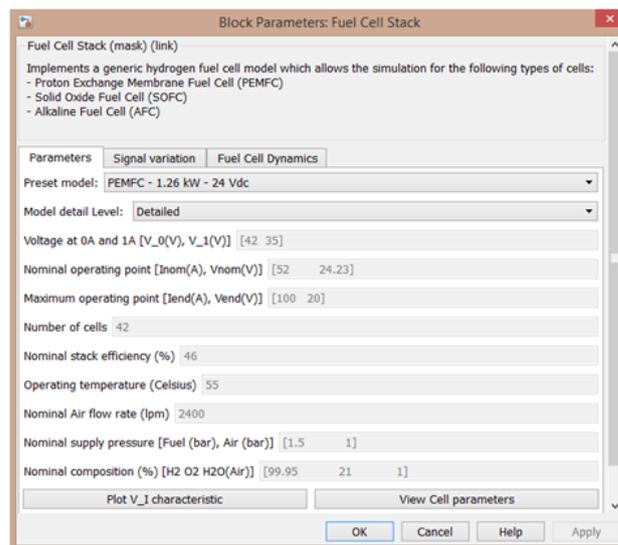


FIGURE 3.9 – Paramètres de la pile à combustible de type PEM sur MATLAB /SIMULINK (2015a)

6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté les caractéristiques de la pile à combustible de type PEM telles que la polarisation et la puissance. La polarisation dépend de certains effets de pertes (pertes d'activation, pertes ohmiques, et les pertes de transport de masse) et elle est influencée par la température. La puissance relativement élevée de la PEM est considérée comme un avantage majeur pour ce type de piles, mais aussi pour son rendement relativement grand.

Bibliographie

- [1] Matlab/Simulink : Logiciel de simulation libre.
- [2] Dana-Maria Paclisan : Optimisation par la modélisation de l'expérimentation vibratoire des systèmes pile a combustible pour le transport terrestre, thèse de doctorat, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, 2013

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, nous avons exposé les caractéristiques d'une pile à combustible ainsi que ces applications comme étant une source d'énergie fiable pouvant, dans un futur proche, trouver sa place parmi les sources d'énergie non polluantes. Les différents types de pile à combustible ainsi que leur principe de fonctionnement sont passés en revue. Pour le besoin de la simulation, et pour comprendre le fonctionnement des piles à combustible, nous avons adopté le cas d'une pile à combustible de type PEM pour son fonctionnement simple.

Notre étude a montré que le fonctionnement de la pile à combustible PEM est influencé par les phénomènes physico-chimiques qui ont lieu à l'intérieur de celle-ci. En effet, la pile PEM est caractérisée par une membrane qui nécessite une humidification optimale. Aussi, cette membrane est sensible au CO_2 , et elle est desséchée par l'augmentation de la température. Les études montre que la température optimale de fonctionnement pour la PEM égale à $80^\circ C$.

En effet, la polarisation d'activation et de concentration peuvent être réduites par l'augmentation de la pression, ce qui améliore le transfert de matière et partant la tension de sortie s'améliore. Cependant, si la pression dépasse une certaine valeur, la membrane va être détruite. L'enjeu principal est donc de régler tous les paramètres de la pile pour obtenir une meilleure conductivité à la membrane.

Ayant une grande puissance et un rendement relativement grand, la pile à combustible PEM peut être couplée à une autre ressource renouvelable pour assurer l'alimentation en hydrogène (l'électrolyse de l'eau). Ce couplage présente une multi-source d'énergie qui peut être utilisée surtout pour alimenter les sites isolés. Cependant, l'inconvénient majeur des piles à combustible reste le cout élevé de la pile à combustible, ce qui fait qu'elles sont remplacées souvent par des supra-condensateurs.

Les travaux de recherche dans le domaine des piles à combustible sont très prometteurs, et nous souhaitons qu'une étude soit faite pour optimiser le fonctionnement de la pile à combustible lorsque celle-ci est intégrée dans une multi-source d'énergie utilisant, à la fois, énergie photovoltaïque, énergie éolienne, réseau, batteries, etc...

Résumé:

Ce mémoire traite un type des énergies renouvelables, à savoir l'énergie de l'hydrogène, et plus précisément la pile à combustible. Le fonctionnement de la pile, ses caractéristiques et les technologies qui s'y réfèrent sont étudiés. Ce travail est consacré à la modélisation d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Ce type de pile à combustible est utilisé dans plusieurs domaines comme le transport. Le mécanisme de fonctionnement de cette pile est très intéressant : elle convertit l'énergie chimique en énergie électrique selon les réactions d'oxydo-réductions, avec un dégagement d'eau et de chaleur. La modélisation et la simulation sur Matlab nous a permis de comprendre les caractéristiques de polarisation et de puissance et l'influence des paramètres sur le fonctionnement de la pile.

Mots clé : Energie renouvelable, Energie d'Hydrogène, Pile à combustible, PEMFC, Réaction oxydo-reduction ...

Abstract:

This dissertation treats one of the renewable energies : hydrogen energy, more precisely the fuel cell, how it works, the characteristics, and technologies that refer to. One of technologies was interesting to study 'proton-exchange membrane fuel cell PEMFC', fuel cell used in many domains, especially in transport. The working mechanism of this cell is very important : it converts the chemical energy into redox reactions with a release of water and heat. Modelling and simulation on Matlab allows us to better understand the characteristics of polarization and power and the influence of parameters on the cell operating.

Keywords: Renewable energie, Hydrogen energy, Fuel cell, PEMFC, RED/OX reactions ...

المخلص:

تتناول هذه الأطروحة نوعاً من الطاقات المتجددة ، وهي طاقة الهيدروجين ، وبشكل أكثر دقة خلية الوقود. يتم دراسة تشغيل البطارية وخصائصها والتقنيات التي تشير إليها. تم تخصيص هذا العمل لنمذجة خلية وقود غشاء تبادل البروتون . يستخدم هذا النوع من خلايا الوقود في عدة مجالات مثل النقل. آلية تشغيل هذه الخلية مثيرة جداً للاهتمام: فهي تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية وفقاً لتفاعلات الأكسدة والاختزال ، مع إطلاق الماء والحرارة. سمحت لنا النمذجة والمحاكاة على "ماتلاب" بفهم خصائص الاستقطاب والطاقة وتأثير المعلمات على تشغيل البطارية.

الكلمات الرئيسية: الطاقة المتجددة ، الطاقة الهيدروجينية ، خلية الوقود ، تفاعل الأكسدة والاختزال ...