

L'effet de température et de pression sur la performance de la pile à combustible PEMFC

Djamel.HADDAD ^{a,*}, Hocine .BENMOUSSA ^a, Noureddine BOURMADA ^b, Kafia.OULMI ^b

^a *Laboratoire d'étude des systèmes énergétiques industriels (LESEI)*

^b *Laboratoire de chimie et de chimie de l'environnement. Université de Batna, Algérie*

djamel_hd2@yahoo.fr

Résumé:

Un modèle bidimensionnel transitoire des transferts de chaleur et de masse de l'oxygène humide est présenté dans la partie cathodique d'une pile à combustible de type membrane échangeuse de proton PEMFC. Le modèle se comporte des différentes équations de conservation tel que : l'équation de masse, l'équation de mouvement, l'équation d'énergie. Un programme basé sur la méthode des volumes finis a été réalisé pour simuler le système d'équations. L'objectif est de combiner ce modèle avec un autre modèle électrochimique, pour déterminer le potentiel réel de la pile à partir de la courbe de polarisation, qui est fonction de la fraction de l'oxygène, la température et la pression. Les résultats montrent que le potentiel réel d'une pile à combustible décroît par rapport au potentiel de Nernst, à cause des polarisations qui sont: Polarisation d'activation, concentration et ohmique. On a conclu finalement que l'augmentation de la performance (la puissance) de la pile est influencée par les paramètres opératoires, quand on augmente la pression et la température du gaz.

Mots clés :

Transfert de masse, diffusion, convection, migration, volume finis, PEMFC

1- INTRODUCTION

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) concentrent actuellement les plus gros efforts de recherche dans le monde. Elles fonctionnent à des températures relativement basses entre 80°C et 100°C et à des pressions de 1 à 5 bars. Les électrodes sont exposées à un flux de gaz, soit l'hydrogène (ou autre combustible) et l'oxygène (ou air ou autre comburant), elles sont généralement poreuses permettant la diffusion des gaz pour approvisionner en réactifs les zones actives où le catalyseur est en contact avec le conducteur ionique. Les couches de diffusion entourant les électrodes diffusent les gaz, permettent le transfert des électrons et assurent la gestion de l'eau pour une humidification optimale de la membrane et éventuellement une évacuation. Les plaques bipolaires permettent la distribution des gaz, l'évacuation de l'eau, la collecte du courant et assurent la connexion entre les piles élémentaires qui composent la pile à combustible. Elles sont constituées de matériaux possédant un niveau de conductivité électrique suffisant et une imperméabilité au gaz supérieure à la membrane et doivent contenir des canaux de distribution de gaz généralement obtenus par usinage ou directement par moulage du polymère chargé sur une empreinte sans phase ultérieure d'usinage.

Cependant selon les applications visées, de nombreux problèmes de PEMFC restent à résoudre avant leur commercialisation. Ayant une compréhension des éléments qui affectent la performance de ce type de pile et de la façon dont les changements de conception affectent ces éléments, il est important de concevoir de meilleures piles à combustible. Un modèle de simulation est nécessaire qui peut être employé pour examiner des conceptions optimales.

Actuellement, beaucoup de modèles existent et qui s'intéressent à cet effet. Mais, pour créer un outil qui est utile aux concepteurs, le modèle de simulation doit tenir compte de beaucoup de phénomènes physiques comme les transferts de chaleur et de masse, aussi bien les effets électriques et électrochimiques qui se produisent et doit tenir compte des composants importants de la pile à combustible, comme les plaques collectrices et la membrane. Le champ d'écoulement de réactifs dans les électrodes, les couches de catalyseur, et la membrane doivent être modélisés ensemble de sorte que les effets des changements de conception soient reflétés à travers le modèle. Un modèle complet pourrait encore identifier les distributions uniformes de densité de

courant et pourrait aider à identifier les propriétés matérielles qui sont importantes pour la performance de la pile à combustible.

Pour modéliser les piles à combustible de type PEMFC, il faut satisfaire les critères suivants du modèle qui doit être:

- basé sur une description mathématique de la physique de la pile, puis résolu en une, deux, et trois dimensions,
- utilisé comme outil d'étude parce qu'il facilite la compréhension des phénomènes physiques qui régissent le comportement de la pile,
- utile comme outil de conception parce qu'il tient compte de l'évaluation de la conception de la pile à combustible.

Ceci exige que le modèle soit flexible en ce qui concerne la géométrie et le matériel approprié. Les résultats de la modélisation mathématique de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) dépendent d'une série d'hypothèses. Ces dernières sont faites de telles façons à simplifier la résolution numérique et non pas pour l'exactitude de l'étude du modèle. Cependant, dans les modèles complets où on cherche à modéliser la pile entière, les hypothèses qui négligent le transport de l'eau liquide et de traiter les couches de catalyseur comme interfaces plutôt que comme volumes, diminuent considérablement l'exactitude et l'utilité du modèle.

Le modèle complet devrait inclure le transport le long de la direction d'écoulement afin d'étudier des effets importants comme l'épuisement de réactifs et la non uniformité de la densité de courant et la température de pile. L'utilisation des propriétés physiques correctes est aussi importante pour une nécessité mathématique, pour un modèle donné, plusieurs propriétés physiques sont exigées qui peuvent être déterminées expérimentalement. Les propriétés qui ne peuvent pas être déterminées expérimentalement sont typiquement traitées comme propriétés estimées, certaines sont ajustées pour avoir les résultats modélisés en accord avec les données expérimentales. Quand, le nombre et l'incertitude de propriétés estimées augmentent, l'exactitude des modèles diminue.

2- MODELE MATHEMATIQUE

Il n'existe pas a priori de bons ou de mauvais modèle, mais qu'il soit adapté ou non à la fonction que nous voulons lui faire remplir. Le modèle doit permettre de tester différentes configurations ou choix des paramètres.

2.1- Modèle dynamique

Dans ce modèle, les équations mathématiques de transport, les termes sources et les relations de fermeture sont présentés. La forme des équations peut changer d'un composant à un autre de la pile à combustible, c'est-à-dire chaque élément possède sa propre équation. La couche de diffusion, la couche de catalyseur et la membrane sont des milieux poreux.

- **Equation de continuité:**

$$\operatorname{div}(\rho \varepsilon \vec{U}) = 0 \quad (1)$$

- **Equation de mouvement :**

Où l'équation qui explique la résistance de l'écoulement (c'est-à-dire le terme de Darcy).

$$\vec{U} = -\frac{K}{\varepsilon \cdot \mu} \operatorname{grad}(P) \quad (2)$$

- **Equation de pression :**

A partir des équations (1) et (2) on conclure l'équation (3)

$$\operatorname{div}\left(\frac{K}{\mu} \operatorname{grad}(P)\right) = 0 \quad (3)$$

- **Equation conservation de espèce**

La concentration de chaque espèce (oxygène, hydrogène et eau) peut être calculer a partir de l'équation de transport qui s'écrit:

$$\frac{\partial \varepsilon C_k}{\partial t} + \operatorname{div}(\varepsilon \vec{U} C_k) = \operatorname{div}(D_k^{eff} \operatorname{grad}(C_k)) + S_{C_k} \quad (4)$$

Où $k : O_2, H_2O, H_2$

- **Equation d'énergie :**

L'énergie est transportée par la conduction et la convection dans les trois phases de la pile combustible (polymère, liquide, gaz). Les effets des pertes ohmiques dans la membrane et les effet des pertes activation dans les couche de catalyseur sont pris en considération par un terme additionnel de source dans l'équation d'énergie.

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho c_p T)}{\partial t} + \operatorname{div}(\varepsilon \rho c_p \vec{U} T) = \operatorname{div}(\lambda^{eff} \operatorname{grad}(T)) + S_T \quad (5)$$

Où les terme sources S_{C_k} et S_T peut être modélisées par le modèle électrochimique.

2.2- Modèles électrochimiques :

Le modèle de l'assemblage retenu est celui présenté par [J.C. Amphlett et coll ,2000], ce modèle électrochimique semi-empirique simple et complet est le modèle généralisé J.C. Amphlett qui regroupe les modèles (analytique et empirique (1995)). Ce dernier peut être utilisé pour décrire le comportement dynamique d'un assemblage de pile à combustible PEMFC, il permet de prendre en compte différents paramètres dont leurs définitions sont essentielles pour un bon résultat, la régulation des performances de l'assemblage en fonction de la densité de courant, et par conséquent décrire un comportement proche de la réalité. Cet auteur propose par ailleurs une écriture théorique de la caractérisation courant-tension d'une PEMFC. Cette caractéristique théorique est alors calée sur des résultats expérimentaux.

Son objectif est de combiner les approches mécanistique et empirique du modèle. La première nécessite de nombreux paramètres qui ne sont pas disponibles, la deuxième approche permet par la caractérisation des corrélations sur les cas particuliers de déterminer dans une gamme de matériaux définie de présenter un fonctionnement énergétique.

Le potentiel réel d'une pile à combustible décroît par rapport au potentiel de Nernst, à cause des polarisations qui sont : Polarisation d'activation, Polarisation ohmique et Polarisation de concentration.

$$V_{Pile} = E_{Nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (-6)$$

V_{Pile} : Tension réelle d'une pile unitaire (Volt)

E_{Nernst} : Potentiel thermodynamique (idéal) de chaque pile et représente la tension

réversible(Volt).

η_{act} : Polarisation d'activation de l'anode et de la cathode (Volt).

η_{ohm} : Polarisation ohmique de l'anode et de la cathode (Volt).

η_{conc} : Polarisation de concentration de l'anode et de la cathode (Volt).

• Potentiel idéal :

l'expression de l'équation de Nernst d'après [J.C.Amphlett et coll , 1995] dans le cas de la production de l'eau liquide dans la PEMFC.

$$E_{Nernst} = 1,229 - 0,85 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298,15) + 4,31 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \left[\ln(P_{H_2}^*) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}^*) \right] \quad (7)$$

Où T est la température opératoire absolue de la pile, $P_{H_2}^*$ et $P_{O_2}^*$ sont les pressions partielles à l'interface respectivement de l'hydrogène et de l'oxygène, dans le cas de la production de l'eau liquide pour la PEMFC .

Étant donné que nous utiliserons de l'oxygène pur (pas de l'air).

$$P_{O_2}^* = P_{c.cath} \cdot \left[1 - \chi_{H_2O}^{sat} \right] \quad (8)$$

P_{cath} Pression de l'oxygène dans l'interface de la surface catalytique de la cathode.

$\chi_{H_2O}^{sat}$: Fraction molaire de saturation d'eau dans le gaz humidifié.

Étant donné que nous utiliserons de l'hydrogène pur qui ne contient pas du monoxyde de carbone à l'anode.

$$P_{H_2}^* = P_{a.cath} \cdot \left[1 - \frac{1}{2} \chi_{H_2O}^{sat} \right] \quad (9)$$

$P_{a.cath}$ Pression de l'hydrogène à l'anode dans de la surface catalytique de la anode.

$$E_{Nernst} = 1,229 - 0,85 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298,15) + 4,31 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \left[\ln(P_{cath} \cdot (1 - \chi_{H_2O}^{sat})) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1}{2} P_{anode} \cdot (1 - \frac{1}{2} \chi_{H_2O}^{sat})\right) \right] \quad (10)$$

• Les phénomènes de polarisations

1. Polarisation d'activation

Sachant que la polarisation d'activation augmente avec la densité de courant, son expression peut être écrite sous la forme:

$$V_{act} = - \left[\xi_1 + \xi_2 \cdot T + \xi_3 \cdot T \cdot \ln(C_{O_2}) + \xi_4 \cdot T \cdot \ln(I_{FC}) \right] \quad (11)$$

Où I_{FC} est le courant de fonctionnement de la pile et $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4$ sont des coefficients paramétriques pour chaque modèle de pile:

$$\xi_1 = -0,948 \quad (12)$$

$$\xi_2 = 0,00286 + 0,0002 \cdot \ln(A) + (4,3 \cdot 10^{-5}) \ln(C_{H_2}) \quad (13)$$

$$\xi_3 = 7,6 \cdot 10^{-5} \quad (14)$$

$$\xi_4 = -1,93 \cdot 10^{-4} \quad (15)$$

Où C_{O_2} est la concentration de l'oxygène dans l'interface de la surface catalytique cathodique et C_{H_2} est la concentration de l'hydrogène dans l'interface de la surface catalytique anodique

elle est exprimée en fonction de la pression par la loi de Henry pour la diffusion dans un film d'eau [34] :

$$C_{O_2} = \frac{P_{O_2}^*}{5,08.10^6.e^{-\frac{498}{T}}} \quad (16)$$

$$C_{H_2} = \frac{P_{H_2}^*}{1,09.10^6.e^{\left(\frac{77}{T}\right)}} \quad (17)$$

2. Polarisation ohmique

Les pertes Ohmiques dans l'électrolyte obéissent à la loi d'ohm, nous pouvons exprimer les pertes ohmiques par l'équation suivante :

$$V_{ohm} = i * r \quad (18)$$

r est la résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons, elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$r = \rho_M . h_m \quad (19)$$

Où h_m est l'épaisseur de la membrane, ρ_M est la résistance spécifique de la membrane ($\Omega.cm$), elle est obtenue par la relation :

$$\rho_M = \frac{181,6. \left[1 + 0,03.(i) + 0,062. \left(\frac{T}{303} \right)^2 . (i)^{2,5} \right]}{\left[\lambda_{H_2OSO_3} - 0,634 - 3.(i) \right]. \exp \left[4,18 \left(\frac{T - 303}{T} \right) \right]} \quad (20)$$

Où le terme est la résistance spécifique de la membrane ($\Omega.cm$) à $i = 0$ et à une température de 30 °C ($T=303K$), le terme exponentiel dans le dénominateur est le facteur de correction de la température si cette dernière n'est pas à 30 °C, $\lambda_{H_2OSO_3}$ est la Contenance de la membrane en eau qui admet une valeur minimale de 0 et maximale de 22. A est la surface active de la pile. l'expression de la polarisation ohmique devient :

$$\eta_{ohm} = \frac{i.181,6. \left[1 + 0,03.(i) + 0,062. \left(\frac{T}{303} \right)^2 . (i)^{2,5} \right]. h_m}{\left[\lambda_{H_2OSO_3} - 0,634 - 3.(i) \right]. \exp \left[4,18 \left(\frac{T - 303}{T} \right) \right]} \quad (21)$$

3. Polarisation de concentration (transfert de matière)

Ces pertes sont données par la relation suivante:

$$\eta_{con} = -\frac{RT}{2.F} \left(1 - \frac{i}{i_{max}} \right) \quad (22)$$

i : est densité de courant de fonctionnement.

i_{max} : est la densité de courant maximale.

3. RESULTA :

L'effet des différents paramètres opérationnels tels que la température, la pression la teneur en eau, l'épaisseur de la membrane, et la surface active de la cathode sur la courbe de polarisation (courant tension) ont été étudiés en détail. La densité de puissance de la pile a été déduite de cette courbe.

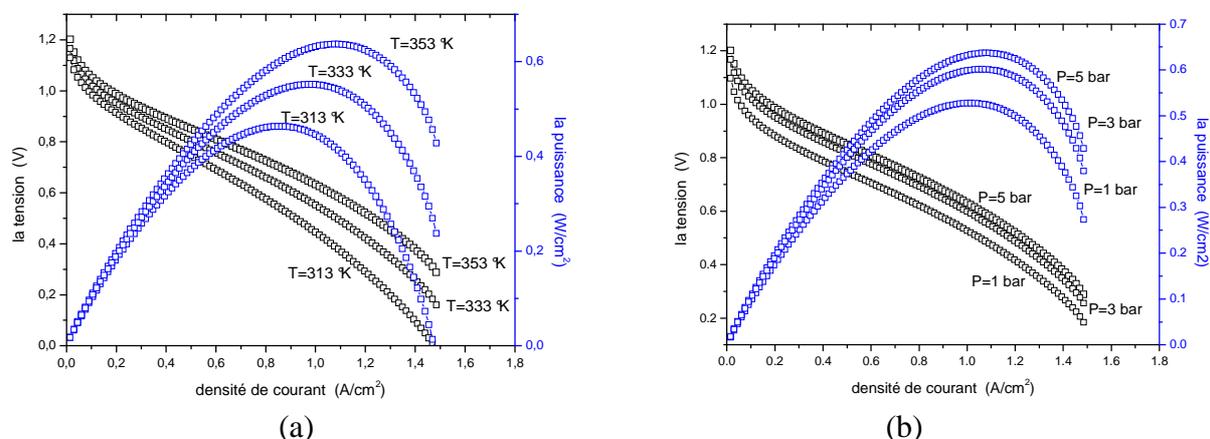


Figure 1: Courbe de polarisation: (a) effet de la température (b) effet de la pression

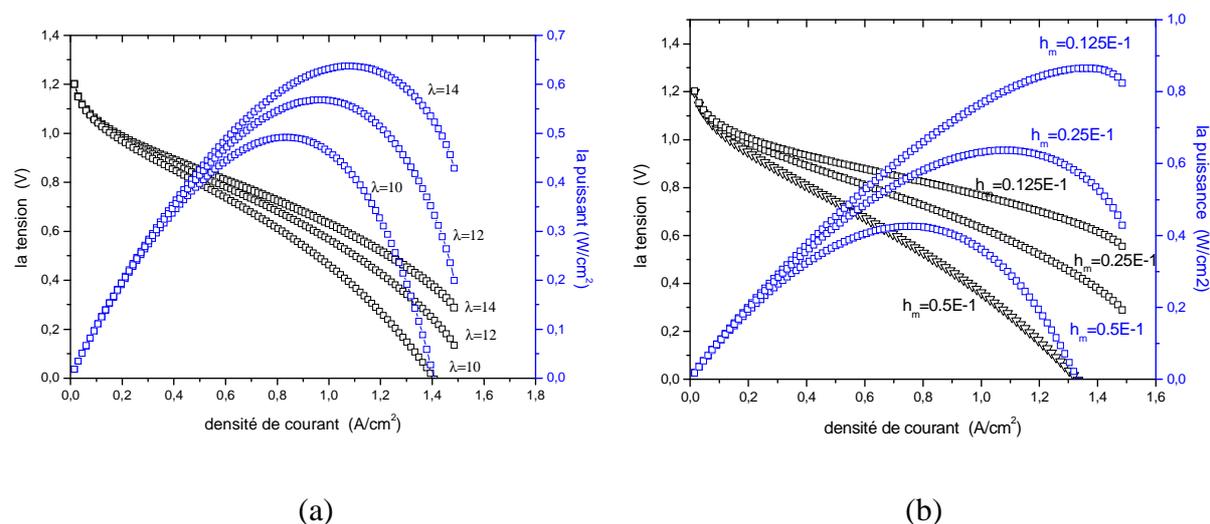


Figure 2: Courbe de polarisation: (a) effet de l'épaisseur de la membrane (b) effet de la teneur en eau dans la membrane

a- Effet de température :

Notre objectif est d'analyser l'importance de l'effet de température sur la performance de la pile. Une compréhension de base de l'influence directe de la température sur les différents paramètres du modèle est nécessaire. Les paramètres physiques qui dépendent de la température sont les suivants :

- La densité de courant d'échange i_0 de la réaction de réduction de l'oxygène augmente rapidement avec la température à cause de l'accélération de la cinétique de réaction.
- La conductivité de la membrane augmente car une température élevée conduit aussi à une grande diffusion des protons d'hydrogène dans la membrane, par la réduction de sa résistance.
- Bien que l'équation de Nernst montre une diminution du potentiel de référence E_0 avec une température croissante, les résultats expérimentaux indiquent une augmentation,

qui peut être expliquée avec une diffusivité plus élevée de l'hydrogène avec l'augmentation de la température.

- Concernant le coefficient de diffusion D , une augmentation de la température mène à une augmentation de la diffusion des gaz.

Les courbes de polarisation ainsi que la densité de puissance pour différentes températures sont montrées sur la figure (1.a). La performance augmente avec l'augmentation de la température de la pile.

b- Effet de la pression :

De manière semblable à la température, la pression de fonctionnement affecte de nombreux paramètres qui sont importants pour le fonctionnement de la pile à combustible parmi lesquels on cite :

- La composition en gaz d'entrée : Puisque la pression de saturation de la vapeur d'eau dépend seulement de la température en assumant que les gaz d'entrée sont entièrement humidifiés. Le changement de la pression de fonctionnement mène à un changement de la composition en gaz d'entrée.
- Selon l'équation de Nernst, une augmentation de la pression mène à une augmentation du potentiel E_0 de référence.
- Le coefficient de diffusion D : l'effet de la pression sur la diffusion des gaz est l'inverse de celui de la température.

L'effet de la pression sur la performance de la pile est représenté sur la figure (1.b). On remarque que l'influence de ce paramètre est la même que la température. L'amélioration de puissance avec la variation de la pression n'est pas proportionnelle.

c- Effet de la teneur en eau et l'épaisseur de la membrane :

L'électrolyte de la pile à combustible PEMFC est une membrane polymérique dense conductrice de protons mince de type acide. Son importance réside dans ses propriétés de conduction, qui sont conditionnées par :

- De bonnes propriétés de résistance mécanique et chimique dans les conditions de fonctionnement.
- Imperméables aux gaz.
- Maintient d'humidification adéquate à haute température : cette dernière peut

se faire par l'humidification des gaz réactifs, parce que l'utilisation de gaz sec peut entraîner un assèchement de la membrane ce qui augmente sa résistance ionique et peut même bloquer le passage des protons. La fonction d'humidification peut être localisée à l'intérieur ou à l'extérieur du module et elle peut être réalisée.

1. **à l'intérieur** : Par passage dans un humidificateur à membrane (auto humidification),

2. **à l'extérieur** : Par injection de gouttelettes d'eau directement dans le courant gazeux.

Les propriétés de la membrane utilisée sont celle de la membrane de type Nafion 117, qui a pour structure de base poly-tetrafluoroéthylène (PTFE), est inerte dans un environnement oxydant ou réducteur, et peut supporter des pressions de 1-5 bars. Les surfaces nécessaires dans une pile sont fonction de sa puissance.

Les pertes Ohmiques dans l'électrolyte obéissent à la loi d'ohm, nous pouvons les exprimer par l'équation suivante : $\eta_{ohm} = i * r$

Elles sont dues à la résistance que rencontre le flux protonique en traversant l'électrolyte. Ces pertes peuvent être réduites en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte et en améliorant sa

conductivité ionique par l'augmentation de la teneur en eau de la membrane. La conductivité de celle-ci dépend de ce paramètre selon l'expression suivante :

Les figures (2.a) et (2.b) représentent l'effet des deux paramètres liés à la membrane; la teneur en eau et l'épaisseur sur la performance de pile. Augmentation de la teneur en eau conduit à une amélioration de la densité de puissance, contrairement celle-ci diminue avec une membrane épaisse.

4. CONCLUSION

Les résultats obtenus par le modèle de la courbe de la polarisation et la densité de puissance montre que la performance de la pile PEMFC dépend des paramètres suivants :

épaisseur et teneur en eau de la membrane, pression, température et autres

La densité de puissance de la pile est importante pour des températures et pressions élevées.

L'effet de la membrane sur la performance est lié à son épaisseur et sa teneur en eau ; les faibles épaisseurs et grande teneur en eau donne des densités de puissance élevées.

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Eaton, M.R. Von Spakovsky, M.W. Ellis, D.J. Nelson, B. Olsommer, N. Siegel, "One-Dimensional, Transient Model of Heat, Mass, and Charge Transfer in a Proton Exchange Membrane," Proceedings of IMECE, 2001.
- [2] S. Um, C.Y. Wang, K.S. Chen, "Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," J. Electrochem. Soc, Vol 147, No. 12, pp. 485- 4493, 2000.
- [3] T.E. Springer, S. Gottesfeld, "Pseudohomogeneous Catalyst Layer Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell", Proc. of the Symposium on Modeling of Batteries and Fuel Cells, R.E. White, M.W. Verbrugge, and J.F. Stockel, Editors, PV 91-10, pp. 197-208, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ, (b).
- [4] K. Broka, P. Ekdunge, "Modelling the PEM fuel cell cathode," J. Applied Electrochemistry, Vol. 27, pp. 281-289, 1997.
- [5] C. Marr, X. Li, "Composition and Performance modeling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell," J. Power Sources, Vol. 77, pp. 17-27, 1999.
- [6] Z. H. Wang, C. Y. Wang, "Two-Phase Flow and Transport in the Interdigitated Air Cathode of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," Proceedings ASME Heat Transfer Division, HTD-Vol.366-1, pp. 27-33, 2000.
- [7] D. Natarajan, T. Van Nguyen, "A Two-Dimensional, Two-Phase, Multicomponent, Transient Model of the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributors," J. Electrochem. Soc., Vol. 148, No. 12, 2001, pp. A1324-A1335.
- [8] F. Jaouen, G. Lindbergh, G. Sundholm, "Investigation of Mass-Transport Limitations in the Solid Polymer Fuel Cell Cathode," J. Electrochem.Soc., Vol.149, No.4, pp. A437-A447, 2002.
- [9] D. Genevey, M.R. von Spakovsky, M.W. Ellis, D.J. Nelson, B. Olsommer, F.Topin, N. Montel, N.P. Siegel, "Transient Model of the Heat, Mass and Charge Transfer as well as Electrochemistry in the Catalyst Layer of a PEMFC" International Mechanical Engineering Congress and Exposition-IMECE'2002, ASME IMECE Paper N° 33322, N. Y., N. Y., November, 2002.
- [10] D. M. Bernardi, M.W. Verbrugge, "A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell," J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 9, pp. 2477-2490.