

## ETUDE DES TRANSFERTS DE PROTONS ET D'ÉLECTRONS DANS UNE CELLULE À COMBUSTIBLE PEMFC

W. Alimi\*, R. Chouikh, A. Guizani  
Centre de Recherche et Technologies de l'Énergie,  
Laboratoire de Maîtrise des Technologies de l'Énergie, BP 95, Hammam LIF, 2050, Tunisie  
[Alimi\\_wael@yahoo.com](mailto:Alimi_wael@yahoo.com)

### RESUME

Dans cette étude, on présente un modèle numérique 2D en régime permanent et isotherme. Il comprend les équations de conservation des espèces réactives, des électrons et des protons, des potentiels électriques en phases membranaire et solide en tenant compte des cinétiques des réactions électrochimiques décrites par les équations de Butler-Volmer dans les couches de catalyseur. Ces équations sont résolues selon la méthode des volumes finis.

Les résultats montrent que les variations des distributions des potentiels et des densités de courant électrique dans la couche catalytique de la cathode sont plus prononcées que celles de la couche catalytique de l'anode en raison d'une part de la surtension d'activation de la cathode qui est plus grande que celle de l'anode. Les résultats numériques exhibent aussi des profils bidimensionnels ce qui suggère que les simulations multidimensionnelles sont nécessaires pour comprendre les phénomènes de transferts de protons et d'électrons au sein d'une cellule PEMFC.

### NOMENCLATURE

$C$	concentration molaire	(mol/m <sup>3</sup> )	$\phi$	potentiel électrique	(V)
$D$	coefficient de diffusion	(m <sup>2</sup> /s)	$\eta$	polarisation	(V)
$F$	constante de Faraday	96485 (C/mol)	<b>Indices</b>		
$J$	courant de transfert	(A/m <sup>3</sup> )	$a$	anode	
$i$	densité de courant	(A/m <sup>2</sup> )	$c$	cathode	
$n$	nombre d'électrons		$i$	espèce réactive	
$R$	constante de gaz universelle	8.314 (J/mol K)	$s$	solide	
$T$	température	(K)	$m$	membrane	
			$eff$	effective	

### 1. INTRODUCTION

Une pile à combustible est un générateur qui convertit directement l'énergie interne d'un combustible en énergie électrique, en utilisant un procédé électrochimique contrôlé (au lieu d'une réaction thermique de combustion, dont le travail mécanique engendré est ensuite converti en électricité). Les rendements théoriques attendus sont très élevés, et les sous produits très peu polluants. Ces arguments, généralement admis par l'ensemble de la communauté scientifique, en font une alternative très probable au moteur thermique (essence, diesel), pour la plupart de ses applications.

Elle met en jeu, sans les mélanger un combustible (hydrogène, méthanol, monoxyde de carbone ...) et un comburant (généralement de l'oxygène pris dans l'air). Elle est composée de l'assemblage de cellules élémentaires, qui comportent une chambre cathodique (alimentée en comburant) et une chambre anodique (alimentée en combustible), séparées par deux électrodes (qui canalisent les électrons), et un électrolyte intermédiaire, solide ou liquide suivant le type de pile.

La cellule à combustible qui est le sujet de notre étude est de type PEMFC (à membrane échangeuse de protons) elle fonctionne avec l'hydrogène et l'oxygène comme couple combustible /comburant. Durant, ces dernières années les études de modélisations et simulations numériques sont devenues

très importantes pour la compréhension des mécanismes physiques et électrochimiques qui régissent le fonctionnement de la cellule ainsi que l'optimisation du design et les différentes configurations géométriques de celle-ci.

Dans ces modèles numériques [1-4] les équations de masse, de quantité de mouvement et des espèces sont résolues en tenant compte de termes sources dus aux cinétiques électrochimiques. Cependant, dans ces modèles, les transports de protons et d'électrons à travers les couches de diffusion de catalyseur et la membrane ont été négligés ou sous-estimés par des hypothèses simplificatrices. Pourtant, ces flux d'électrons et de protons influent beaucoup sur les performances et les chutes en tension de la cellule PEMFC.

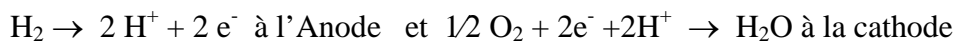
Certains modèles ont résolu les équations de transports d'électrons et de protons, notamment ceux de Bernardi et Verbrugge [5]. Néanmoins, les transports latérales ont été négligés et ne peuvent pas être traité que pour une géométrie bidimensionnelle ou tridimensionnelle. Pour cette raison, on a choisi une modélisation numérique 2D pour tenir compte de la nature de ces transferts.

Dans cette étude, on présente un modèle numérique 2D en régime permanent et isotherme. Il comprend les équations de conservation des espèces réactives, des électrons et des protons, des potentiels électriques en phases membranaire et solide en tenant compte des cinétiques des réactions électrochimiques décrites par les équations de Butler-Volmer dans les couches de catalyseur. Ces équations sont résolues selon la méthode des volumes finis.

Les résultats montrent que les variations des distributions des potentiels et des densités de courant électrique dans la couche catalytique de la cathode sont plus prononcées que celles de la couche catalytique de l'anode en raison d'une part de la surtension d'activation de la cathode qui est plus grande que celle de l'anode. Les résultats numériques exhibent aussi des profils bidimensionnels ce qui suggère que les simulations multidimensionnelles sont nécessaires pour comprendre les phénomènes de transferts de protons et d'électrons au sein d'une cellule PEMFC.

## 2. FORMULATION

La figure 1 présente le schéma d'une cellule PEMFC, au niveau du canal à gaz anodique on a l'entrée de l'hydrogène humidifié et au niveau du canal à gaz cathodique on a l'entrée de l'oxygène humidifié. Les réactions électrochimiques sont les suivantes :



On a supposé dans notre modèle que les mélanges des gaz réactifs sont saturés en vapeur d'eau et obéissent à la loi des gaz parfaits, le transfert par diffusion est supposé prédominant dans le transport des réactifs dans les milieux poreux, le transport par convection est donc négligeable et enfin la membrane est totalement humidifiée pour simplifier le transport des protons. Les équations de conservation des espèces réactives (hydrogène et oxygène) des électrons et des protons dans les couches de diffusion et de catalyseur deviennent alors :

$$\text{Espèces réactives : } \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) - \frac{S_i}{nF} J_i = 0 \quad (1)$$

$$\text{Electrons : } \nabla \cdot (\sigma_s^{\text{eff}} \nabla \phi_s) - J_i = 0 \quad (2)$$

$$\text{Protons : } \nabla \cdot (\sigma_m^{\text{eff}} \nabla \phi_m) + J_i = 0 \quad (3)$$

$s_i = -1$  et  $-1/2$  pour  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  respectivement,  $n=2$  pour les deux espèces.

En utilisant l'équation de Butler-Volmer, le courant de transfert  $J_i$  devient :

$$J_i = a j_{0,ref} \left( \frac{C_i}{C_{i,ref}} \right)^{\gamma_i} \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_a n F}{RT} (\phi_s - \phi_m) \right] - \exp \left[ \frac{\alpha_c n F}{RT} (\phi_s - \phi_m) \right] \right\} \quad (4)$$

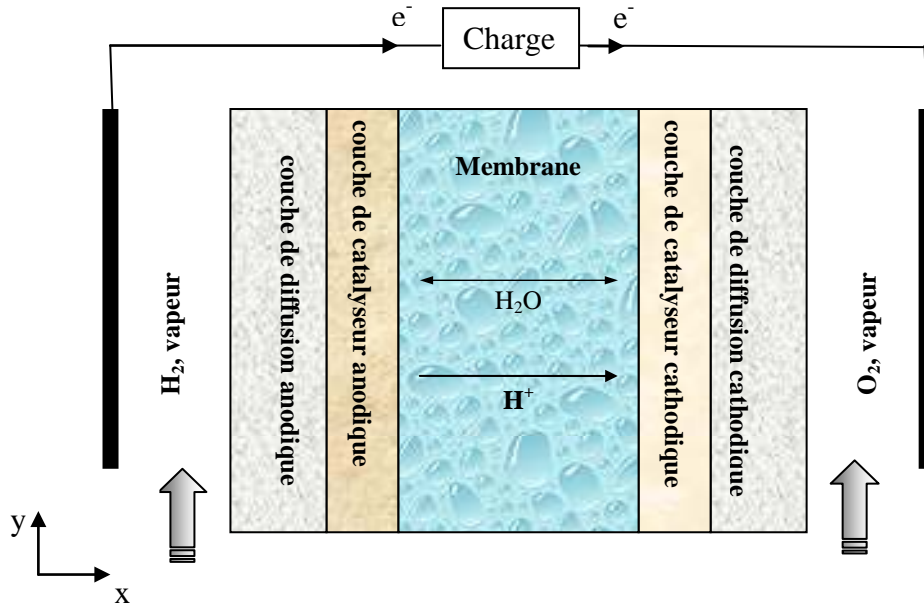


Figure .1 Cellule PEMFC 2-D.

Les paramètres physiques et électrochimiques des réactions sont décrits par le tableau 1 :

Paramètre	Anode (ou H <sub>2</sub> )	Cathode (ou O <sub>2</sub> )
Conductivité électronique $\sigma_s$ (S/m)	120	120
Conductivité protonique $\sigma_m$ (S/m)	25	25
Paramètre cinétique de référence $aj_{0,ref}$ (A/m <sup>3o</sup> )	$1.4 \cdot 10^{11}$	10
Concentration de référence $C_i$ (mol/m <sup>3</sup> )	56.4	3.39
Coefficient de transfert anodique $\alpha_a$	0.5	
Coefficient de transfert Cathodique $\alpha_c$	0.5	2
Ordre de réaction $i_i$	0.25	0.5

Tableau 1 : Paramètres physique et électrochimiques

Au niveau de la membrane, le courant de transfert  $J_i$  est nul de plus elle est imperméable aux gaz. On a donc une seule équation, celle de conservation de protons :

$$\nabla \cdot (\sigma_m^{eff} \nabla \phi_m) = 0 \tag{5}$$

À l'interface couche de diffusion-canal à gaz, on a les conditions aux limites suivantes :

$$C_i = C_{i,0} ; \phi_s = \phi_{s,a} \text{ à l'anode et } \phi_s = \phi_{s,c} \text{ au niveau de la cathode.} \tag{6}$$

$C_{i,0}$  est déterminée à l'aide de la pression à l'entrée des canaux à gaz et de la température respectivement (3/5atm) et 80°C. Les autres conditions aux limites sont des conditions de non flux. Les vecteurs densités de courant protoniques et électroniques sont obtenues par les relations suivantes :

$$\vec{i}_m = -\sigma_m^{eff} \nabla \phi_m \tag{7}$$

$$\vec{i}_s = -\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s \tag{8}$$

La chute ou perte de tension de la cellule  $\eta_{cell}$  est donnée par la relation suivante :

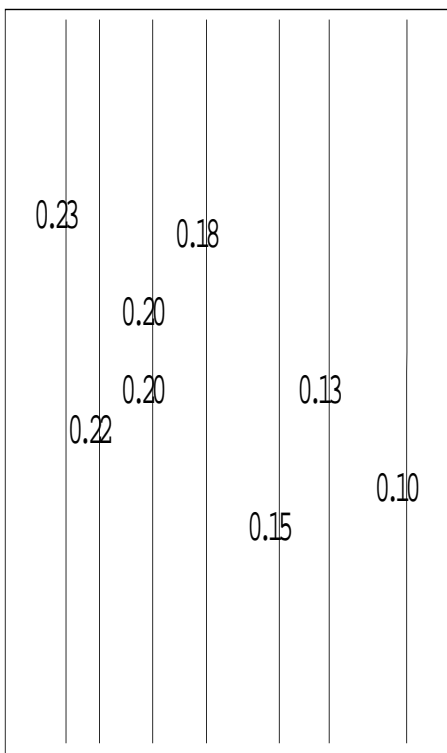
$$\eta_{cell} = \phi_{s,a} - \phi_{s,c} \quad (9)$$

$$\text{La tension de la cellule s'obtient comme suit : } V_{cell} = V_{rev} - \eta_{cell} \quad (10)$$

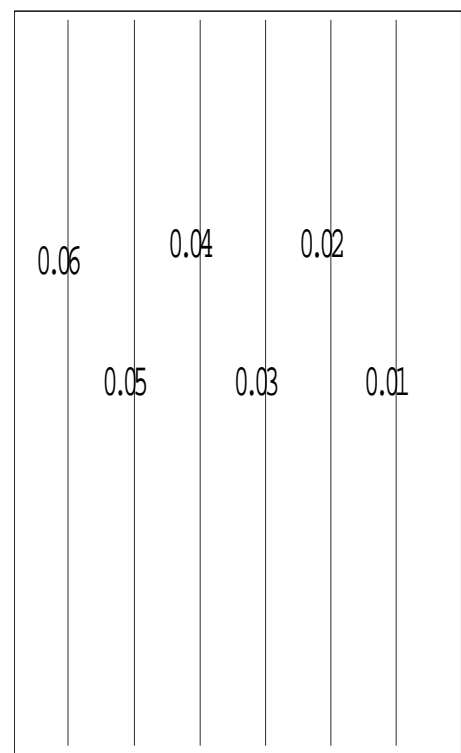
### 3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

On a adopté la méthode des volumes finis pour la résolution des équations du modèle. Les figures 2 et 3 présentent la distribution du potentiel électrique en phase solide  $\phi_s$  dans les couches de diffusion anode et cathode respectivement et ceci pour une utilisation égale à 80% pour H<sub>2</sub> et 50% pour O<sub>2</sub> et  $\eta_{cell}=0.25V$ . On constate que les profils sont parallèles à la surface de l'électrode, la même remarque est faite pour les profils du potentiel électrique en phase membranaire  $\phi_m$  dans de la membrane ( Figure 4).

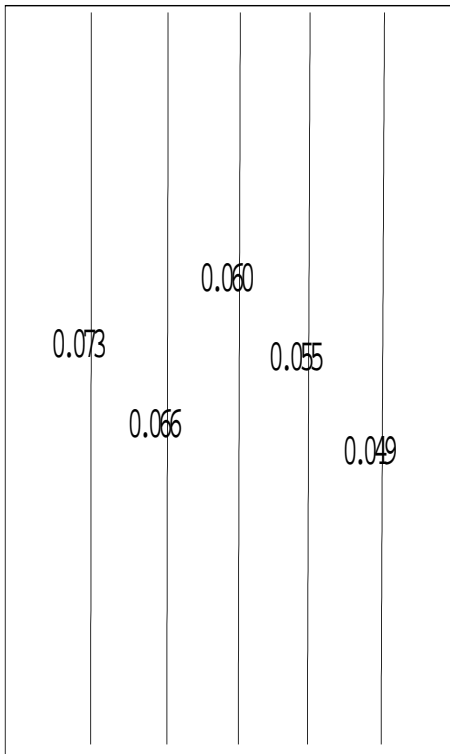
Les figures 5 et 6 présentent la distribution de la polarisation d'activation  $\eta = \phi_s - \phi_m$  au niveau des couches de catalyseur anode et cathode. On remarque que les profils sont clairement bidimensionnels aussi la polarisation au niveau de la cathode est plus importante que celle pour l'anode en raison de la cinétique rapide de la réaction cathodique. Les profils de la densité de courant électronique selon la direction  $x$  sont montrés dans les couches de catalyseur anode et cathode sont présentés par les figures 7 et 8. Les densités de courant électronique diminuent en se rapprochant de la membrane. La figure 9 montre la distribution de la densité de courant protonique selon la direction  $x$ .



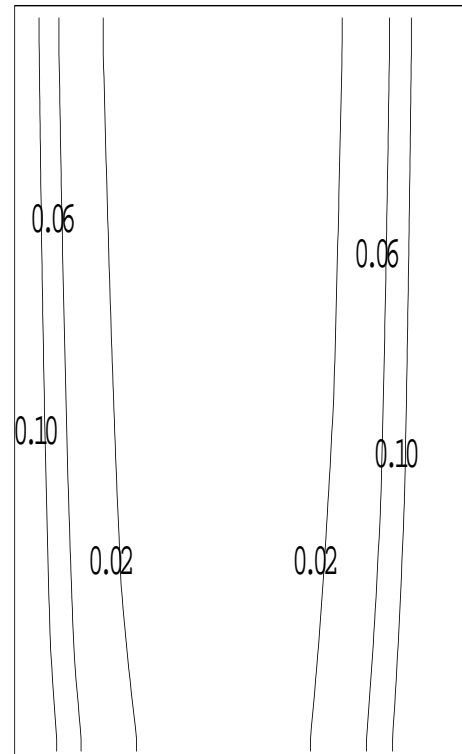
**Figure 2** : Distribution du potentiel électrique en phase solide dans la couche de diffusion anodique, pour  $\eta_{cell}=0.25V$



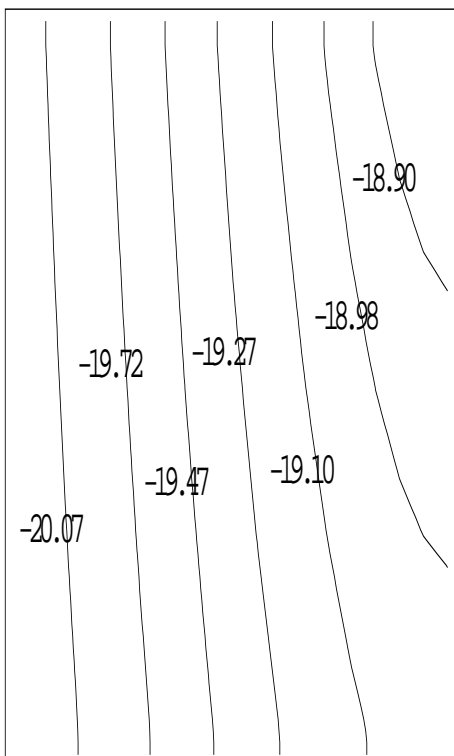
**Figure 3** : Distribution du potentiel électrique en phase solide dans la couche de diffusion cathodique, pour  $\eta_{cell}=0.25V$



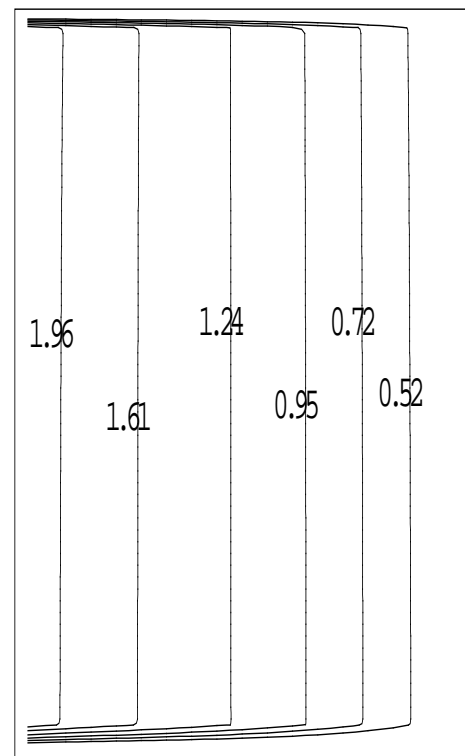
**Figure 4 :** Distribution du potentiel électrique en phase membranaire dans la membrane pour  $\eta_{cell}=0.25V$



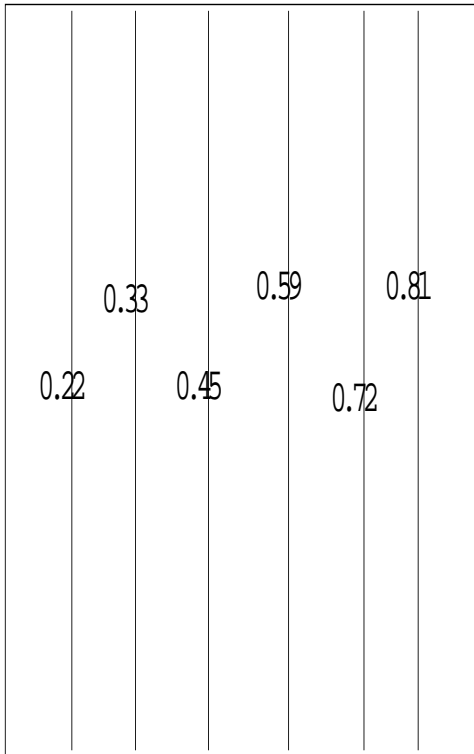
**Figure 5 :** Distribution de la polarisation d'activation  $\eta$  dans la couche de catalyseur anodique, pour  $\eta_{cell}=0.25V$



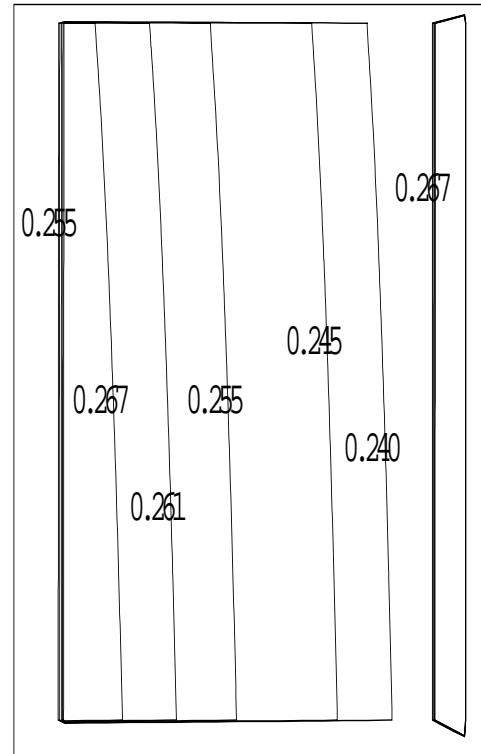
**Figure 6 :** Distribution de la polarisation d'activation  $\eta$  dans la couche de catalyseur cathodique, pour  $\eta_{cell}=0.25V$



**Figure 7 :** Distribution de la densité de courant électronique selon la direction  $x$  dans la couche de catalyseur anodique, pour  $\eta_{cell}=0.25V$



**Figure 8** : Distribution de la densité de courant électronique selon la direction  $x$  dans la couche de catalyseur cathodique, pour  $\eta_{cell}=0.25V$



**Figure 9** : Distribution de la densité de courant protonique selon la direction  $x$  dans les couches de catalyseur et la membrane, pour  $\eta_{cell}=0.25V$

#### 4. CONCLUSION

Une simulation numérique bidimensionnelle, isotherme en régime permanent a été faite pour le cas d'une cellule PEMFC totalement humidifiée, en tenant compte des phénomènes de transport et des réactions électrochimiques dans les couches de catalyseurs. La méthode des volumes finis a été utilisée pour résoudre les équations de conservations. Il a été montré que les profils des potentiels électriques et les densités de courant dans les couches de catalyseur sont bidimensionnels, ces profils sont plus importants au niveau de la cathode en raison de la large polarisation d'activation cathodique.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. R. F. Mann, J. Amphlett, M. Fowler, M. Hooper, B. Peppley and C. Thurgood, 2001. A generalized steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> annual conference of the CFD society of Canada, University of Waterloo, May 27-29*
2. H. Liu, T. Zhou and L. Lou, 2001. Modeling of proton exchange membrane fuel cells using CFD, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> annual conference of the CFD society of Canada, University of Waterloo, May 27-29.*
3. B. Hum, 2001. Simulation of polymer electrolyte membrane fuel cells, *M.A.Sc thesis University of Waterloo, Ontario, Canada*
4. B. Hum, and X. Li, 2003. Two-dimensional analysis of PEM fuel cells, *J. OF Applied Electrochemistry*, Vol., n°:34, pp. 205-215.
5. D. Bernardi and M. Verbrugge, 1991, A Mathematical Model of the Solid-Polymer Electrolyte Fuel Cell, *AIChE Journal.*, Vol., n°37, pp 1151-1163, ()