

Etude du couplage d'une pile à combustible à un réacteur métal-hydrogène

Insaf.Zommit^{1,2}, Houcine.Dhaou^{1,2}, Abdelmajid.Jemni¹

¹ Laboratoire des Etudes des systèmes Thermiques et Energétiques (LESTE), ENIM, Avenue Ibn El Jazzar, Route de Kairouan, 5019 Monastir, Tunisia.

² Faculté des Sciences de Monastir, Rue de Kairouan 5000, Département de physique, Tunisia.

zommit_insaf@hotmail.fr, dhaou_2000tn@yahoo.fr, abdelmajid.jemni@enim.rnu.tn

Résumé : L'hydrogène est considéré aujourd'hui comme un vecteur d'énergie. Il peut être produit à partir d'une source d'énergie renouvelable. Parmi ses principaux avantages, son stockage en grandes quantités pour un usage industriel ou mobile. Sa densité d'énergie est élevée. L'hydrogène offre de nouvelles options pour alimenter les piles à combustible. Le présent travail étudie numériquement le couplage d'une pile à combustible à un réacteur métal-hydrogène. Une étude paramétrique est réalisée à différentes conditions de fonctionnement pour deux alliages différents (LaNi_5 et Mg_2Ni) chargés dans le réacteur. Elle a montré que l'augmentation de la température du fluide de chauffage du réacteur améliore la durée de fonctionnement de la pile à combustible. Ainsi, l'addition du graphite dans l'hydrure métallique améliore l'échange de la chaleur dans le réacteur ce qui permet d'augmenter le temps de fonctionnement de la pile.

Mots clés: Hydrure métallique, pile à combustible, Hydrogène, transfert de chaleur

1. Introduction

Les problèmes résultants de l'émission de gaz polluants présentent l'un des principaux défis mondiaux d'aujourd'hui. Il est clair que les piles à combustible peuvent être une solution efficace. Deux approches de modélisation de ces piles sont présentées dans la littérature [1-2-3]. La première approche inclut les modèles structurels qui visent à simuler le transfert de chaleur et de masse et les phénomènes électrochimiques produits. La deuxième approche comprend des modèles basés sur des équations empiriques ou semi empiriques, appliqués pour prédire l'effet de divers paramètres de fonctionnement sur la caractéristique courant-tension de la pile. Dans une pile à combustible de type PEMFC, l'anode est alimentée avec de l'hydrogène et la cathode est chargée avec de l'oxygène. Si l'oxygène est disponible dans son état naturel dans l'air, l'hydrogène, par contre ne l'est pas. Les réacteurs métal-hydrogène peuvent être une solution très efficace. Récemment, de nombreuses études ont montré qu'il existe plusieurs alliages d'hydrures métalliques pouvant stocker de l'hydrogène et le restituer plus tard [4-5-6-7-8]. Dans ce travail nous présentons et discutons les performances d'une pile à combustible de type PEMFC couplée à un réacteur métal-hydrogène en utilisant les alliages de LaNi_5 et de Mg_2Ni .

2. Description du système

La figure 1 présente le schéma d'une pile à combustible couplée à un réacteur à hydrure métallique. Ce système est divisé en deux modules: Module de l'hydrure et module de la pile. Le module de l'hydrure est constitué d'un réacteur métal-hydrogène plongé dans un bain thermostaté, et connecté à un réservoir. Le deuxième module comprend la pile PEMFC. Ce module permet la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. Il comprend un ensemble de cellules disposées en série. Ces deux modules sont couplés par un canal qui permet l'arrivée de l'hydrogène à l'anode de la pile. Afin de simuler le couplage de la pile au réacteur, on considère que la pile ait une puissance de 1,2 kW; et une consommation de 12NL/min. Elle fonctionne à une pression de 1 bar et à une température de 80 ° C.

Au début, on suppose que le réacteur à hydrure métallique est saturé. En lui fournissant une quantité de chaleur, il commence à désorber de l'hydrogène. Ceci provoque une augmentation de pression qui permet d'alimenter l'anode en hydrogène. La cathode est alimentée en oxygène de l'air. A l'anode, l'hydrogène est dissocié en protons et électrons. Les protons diffusent à travers l'électrolyte alors que les électrons sont

acheminés vers la cathode à travers un circuit externe. Dans la cathode, les électrons, les protons d'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former de l'eau. La réaction produit également de la chaleur qui peut être récupérée.

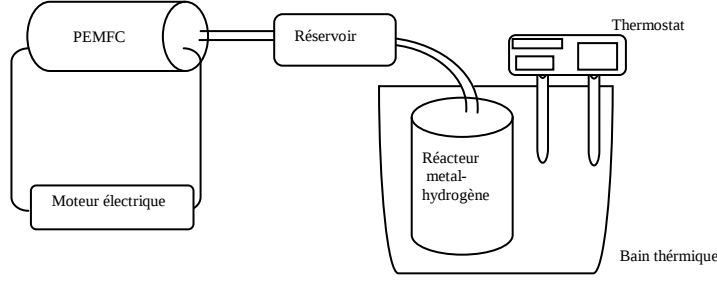


Figure 1: Présentation schématique du couplage entre la pile à combustible et le réacteur

3. Modèle mathématique

3.1. Réacteur metal-hydrogène

Afin de simuler le comportement du réacteur métal-hydrogène lors de la désorption, on utilise le modèle numérique développé, par Askri et al. [4], au sein du laboratoire des études des systèmes thermiques et énergétiques. Les équations de conservation de la masse et de l'énergie nécessitent la connaissance de la cinétique de la désorption d'hydrogène. Celle-ci est donnée par [5]:

$$\dot{m} = \left(\frac{H}{M}\right)_s \rho_{emp} C_d \exp\left(\frac{E_d}{RT}\right) \left(\frac{P_g - P_{d,eq}}{P_{d,eq}}\right) [1 - \exp(-X)] \quad (1)$$

La pression d'équilibre de l'hydrogène $P_{d,eq}$ dépend du métal utilisé et varie en fonction de la température et de la concentration d'hydrogène dans le métal. Dans cette étude nous avons considéré les expressions suivantes :

Pour LaNi_5 [6]

$$P_{d,eq} = f\left(\frac{H}{M}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (2)$$

Pour Mg_2Ni [7] :

$$P_{d,eq} = P_0 \exp\left[\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} + \alpha T g\left[\pi \left(\frac{X - X_{min}}{X_f - X_{min}} - 0.5\right)\right]\right] \quad (3)$$

Avec

$$X = \frac{\frac{H}{M}}{\left(\frac{H}{M}\right)_s} \quad (4)$$

3.2. Pile à combustible

La tension délivrée par une pile à combustible dépend des propriétés physiques. Elle est donnée par

$$V_{cell} = E - \eta_{act} - \eta_{\Omega} - \eta_{conc} \quad (5)$$

Avec E , η_{act} , η_{Ω} et η_{conc} sont respectivement la force électromotrice de la pile, les pertes d'activation, les pertes ohmiques et les pertes de concentration. La force électromotrice E délivrée par la pile est donnée par l'équation de Nernst [1]:

$$E = 1.23 - 0.85 \times 10^{-3} (T - T_0) - 4.3085 \times 10^{-5} T \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} (P_{O_2})^{1/2}} \quad (6)$$

Les pertes d'activation sont données par [2-3]:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{z\alpha F} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (7)$$

Où α est le coefficient de transfert de charge, il est compris entre 0,1 et 0,5 pour l'oxygène et égale à 0,5 pour un atome d'hydrogène. Z est le nombre d'électrons mis en jeux. I_0 est la densité de courant d'échange à la cathode, elle est de l'ordre de 0.04 mA/cm².

Les pertes ohmiques provoquent une chute de tension produites par la résistance interne des plaques placées en série et celles de la membrane au cours du passage de protons. La chute de la tension et de l'intensité du courant sont linéairement dépendantes. Les pertes ohmiques sont exprimées par [2-3]:

$$\eta_{\Omega} = R_m \times I \quad (8)$$

Où R_m est la résistance de la membrane, elle est calculée par:

$$R_m = \int_0^{\delta} \frac{dy}{\sigma(\lambda)} \quad (9)$$

Avec δ est l'épaisseur de la membrane et $\sigma(\lambda)$ est sa conductivité locale des protons, elle est donnée par:

$$\sigma(\lambda) = \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] (0.5139 \lambda - 0.326) \quad (10)$$

Une diminution de la concentration cause une réduction de la pression, ce qui cause une chute de la tension. Cette chute est donnée par [2-3]

$$\eta_{\text{conc}} = m \exp(n I) \quad (11)$$

Avec m et n sont deux coefficients empiriques. La valeur de n est $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{mA}^{-1}$ et celle de m dépend de la température, elle est donnée par les relations:

$$m = \begin{cases} 1.1 \times 10^{-4} - 1.2 \times 10^{-6}(T - 273) \text{ si } T \geq 312 \\ 3.3 \times 10^{-3} - 8.2 \times 10^{-5}(T - 273) \text{ si } T < 312 \end{cases} \quad (12)$$

Dans une PEMFC, le courant de sortie est directement lié aux débits des gaz consommés (hydrogène et oxygène). Le débit molaire d'oxygène en fonction du courant est donné par [2]:

$$\dot{N}_{O_2} = \frac{n_c I}{4F} \quad (13)$$

Le débit massique est donnée par les relations:

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{M_{O_2} P_{\text{brute}}}{4V_{\text{cell}} F} \quad (14)$$

Où la puissance brute est donnée par : $P_{\text{brute}} = n_c \times V_{\text{cell}} \times I$ (15)

Pour l'hydrogène, le flux volumique du courant par unité de cellule est donnée par:

$$\dot{N}_{H_2} = \frac{n_c I}{2F} \quad (16)$$

Son débit massique est donné par:

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{M_{H_2} P_{\text{brute}}}{2V_{\text{cell}} F} \quad (17)$$

4. Résultats et discussions

Les différents paramètres utilisés pour la simulation de la pile sont regroupés dans le tableau 1:

Tableau 1: Paramètres de simulation de la pile

Paramètres	Unités	Valeurs
A_{act}	V	2.89×10^{-2}
I_0	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	0.4
R_m	$\Omega \cdot \text{m}^{-2}$	2.114×10^{-4}
M	V	1.4×10^{-3}
N	$\text{m}^2 \cdot \text{A}^{-1}$	8×10^{-3}

La figure 2 montre la variation de la masse de l'hydrogène désorbée en fonction du temps pour les deux types d'alliages considérés dans cette étude (LaNi₅ et Mg₂Ni). Au début, on note que cette masse désorbée augmente rapidement sous l'effet de l'apport de la chaleur au réacteur. La vitesse de réaction diminue ensuite graduellement. Elle devient nulle pour des temps élevées où l'alliage libère la totalité de l'hydrogène stocké. La masse désorbée devient alors constante.

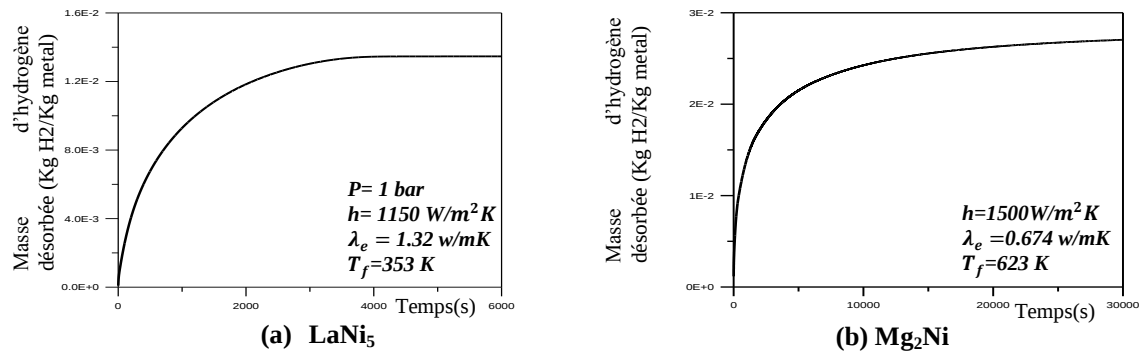


Figure 2: Evolution temporelle de la masse d'hydrogène désorbée

Nous avons également tracé sur la figure 3 l'évolution de la pression à la sortie du réacteur en fonction du temps. Elle suit la même évolution que celle de la masse désorbée:

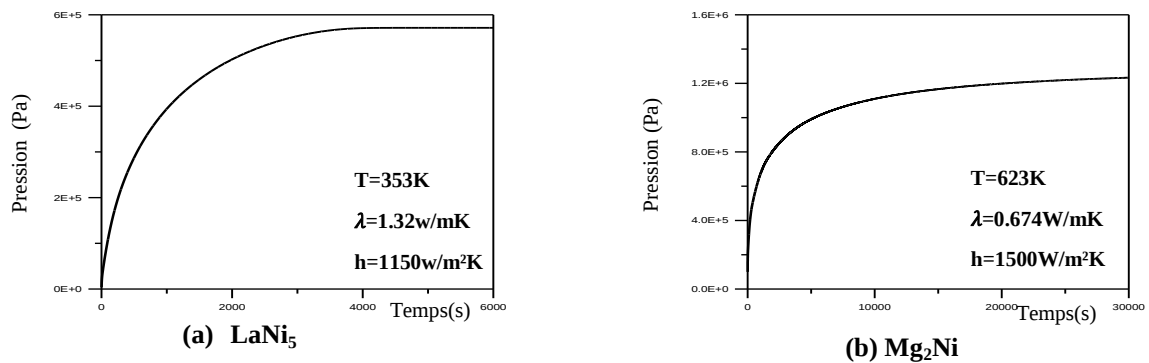


Figure 3 : Evolution temporelle de la pression d'hydrogène désorbée

Nous avons, par la suite, simulé le couplage d'une pile à combustible à un réacteur métal-hydrogène. La figure 4 montre l'évolution de la masse et de la pression à l'entrée de la pile dans le cas d'un réacteur contenant 1 Kg d'alliage de LaNi₅ ou de Mg₂Ni. Sachant que la pile ne fonctionne pas si la pression de l'hydrogène est inférieure à un bar, nous avons tracé seulement l'évolution de la pression et de la masse quand la pression est supérieure à un bar.

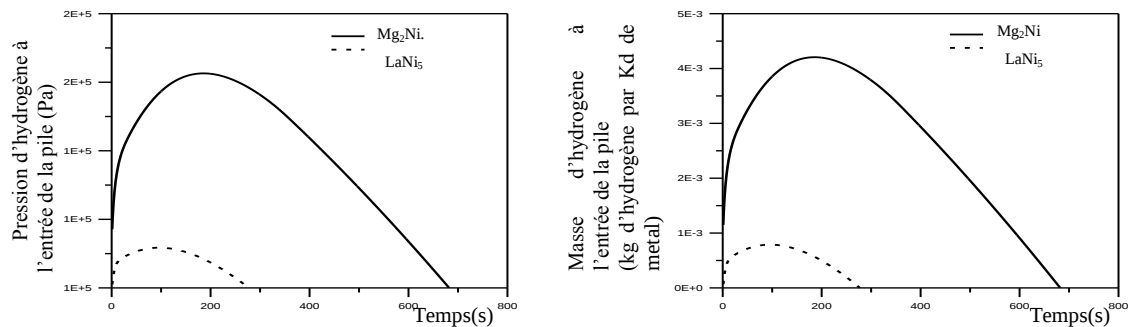


Figure 4 : Comparaison entre les alliages de LaNi₅ and Mg₂Ni pour le fonctionnement de la pile

A une masse égale, le Mg₂Ni se présente comme le plus efficace. Par conséquent, nous nous proposons d'examiner dans ce qui suit le couplage d'un réacteur à hydruure métallique Mg₂Ni avec une pile à combustible. La température de chauffage du réacteur a un effet sur le fonctionnement de la pile. La figure 5(a) montre l'évolution de la pression en fonction du temps pour différentes valeurs de chauffage (T = 528K, T = 573K, T = 623K).

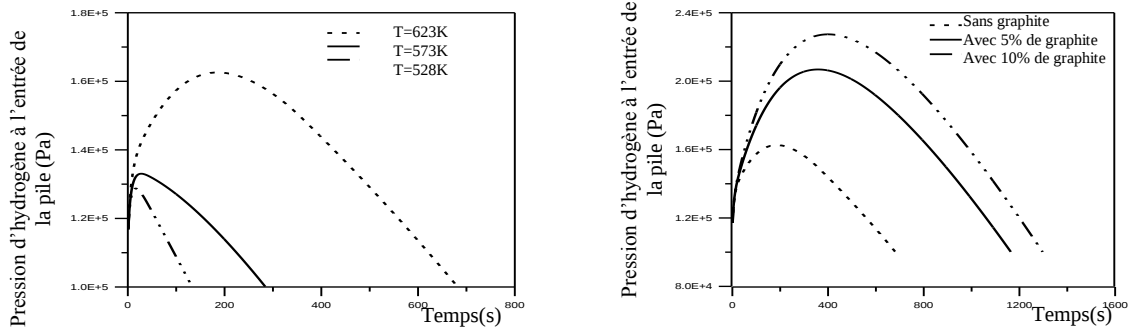


Figure 5 : Variation temporelle de la pression à l'entrée de la pile (a) à différentes températures (b) à différents pourcentages ajoutés du graphite

Une température élevée du fluide de chauffage permet d'augmenter la durée de fonctionnement de la pile, ce qui signifie qu'une température élevée permet d'améliorer la cinétique du réacteur de désorption et par conséquent une augmentation de la pression à l'entrée de la pile.

Des études antérieures [10, 11] ont montré que l'amélioration des échanges de la chaleur au sein du réacteur favorise la réaction de sorption. L'ajout du graphite à l'alliage contenu dans le réacteur augmente la conductivité thermique effective du milieu. La figure 5(b) montre la variation de la pression d'hydrogène en fonction du temps pour différents pourcentages de graphite ajouté au métal, (Gr = 0% ($\lambda = 0.674 \text{ W/mK}$), Gr% = 5 ($\lambda = 3.64 \text{ W/mK}$) Gr = 10% ($\lambda = 6.85 \text{ W/mK}$)).

D'après ces courbes, on remarque que pour des valeurs de conductivité thermique effective élevées, la durée de fonctionnement de la pile augmente. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la conductivité thermique effective du milieu permet d'améliorer le transfert de chaleur à l'intérieur du réacteur. L'ajout de 10% de graphite permet de doubler le temps de fonctionnement de la pile. Elle passe de 600 s à 1300 s.

Conclusion

En conclusion, les piles à combustibles sont appliquées dans plusieurs domaines, et surtout dans le domaine des transports. La simulation du couplage de la pile avec le réacteur métal-hydrogène nécessite une bonne connaissance des transferts de chaleur et de masse dans le réacteur. Nous nous sommes intéressés d'une part à l'étude des hydrides métalliques et le comportement dynamique du réacteur métal-hydrogène sous différentes conditions de fonctionnement, et au couplage d'une PEMFC à un réacteur métal-hydrogène, d'autre part. En outre, nous avons clairement observé que l'augmentation de la conductivité thermique effective du milieu réduit le temps de décharge et par conséquent améliore la durée de fonctionnement de la pile.

Nomenclatures:

C_d : constante de désorption (s^{-1})
 E : force électromotrice (V)
 E_d : Energie de désactivation (J.mol^{-1})
 F : constante de Faraday
 h : Coefficient de Connectivité ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)
 $\left(\frac{H}{M}\right)$: Concentration molaire d'hydrogène
 I : densité de courant (Am^{-2})
 I_0 : densité de courant initiale (Am^{-2})
 $\dot{m}$: masse désorbée d'hydrogène ($\text{kg m}^3 \text{s}^{-1}$)

M : masse molaire (kg mol^{-1})
 P : Pression (Pa)
 R : constante des gaz ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 R_m : résistance de la membrane
 T : Température (K)
 η_{act} : activation de polarisation
 η_{Ω} : polarisation ohmique
 η_{conc} : polarisation de concentration
 λ : la mobilité ou de l'humidité relative dans la membrane échangeuse de protons

Références

- [1] Mingruo Hu, Anzhong Gu, Minghua Wang, Xinjian Zhu, Lijun Yu, three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell:part1. Model development, *Energie Conversion and Management* 45, 2004, 1861-1882
- [2] P.R.Pathapati, X.Xue, J.Tang, a new Dynamic model for predicting transient phenomena in a PEM fuel cell system, *Journal of Power Sources* 30, 2005, 1-22
- [3] Xiuqin Zhang, Juncheng Guo, Jincan Chen, The parametric optimum analysis of a proton exchange membrane (PEM) fuel cell and its load matching, *Journal of Energy*, 35, 2010, 5294-5299
- [4] S. Mellouli, F. Askri, H. Dhaou, A. Jemni, S. Ben Nasrallah; Numerical study of heat exchanger effects on charge/discharge times of metal-hydrogen storage vessel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2009, 3005-3017

- [5] S. Mellouli, F. Askri, H. Dhaou, A. Jemni, S. Ben Nasrallah, Parametric studies on a metal-hydride cooling system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34,2009, 3945–3952
- [6] H.dhaou, F.Askri,M.Ben Salah, A.Jemni, S. ben Nasrallah, J.Lamloumi, Measurement and modeling of kinetics of hydrogen sorption By LaNi_5 and two related pseudobinary compounds, *International Journal of Hydrogen Energie*, 34,2009, 3018-3025
- [7] Hatem Ben Mâad, Faouzi Askri, Sassi Ben Nasrallah Numerical investigation of heat and mass transfer during the desorption process of an $\text{Mg}_2\text{Ni-H}_2$ reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 4597–4610
- [8] A.Demircan. Experimental and theoretical analysis of hydrogen absorption in LaNi_5 - H_2 reactors. *International journal of Hydrogen Energy* 2005; (30): 1437-1446
- [9] Maher A.R. Sadiq Al-Baghdadi1, Modelling of proton exchange membrane fuel cell performance based on semi-empirical equations,*Renewable Energy* 30 (2005) 1587–1599
- [10] Hsu.C-W,Lee S-L, Jeng R-R, Lin J-C, Mass production of Mg_2Ni alloy bulk by isothermal evaporation casting process, *Hydrogen Energy*, 32, 2007, 4907-4918
- [11] P. Muthukumar A. Singhal, G.K. Bansal, Thermal modeling and performance analysis of industrial-scale metal hydride based hydrogen storage container, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 14351–14364
- [12] S.Mellouli, F.Askri, H.Dhaou, A. Jemni, S.Ben Nasrallah, A novel design of a heat exchanger for a metal-hydrogen reactor, *International Journal of Hydrogen Energy* 2007, 3501–3507