

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX
OFFERT EN EXTENSION PAR L'INSTITUT NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PAR
FLORENT BRÈQUE

MODÉLISATION DU TRANSPORT DE MASSE DANS UNE PILE À
COMBUSTIBLE DE TYPE PEM ET ÉTUDE DE L'HUMIDIFICATION
INTERNE DE LA PILE

SEPTEMBRE 2008

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

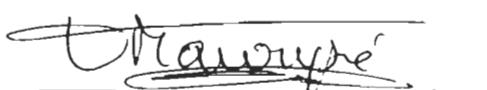
Résumé

Dans le contexte actuel de réchauffement climatique et d'épuisement des réserves en pétrole, l'utilisation des piles à combustible à membrane polymère (PEMFC : *polymer electrolyte membrane fuel cell*) est amenée à se développer. Afin d'atteindre de hauts rendements énergétiques, un contrôle optimal des piles à combustible est nécessaire. En particulier, une bonne gestion de l'eau (due à l'humidification des gaz d'entrée et à la production interne) présente dans la pile est indispensable. En effet, l'excès d'humidification (noyage) et le manque d'humidification (assèchement) sont dommageables pour les performances de la pile. Ainsi, le but de ce travail est de développer des outils de modélisation des PEMFC et ainsi de déterminer les paramètres d'opération optimaux permettant d'obtenir la meilleure humidification interne des piles.

Un modèle dynamique et orienté contrôle d'une PEMFC a été développé. Ce modèle décrit en particulier le transport couplé des espèces gazeuses dans les électrodes de la pile, ainsi que le transport de l'eau dans la membrane. Les performances électriques de la pile sont aussi calculées. Un travail de validation numérique et expérimental permet de s'assurer de la pertinence du modèle. Finalement, l'utilisation du modèle permet d'étudier l'influence des différents paramètres de fonctionnement (température, rapports stoechiométriques, pressions et humidification des gaz d'entrée) sur le niveau d'hydratation interne de la pile. Différentes configurations de fonctionnement de la pile sont aussi comparées (canal d'hydrogène ouvert ou fermé). Pour ce faire, on détermine le courant optimal de fonctionnement relatif à un ensemble de conditions d'opération. Ce courant optimal est tel que, pour des conditions de fonctionnement données, si la cellule opère à un courant inférieur (resp. supérieur) au courant optimal, la cellule est sous (resp. sur) humidifiée.

Il est montré que le courant optimal dépend très fortement de la température de fonctionnement de la cellule. Ce paramètre est donc fondamental en terme de contrôle de l'humidification interne de la pile. De plus, il apparaît que le rapport stoechiométrique, bien qu'influencant l'humidification interne de la pile, n'est pas un paramètre clé dans cette problématique de gestion de l'eau. Finalement, en terme d'humidification des gaz, il est établi que le fonctionnement d'une pile avec un canal anodique fermé sans humidification de l'anode aboutit à de bonnes performances de la pile grâce à l'ajustement adéquat de l'humidification de la cathode. Cette dernière remarque est d'intérêt car elle suggère la simplification du système à PEMFC grâce à l'élimination du système d'humidification à l'anode et du système de recirculation d'hydrogène.

Étudiant


Directeur de recherche 27/01/09

Remerciements

Le travail de maîtrise présenté dans ce mémoire a été effectué à l’Institut de Recherche sur l’Hydrogène (IRH) dans le cadre d’une collaboration avec le Laboratoire des Technologies de l’Énergie (LTE) d’Hydro-Québec. Je remercie donc l’équipe du LTE, représentée par Michel Dostie, pour cette collaboration ainsi que la fondation de l’UQTR et Hydro-Québec pour la bourse d’études supérieures qui m’a été offerte.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon Directeur de recherche Kodjo Agbossou pour sa supervision de qualité et ses nombreux conseils, ainsi qu’à Yves Dubé, Codirecteur de recherche, pour son soutien et son aide précieuse sur les aspects scientifiques. Je tiens également à remercier Julien Ramousse, post-doctorant à l’IRH, lequel est définitivement prêt pour son futur rôle de Professeur de part ces excellentes qualités d’encadrant et de collaborateur.

Je profite de l’occasion pour remercier également l’ensemble du personnel de l’IRH et plus particulièrement :

- Pélopé Adzakpa pour, entre autre, ses talents en informatique et en traduction Français-Anglais,
- Demian Pimentel pour ces explications sur le banc d’essai de l’institut et l’électronique en général,
- Bruno Gagnon pour son aide sur le même banc d’essai,
- Sylvain Chupin pour nos discussions en tant que « expert modélisateur de pile à combustible »,
- Daouda Fofana pour toutes ses questions sur mon modèle,
- Et enfin, Yoann Decher qui fut un stagiaire aux qualités humaines irréprochables.

Il me reste enfin à remercier Ned Djilali et l’équipe de l’Integrated Energy System Institute of Victoria (IESVic) pour m’avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Table des matières

RÉSUMÉ	II
REMERCIEMENTS	III
TABLE DES MATIÈRES	IV
LISTE DES FIGURES	VI
LISTE DES TABLEAUX	VIII
NOMENCLATURE	IX
INTRODUCTION	1
1. PRÉSENTATION DES PILES PEMFC	6
1.1. Les piles à combustible	6
1.1.1. Principe de fonctionnement	6
1.1.2. Type de pile	7
1.1.3. Marché et applications	8
1.2. Les PEMFC	10
1.2.1. Principe de fonctionnement	10
1.2.2. Thermodynamique et performances des PEMFC	11
1.2.3. Description détaillée	14
1.3. Problématiques	18
1.3.1. Problématiques techniques des PEMFC	18
1.3.2. Problématique de ce travail de maîtrise	20
2. MODÈLE THÉORIQUE	22
2.1. Approche de la modélisation	22
2.1.1. Présentation du transport de masse dans la pile	22
2.1.2. Hypothèse portant sur les phases et la production de l'eau dans la pile	24
2.1.3. Hypothèse concernant le nombre de dimensions du modèle	26
2.1.4. Hypothèses générales	29
2.2. Modèle de transport dans les canaux	31
2.2.1. Problème mathématique	31
2.2.2. Calcul des conditions d'entrées	32
2.2.3. Équations en canal ouvert	34
2.2.4. Équations en canal fermé	36
2.2.5. Coefficient du transfert de masse par convection	36
2.2.6. Numérisation	37
2.3. Modèle de transport dans les GDL	38
2.3.1. Problème mathématique	38
2.3.2. Équations	39
2.3.3. Coefficients de diffusion d'une espèce dans un mélange	41
2.3.4. Coefficients de diffusion effectifs	42
2.3.5. Coefficient de diffusion intrinsèque	44
2.3.6. Numérisation	45
2.4. Modèle de transport dans la membrane	48
2.4.1. Problème mathématique	48
2.4.2. Équations	50
2.4.3. Courbes de sorption	51
2.4.4. Coefficient de diffusion	54
2.4.5. Coefficient osmotique	57

2.4.6. Numérisation	59
2.5. Modèle électrochimique	66
2.5.1. Potentiel de la cellule	66
2.5.2. Potentiel de Nernst	67
2.5.3. Pertes d'activations	69
2.5.4. Pertes ohmiques	71
2.6. Assemblage numérique des différents modules	73
 3. VALIDATION DU MODÈLE	 76
3.1. Vérifications numériques	76
3.1.1. Vérification en régime permanent	76
3.1.2. Vérification en régime dynamique	79
3.1.3. Conclusion sur la vérification numérique	81
3.2. Validation expérimentale du transport des gaz	81
3.2.1. Méthodologie	81
3.2.2. Augmentation du débit d'air	83
3.2.3. Augmentation de la pression total à la cathode	85
3.3. Validation expérimentale du modèle complet	86
3.3.1. Contexte	86
3.3.2. La spectroscopie d'impédance	87
3.3.3. Le banc d'essai de l'IESVic	89
3.3.4. Résultats expérimentaux	90
 4. COURANT OPTIMAL DE FONCTIONNEMENT	 95
4.1. Apparition de l'eau liquide et courant critique	95
4.1.1. Les différents points considérés pour l'apparition de l'eau liquide dans la littérature	95
4.1.2. Conditions menant au régime diphasique	97
4.1.3. Courant critique d'opération	99
4.2. Densité de courant critique pour différentes conditions de fonctionnement	100
4.2.1. Influence de l'humidification des gaz d'entrée	101
4.2.2. Influence du rapport stoechiométrique	105
4.2.3. Influence de la température	107
4.2.4. Influence de la pression totale	108
4.3. Discussion sur différentes stratégies d'humidification	110
4.4. Étude du transitoire de l'humidification de la pile	112
 CONCLUSION	 115
RÉFÉRENCES	118

Liste des figures

Figure 1-1 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible (Hirschenhofer, 1998)	6
Figure 1-2 : Les différents types de piles à combustible (Ramousse, 2005)	7
Figure 1-3 : Schéma d'une voiture fonctionnant avec une PEMFC (TechLuver, 2007)	9
Figure 1-4 : Exemple d'un bus fonctionnant avec une PAC (SunLine, 2008).....	9
Figure 1-5 : Ordinateur portable fonctionnant avec une PAC (Techeblog, 2006)	10
Figure 1-6: Principe de fonctionnement d'une PEMFC (Ramousse, 2005).....	11
Figure 1-7 : Courbe de polarisation typique.....	14
Figure 1-8 : Assemblage Membrane Électrodes d'une PEMFC	14
Figure 1-9 : Exemple de plaques bipolaires : type « serpentin » à droite et type « plot » à gauche (Ramousse, 2005).....	15
Figure 1-10 : Exemple de microstructure de GDL en fibre de carbone (Pasaogullari et Wang, 2004)	16
Figure 1-11 : Structure de l'interface réactionnelle anodique (Ramousse, 2005)	17
Figure 1-12 : Empilement de cellules (ScienceDaily, 2005).....	18
Figure 1-13 : Exemple d'un système de pile à combustible (ETH, 2005)	18
Figure 2-1 : Schématisation du transport de masse dans une PEMFC	22
Figure 2-2 : Exemple de courbes de polarisation comparant diphasique et monophasique selon différents auteurs	26
Figure 2-3 : Résultats typiques d'un modèle 2D (Wang, Wang et Chen, 2001).....	27
Figure 2-4 : Exemple du gradient de concentration de l'oxygène à la cathode (You et Liu, 2006)	31
Figure 2-5: Schématisation du canal en configuration ouverte ou fermée	32
Figure 2-6: Problème mathématique dans la GDL.....	38
Figure 2-7: Flux et pression dans un matériau poreux	39
Figure 2-8: Diverses expressions de la fonction liant le coefficient de diffusion effectif au coefficient de diffusion intrinsèque	43
Figure 2-9 : Discrétisation de la GDL	46
Figure 2-10: Problème mathématique dans la membrane	48
Figure 2-11 : Isothermes de sorption.....	52
Figure 2-12 : Teneur d'eau en fonction de l'activité selon la littérature (Karnik, Stefanopoulou et Sun, 2007).....	53
Figure 2-13 : Différentes corrélations pour les coefficients de diffusion de l'eau dans la membrane.	56
Figure 2-14: Les coefficients osmotiques dans la littérature.....	58
Figure 2-15 : Discrétisation de la membrane	59
Figure 2-16 : Dépendance de la conductivité en fonction de la teneur en eau (membrane en contact avec de la vapeur d'eau saturée) (Ramousse, 2005).....	72
Figure 2-17 : Dépendance de la conductivité en fonction de la température (membrane en contacte avec de l'eau liquide) (Ramousse, 2005)	73
Figure 2-18 : Schématisation des couplages entre sous modèles dans Simulink	74
Figure 2-19 : Vue du programme sous Simulink	74
Figure 2-20 : Le modèle et ses entrées	75
Figure 3-1: Résultat de la simulation en régime permanent.....	78
Figure 3-2: Simulation pour des variations de la densité de courant.....	80
Figure 3-3: Schématisation du banc d'essai.....	82
Figure 3-4: Comparaison des potentiels expérimentaux et du potentiel simulé pour un créneau du rapport stoechiométrique d'oxygène de 1.5 à 4.....	84
Figure 3-5 : Comparaison des potentiels expérimentaux et du potentiel simulé pour un créneau de pression d'air de 1.15 à 1.35 atm.....	85

Figure 3-6: Spectre d'impédance $Z (\Omega \cdot cm^2)$ typique d'une cellule de pile à combustible obtenu dans les laboratoires de IESVic	88
Figure 3-7: Modèle électrique utilisé pour l'analyse	88
Figure 3-8: La pile à combustible utilisée	90
Figure 3-9: Exemple de résultats expérimentaux: courbes de polarisation	91
Figure 3-10: Effets de la variation de l'humidification à la cathode	92
Figure 3-11: Effets de la variation de la température d'opération de la cellule	93
Figure 4-1: a) Schéma de la cathode et b) Évolution schématique de la pression partielle de vapeur d'eau à la cathode	96
Figure 4-2: Courant seuil d'apparition de la première goutte d'eau dans la cellule	98
Figure 4-3: influence de l'humidification interne de la cellule sur l'évolution de la densité de courant le long de la direction du canal (direction z)	100
Figure 4-4: Densité de courant critique ($A \cdot cm^{-2}$) pour différentes humidifications des gaz d'entrée (canal anodique fermé)	102
Figure 4-5: Influence de l'humidification de la cathode sur le profil du contenu en eau dans la cellule (cas sans humidification de l'anode)	103
Figure 4-6: Influence de l'humidification de l'anode sur le profil du contenu en eau dans la cellule (humidification de la cathode : 0,5)	103
Figure 4-7: Densité de courant critique ($A \cdot cm^{-2}$) pour différentes humidifications des gaz d'entrée (canal anodique ouvert)	104
Figure 4-8: Influence du rapport stoechiométrique d'oxygène sur la densité de courant critique	106
Figure 4-9: Influence des rapports stoechiométriques	107
Figure 4-10: Influence de la température sur la densité de courant critique	108
Figure 4-11: Influence de la pression totale d'opération sur la densité de courant critique	109
Figure 4-12: Profil du contenu en eau dans la membrane pour différentes stratégies d'humidification	111
Figure 4-13 : Réponse des teneurs en eau dans la membrane aux interfaces anodique et cathodique	113

Liste des tableaux

Tableau 2-1 : Valeurs des paramètres d'activation pour diverses piles	71
Tableau 3-1: Paramètres géométriques et physiques utilisés pour les simulations	77
Tableau 3-2 : Paramètres d'opération pour la simulation en régime permanent	77
Tableau 4-1 : Conditions d'opération de référence.....	101
Tableau 4-2 : Séquence des variations des paramètres d'opération.....	113
Tableau 4-3: Les temps de réponse de la teneur en eau dans la membrane	114

Nomenclature

A	Aire (m^2)
C	Concentration molaire ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)
D	Coefficient de diffusion ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
EW	Poids moléculaire de la membrane sèche ($\text{kg}\cdot\text{mol}_{SO_3^-}^{-1}$)
F	Constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
f	Fréquence (s^{-1})
h_m	Coefficient du transfert de masse par convection ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
i	Densité de courant ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)
I	Courant (A)
k	Numéro de l'élément de volume relatif au découpage numérique (membrane et GDL)
K	Perméabilité de la membrane (m^2)
L	Longueur (épaisseur) (m)
M	Masse moléculaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
N	Flux molaire dans la direction x ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
P	Pression (atm)
Q	Débit molaire dans la direction z ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)
R	Constante universelle des gaz parfaits ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
HR	Humidité relative (-)
RS	Rapport stoechiométrique (-)
t	Temps (s)
t_n	Temps n de la simulation (s)
T	Température (K)
v	Vitesse ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
V	Volume (m^3) ou Voltage (V)
x	Abscisse (-)
y	Titre molaire (-)
Z	Impédance complexe ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)
z	Ordonnée (-)

Lettres grecques

$\Delta\xi$	Pas de position adimensionnée selon l'axe x (-)
Δt	Pas de temps (s)
Δx	Pas de position selon x (m)
ε	Porosité (-)
λ	Teneur en eau de la membrane ($\text{mol}_{H_2O} / \text{mol}_{SO_3^-}$)
ρ_m	Densité de la membrane sèche ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
τ	Constante de temps de diffusion de masse (s)
τ_p	Tortuosité du matériau poreux (-)
μ	Viscosité de l'eau ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
ξ	Position adimensionnée par rapport à l'abscisse x (-)

Indices et puissances

<i>an</i>	Anode
<i>cat</i>	Cathode
<i>CO</i>	Relatif au monoxyde de carbone
<i>C</i>	Relatif aux canaux
<i>cr</i>	Grandeur critique
<i>eff</i>	Quantité effective (prise en compte de la porosité du milieu)
<i>GDL</i>	Relatif à la GDL
<i>GDL/C</i>	Relatif à l'interface GDL canal
<i>H₂</i>	Relatif à l'hydrogène
<i>i</i>	Relatif à l'espèce <i>i</i> (<i>i</i> = 1 pour O ₂ et H ₂ , <i>i</i> =2 pour H ₂ O _{vapeur} et <i>i</i> =3 pour N ₂ et CO)
<i>ij</i>	Relatif à l'espèce <i>i</i> et <i>j</i>
<i>im</i>	Relatif à l'espèce <i>i</i> et au mélange du gaz
<i>in</i>	Quantité d'entrée
<i>int</i>	Relatif à l'interface réactionnelle (interface membrane GDL)
<i>N₂</i>	Relatif à l'azote
<i>m</i>	Relatif à la membrane
<i>O₂</i>	Relatif à l'oxygène
<i>op</i>	Quantité d'opération
<i>out</i>	Quantité de sortie
<i>sat</i>	Relatif à la saturation de la vapeur d'eau
<i>tot</i>	Relatif au mélange de gaz
<i>vap</i>	Relatif à la vapeur d'eau
<i>VhC</i>	Relatif au volume homogène du canal
<i>w</i>	Relatif à l'eau liquide
<i>x</i>	Relatif à la direction x
<i>z</i>	Relatif à la direction z

Introduction

En ce début du 21^{ème} siècle, les questions énergétiques font parties des principaux défis auxquels feront face nos sociétés dans les décennies à venir. La consommation énergétique actuelle moyenne dans le monde est d'environ 12 TW (Reeves et Lenoir, 2005). La répartition de cette consommation est fortement inhomogène sur le globe : par exemple, un indien consomme en moyenne 20 fois moins qu'un américain (Mathis, 2004). Ainsi, dans la situation actuelle de croissances économiques exceptionnelles en particulier en Chine et en Inde, on comprend les prévisions de fort accroissement de la consommation mondiale d'énergie; cette dernière pourrait doubler d'ici à 2050 (Mathis, 2004). Ceci constitue en soit une perspective problématique. Effectivement, l'analyse de la répartition mondiale des sources d'énergie (environ 35% pétrole + 25 % charbon + 20 % gaz naturel + 15 % énergies renouvelables + 5 % nucléaire (Nifenecker, 2003)) révèle que notre structure énergétique est principalement basée sur les hydrocarbures. Or, les réserves prouvées en énergie fossile, sur les bases de consommation, de prix du baril et des connaissances actuelles, sont approximativement de 40 ans, 65 ans et 220 ans respectivement pour le pétrole, le gaz naturel et le charbon (Nifenecker, 2003). De plus, environ 25% de la consommation de l'énergie totale mondiale est due au transport (ObservateurOCDE, 2002). Ce dernier consomme quasiment à 100% du pétrole. Au travers de ces quelques chiffres apparaît la problématique de limitation et d'épuisement des réserves d'hydrocarbures. Ces chiffres sont bien sûr fortement sujet à discussion, mais le constat principal qui en ressort ne laisse aujourd'hui plus de doutes.

En plus de cette problématique de limitation des ressources en hydrocarbures se rajoute la dimension environnementale. Effectivement, depuis quelques décennies, la société mondiale, en particulier l'occident, prend progressivement conscience du grand impact néfaste de son mode de fonctionnement sur l'environnement et de sa dépendance intrinsèque à ce dernier. En première ligne de mire actuellement, les gaz à effet de serre, principalement le CO₂, sont montrés du doigt. Les scientifiques s'accordent en grande majorité, comme le soulignent les rapports du GIEC, à dénoncer l'existence d'un réchauffement climatique, le rôle primordial de l'augmentation du CO₂ dans l'atmosphère comme responsable de ce réchauffement, ainsi que la responsabilité de l'homme dans l'augmentation de la teneur en CO₂ dans l'atmosphère. Il est donc souhaitable de réduire l'utilisation des sources d'énergies fossiles car elles sont intrinsèquement productrices de CO₂ et autres gaz à effet de serre.

Dans ce contexte, quelles sont les perspectives énergétiques ? On imagine pour remplaçant des

sources fossiles les énergies renouvelables comme le solaire, l'éolien, l'hydraulique ou encore la biomasse. Cependant, les trois premières posent des problèmes d'intermittence et/ou de limitation de surfaces exploitables pour capter ces énergies (Nifenecker, 2003). La dernière, à l'échelle de la consommation mondiale, serait quant à elle en concurrence avec l'agriculture, ce qui résulterait aussi en une limitation certaine (Nifenecker, 2003). D'autre part, l'énergie nucléaire pourrait être développée. Suivant les technologies utilisées, les ressources naturelles peuvent aussi ici apparaître limitées (limitation de la quantité d'uranium utilisable présente dans le sol) et une dangereuse pollution, due aux déchets radioactifs, est produite par cette filière (Reeves et Lenoir, 2005). En ce qui concerne le transport, peu de remplaçants existent : les biocarburants sont limités de part leur concurrence avec l'agriculture à l'échelle de la consommation mondiale, l'électricité est très difficilement stockable et le gaz naturel parfois utilisé reste un combustible fossile (Mathis, 2004).

L'avenir énergétique est donc très incertain. Il n'existe pas de solution miracle parfaite. Il sera au contraire nécessaire de mettre en place un bouquet énergétique, « *mix énergétique* », permettant de tirer meilleur profit des différentes sources d'énergie, de leur distribution locale et de leur complémentarité (Franchi, 2004). En plus de cette diversification des ressources, la maîtrise de la consommation énergétique fait partie intégrante des solutions. Il est nécessaire de chercher à diminuer la consommation des pays industrialisés par la limitation des énormes gaspillages existant d'une part et par la mise en place de solutions d'optimisation énergétique d'autre part (ADEME, 2008).

Dans ce contexte, l'hydrogène apparaît comme un élément de diversification énergétique (Barbir, 2005). Ce gaz permet d'obtenir de l'énergie par combustion classique (moteurs thermiques) ou par voie électrochimique (piles à combustible). L'utilisation des piles à combustible ne produit comme rejet que de l'eau. Dans le cas des moteurs thermiques, en plus de l'eau, des NOx en faibles quantités peuvent être produits (à noter qu'un moteur classique à l'essence ou au diesel produit aussi des NOx en plus du CO2 et d'autres particules polluantes). Ainsi, *l'utilisation* de l'hydrogène serait non – ou peu – polluante. À noter qu'ici, on parle de *l'utilisation* de l'hydrogène, la *production* de l'hydrogène peut elle être polluante ou non. Ainsi, la filière hydrogène sera « propre » dans la mesure où l'hydrogène est produit de manière non polluante.

L'hydrogène pourrait devenir un vecteur d'énergie au même titre que l'électricité ou l'essence. Un des problèmes majeur de l'électricité est son stockage qui s'effectue à l'aide de batteries (Agbossou et al., 2004). Il n'est pas aisément de stocker de l'électricité. Les batteries rechargeables emmagasinent peu d'énergie, nécessitent de long temps de charge, se déchargent quand elles ne

sont pas utilisées et leurs performances se détériorent rapidement au cours du cycle de vie normal de l'accumulateur. Ces différentes problématiques sont bien mises en évidence par des applications telles les téléphones portables et les ordinateurs portables. L'hydrogène pourrait être utilisé dans ces diverses applications de la même manière que l'on utilise l'essence pour les voitures. On peut imaginer des téléphones et ordinateurs portables qu'il serait aisément de recharger en « faisant le plein » ou en changeant la « cartouche d'hydrogène ». De plus, l'hydrogène pourrait aussi remplacer l'essence dans le domaine du transport. Enfin, l'hydrogène constitue une des réponses possibles au problème d'intermittence de la majorité des sources d'énergies renouvelables (Agbossou, Doumbia et Anouar, 2005). L'énergie électrique produite par une éolienne permettrait de produire de l'hydrogène à l'aide d'un électrolyseur en cas de production d'électricité supérieure à la demande et l'on éviterait alors la perte de l'électricité produite. Ensuite, l'hydrogène fournirait de l'électricité au travers d'une pile à combustible quand une demande existerait en l'absence de vent ou de soleil.

Cependant, ces concepts restent encore théoriques. Des obstacles majeurs au développement de cette filière de l'hydrogène existent. Tout d'abord, il est à noter que l'hydrogène n'existe pas dans la nature. Il est nécessaire de le produire comme évoqué ci-dessus. Deux principales techniques existent : l'hydrolyse de l'eau et le reformage d'hydrocarbures (Barbir, 2005). Le reformage ne règle pas le problème de dépendance aux sources fossiles et de pollution d'un point de vue global. L'hydrolyse génère un coût très élevé de l'hydrogène comparativement à l'essence. De plus, en tant que vecteur énergétique dans le domaine du transport, le pétrole est exceptionnellement performant (beaucoup d'énergie dans peu de poids et de volume). Bien que supérieur à l'électricité pour ces problématiques de stockage, l'hydrogène reste moins performant que l'essence à cause de sa très faible densité (Franchi, 2004). D'un point de vue global, cette filière souffre aussi des problématiques de coût des solutions technologiques (Ramousse, 2005). Les piles à combustibles sont par exemple des produits relativement chers à l'heure actuelle. Enfin, l'absence d'infrastructures constitue un autre frein au développement de cette filière (McDowall et Eames, 2007). Le problème de l'œuf et de la poule se pose : par exemple, l'absence d'infrastructures rend impossible le développement du marché automobile pour l'hydrogène et d'un autre côté, l'absence de marché empêche le développement d'infrastructures.

Au travers de cette brève discussion (non exhaustive), on comprend la complexité du déficit énergétique de ce nouveau siècle. Au vu des perspectives actuelles, des avantages et inconvénients de l'hydrogène et malgré les obstacles majeurs d'aujourd'hui, il est quasi certain que la filière hydrogène sera amenée à trouver sa place dans le bouquet énergétique mondial. Ce

développement va de pair avec l'utilisation des piles à combustible adaptées à de nombreuses applications. Cependant, les piles à combustible sont des technologies encore très jeunes et d'importants efforts de recherche et développement sont encore nécessaires. En particulier, afin de rendre cette technologie plus compétitive, il est nécessaire d'augmenter les rendements des systèmes complets de piles à combustible par un contrôle optimal de la pile. Effectivement, la pile fonctionne dans des conditions d'opération données. Par exemple, l'hydrogène et l'oxygène nécessaires au fonctionnement de la pile sont alimentés avec une pression et un débit donnés et la pile opère autour d'une température précise. Ces différents paramètres influencent les performances globales de la pile et il faut donc bien les choisir.

Une des problématiques majeures des piles à combustible concerne la gestion de l'eau dans le cœur de pile. Ce dernier doit être suffisamment hydraté afin d'obtenir des performances acceptables. L'hydratation est réalisée grâce à l'eau produite lors des réactions en jeux dans la pile et par une humidification des gaz d'entrée. Cependant, un excès d'eau dans le cœur de pile peut avoir des conséquences désastreuses sur les performances de la pile. On comprend donc qu'un bon contrôle d'une pile à combustible passe notamment par une bonne gestion de l'eau dans la pile.

Dans ce contexte, l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH) de Trois-Rivières travaille sur un projet de modélisation et de contrôle temps réel de piles à combustible en collaboration avec le Laboratoire des Technologies de l'Énergie (LTE) d'Hydro-Québec. Ce projet défini sur 5 ans environ a pour but de développer un modèle complet d'un système de pile à combustible, d'établir des algorithmes de contrôle de ce type de système ainsi que d'étudier les problématiques de raccord des piles à combustible au réseau dans le cadre de la production décentralisée d'électricité (Agbossou et al., 2006).

Dans le cadre de ce projet, un premier modèle d'une cellule de pile à combustible a été développé. Ce modèle pseudo 2D s'articule autour de modules traitant du transport de masse, du bilan thermique ainsi que du voltage (Fournier et al., 2006). L'étude de ce modèle a permis de mettre en avant quelques améliorations à apporter. Principalement, il a été constaté que le modèle traduisait mal l'influence des conditions d'humidification sur les performances de la pile. Au vu de la problématique de la gestion de l'eau, il apparaît donc primordiale de modéliser ces phénomènes afin de pouvoir bien contrôler la pile et d'imposer des conditions d'opération tendant à induire une humidification interne optimale.

L'objectif du travail présenté ici s'intègre dans cette problématique. On cherche à développer une nouvelle modélisation de la pile à combustible afin d'étudier les mécanismes de transport de

masse interne à la pile et notamment les phénomènes d'assèchement et d'hydratation du cœur de pile. À partir du modèle développé, on cherche ainsi à caractériser les paramètres de fonctionnement menant à une hydratation optimale du cœur de la pile. Ces éléments doivent permettre de donner des outils afin de développer un contrôle optimal d'une pile à combustible.

Le premier chapitre est une présentation générale des systèmes de piles à combustibles. La pile à membrane polymère organique, la PEMFC (« Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell »), étant l'objet de cette étude, est décrite de manière plus détaillée. Cette description permet de présenter les différentes problématiques de recherche concernant les PEMFC. Finalement, le lecteur ayant en main tout les outils de compréhension, on expose dans le détail la problématique de ce projet de maîtrise.

Le second chapitre présente le modèle développé. La description des phénomènes de transport, des hypothèses ainsi que de l'approche de la modélisation est détaillée. Ensuite, les différentes équations, ainsi que les conditions limites et initiales sont établies. Les valeurs des coefficients utilisés sont aussi justifiées à l'aide de la littérature. Enfin, les aspects de numérisation sont introduits.

La validation du modèle est exposée dans le troisième chapitre. Le modèle est d'abord validé numériquement. Cette phase permet de s'assurer que le programme ne contient pas d'erreur de programmation et permet de mener une première vérification de la cohérence du modèle. Ensuite, une validation expérimentale du modèle de transport des gaz est présentée. Enfin, les éléments expérimentaux pour une validation expérimentale du modèle complet sont exposés.

Finalement, le modèle est utilisé afin d'étudier l'influence des paramètres de fonctionnement sur l'humidification interne de la pile. Une réflexion sur ce qu'est l'humidification optimale interne de la pile permet d'établir un critère utilisé pour déterminer les conditions optimales de fonctionnement. Cette analyse se poursuit avec la comparaison de différentes stratégies d'humidification. Enfin, elle se conclue par l'étude des temps de réponse de l'humidification de la pile.

1. Présentation des piles PEMFC

1.1. Les piles à combustible

Les piles à combustible (PAC) sont des dispositifs électrochimiques qui permettent la conversion directe de l'hydrogène en électricité. Les hauts rendements de cette technologie par rapport aux moteurs thermiques rendent cette technologie particulièrement intéressante dans le contexte de la filière hydrogène.

1.1.1. Principe de fonctionnement

Les PAC ont un principe de base similaire à celui de toute les autres piles : l'oxydoréduction. La principale différence d'un point de vue conceptuel avec les piles classiques concerne la gestion et l'état des espèces chimiques qui réagissent. Dans le cas d'une pile classique, ce sont des phases aqueuses ou solides qui sont contenues dans la pile et sont consommées jusqu'à épuisement, ce qui constitue la fin de vie de la pile. Dans le cas d'une PAC, les espèces chimiques sont des gaz extérieurs à la pile qui sont gérés comme des carburants et comburants classiques (comme l'essence et l'air pour une voiture). La figure 1-1 explicite le fonctionnement d'une PAC.

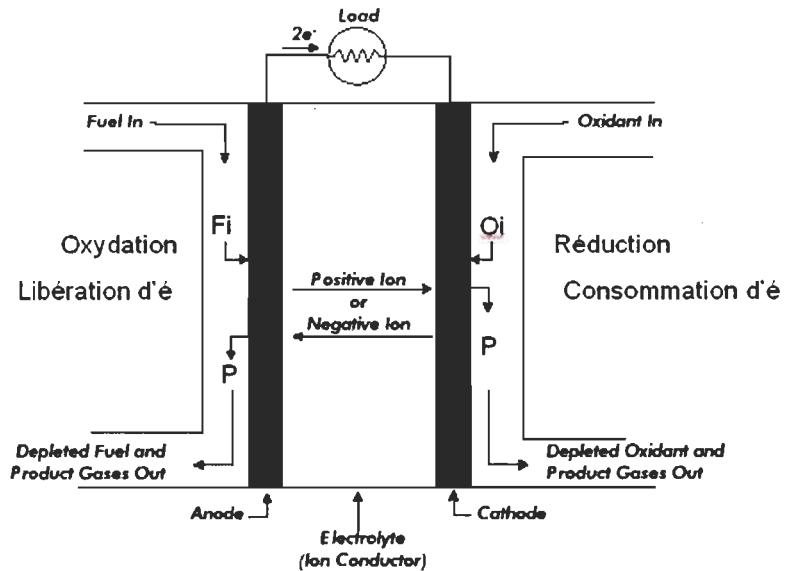


Figure 1-1 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible (Hirschenhofer, 1998)

A l'anode, se produit une réaction d'oxydation du combustible où des électrons sont libérés et circulent dans le circuit électrique. Du coté cathodique, l'oxydant est réduit et cette réaction consomme des électrons. Ces réactions produisent et/ou consomment aussi des ions qui sont

transportés au travers de l'électrolyte. Enfin, les produits sont évacués par les mêmes canaux qui transportaient les gaz réactants. Ce dispositif constitue une cellule de pile à combustible. Une pile est alors l'assemblage en série de plusieurs cellules.

1.1.2. Type de pile

De manière concrète, plusieurs technologies existent suivant les types de constituants considérés. On les classe souvent suivant les électrolytes utilisés comme le présente la figure 1-2.

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique	Li_2CO_3 et KCO_3 fondu dans une matrice LiAlO_2	ZrO_2 et Y_2O_3
Ions dans l'électrolyte	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Niveau de température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H_2	H_2 (pur ou reformé)	Méthanol	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)
Oxydants	O_2 (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération Production centralisée d'électricité, Maritime (?)	Cogénération Production centralisée d'électricité Automobile (APU), Maritime (?)

- **SOFC** (Solid Oxid Fuel Cell),
- **MCFC** (Molten Carbonate Fuel Cell),
- **AFC** (Alkaline Fuel Cell),
- **DMFC** (Direct Methanol Fuel Cell),
- **PAFC** (Phosphoric Acid Fuel Cell),
- **PEMFC** (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

Figure 1-2 : Les différents types de piles à combustible (Ramousse, 2005)

On peut notamment distinguer les piles à haute température (SOFC et MCFC) des piles à basse température (AFC, PEMFC, DMFC, PAFC). Effectivement, cette propriété est un facteur important pour les applications considérées. Par exemple, une pile haute température nécessite de longs temps de mise en marche, à cause des temps de montée en température, ne permettant pas l'utilisation dans un véhicule. De plus les flux de chaleur à gérer seraient trop élevés.

Une autre propriété importante est la nature de l'électrolyte : solide ou liquide. Les PEMFC et SOFC sont les seules piles à hydrogène à électrolyte solide. Ceci constitue un avantage sur les

autres piles à électrolyte liquide de par la simplification du système que cela entraîne.

Parmi tous ces types de piles, les piles PEMFC sont considérées comme les plus prometteuses à l'heure actuelle. Effectivement, ce sont des piles à basse température et à électrolyte solide et surtout, elles ont de hautes densités de puissance. Cependant, d'autres caractéristiques entrent en jeu et ainsi les autres technologies ne sont pas forcément condamnées. Par exemple, les PEMFC nécessitent du platine pour catalyser les réactions. Le platine est excessivement cher (environ 2 fois plus cher que l'or (Wikipedia, 2008). Ainsi, des technologies comme les AFC dont les catalyseurs sont en nickel, matériau peu onéreux, pourraient être attrayantes de par leur coût réduit.

1.1.3. Marché et applications

L'architecture simple en couches et sans pièce mobile d'une pile à combustible permet une plage d'utilisation très large, de 1W à des centaines de kW, et ainsi ouvre la porte à des applications diverses et variées.

- Applications stationnaires

Les piles à combustible permettent la production d'énergie. Actuellement, les plus grandes sources expérimentales atteignent des puissances de 1MW (Corbeau, 2005). Des piles SOFC sont en général utilisées ici. On peut alors valoriser la chaleur produite par cogénération.

Les PAC peuvent aussi servir à la production décentralisée d'électricité, production de quelques kW, et ce, pour des applications domestiques ou industrielles légères. On pense par exemple à la production d'électricité dans les sites isolés. Cet exemple constitue une des rares applications économiquement viables de nos jours. Pour ces applications, de plus faibles températures sont préférées pour éviter les problèmes de gestion de chaleur. Les PEMFC sont privilégiées.

- Applications dans le domaine du transport

Avec des puissances allant de 40 à 150 kW, l'automobile et le transport en commun constituent des marchés ouverts aux piles à combustible (figure 1-3 et figure 1-4). À cause du temps de mise en marche qui doit être court et des températures faibles possibles au démarrage, les PEMFC sont préférées pour ces domaines.

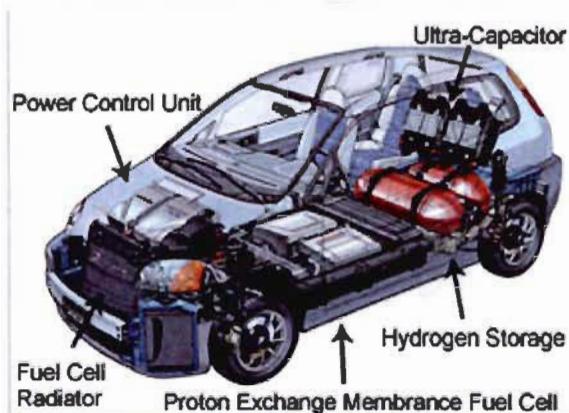


Figure 1-3 : Schéma d'une voiture fonctionnant avec une PEMFC (TechLuver, 2007)



Figure 1-4 : Exemple d'un bus fonctionnant avec une PAC (SunLine, 2008)

- Applications portables

Les PAC sont aussi susceptibles de pénétrer le marché des applications portables (figure 1-5). En effet, on peut miniaturiser des PAC et obtenir des puissances variant de 0.1 à 40 W, ce qui permet de les utiliser dans les téléphones, les ordinateurs, ou tout autres appareils électroniques. Ici, on utilise généralement les PEMFC ou les DMFC.



Figure 1-5 : Ordinateur portable fonctionnant avec une PAC (Techeblog, 2006)

- Applications militaires et spatiales

Enfin, les spécificités des piles peuvent être utilisées pour ces secteurs de pointe que sont le militaire et le spatial. La NASA a utilisé des piles à combustible de type AFC pour alimenter en électricité les circuits de navettes spatiales notamment au cours du programme GEMINI et des missions APPOLLO. Il est maintenant question qu'ils choisissent les PEMFC dans des applications futures. L'armée allemande a aussi développé un sous marin fonctionnant grâce à des PAC. On touche ici aux rares applications effectives de nos jours.

1.2. Les PEMFC

Comme on vient de le voir, les piles de types PEMFC sont très prometteuses. Ce sont les piles qui sont étudiées dans le cadre de ce travail. On les présente donc plus en détail dans cette section qui se base sur (Ramousse, 2005) et (Barbir, 2005).

1.2.1. Principe de fonctionnement

Dans une PEMFC, le combustible, l'hydrogène, et l'oxydant, l'oxygène (souvent l'air), circulent par des canaux d'alimentation puis réagissent respectivement à l'anode et la cathode selon les deux demi réactions suivantes :



L'ion qui traverse l'électrolyte, membrane solide constituée par un polymère organique, est ici H^+ . Enfin, il se forme de l'eau au niveau de la cathode. Cette eau, qui peut traverser la membrane,

est évacuée par les canaux (principalement canal cathodique). La figure 1-6 détaille le fonctionnement de la PEMFC (c'est un cas particulier de la figure 1-1).

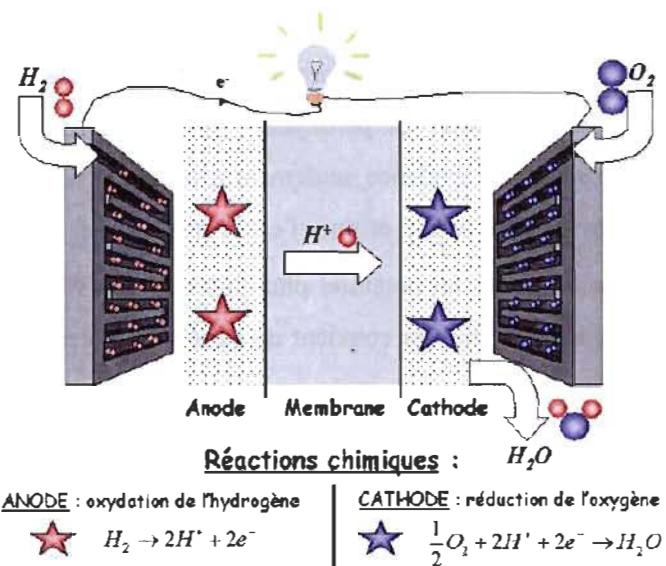


Figure 1-6: Principe de fonctionnement d'une PEMFC (Ramousse, 2005)

1.2.2. Thermodynamique et performances des PEMFC

La réaction générale impliquée dans le fonctionnement d'une PEMFC est l'oxydation de l'hydrogène :



L'énergie libérée par cette réaction, ΔH (différence d'enthalpie entre les produits et les réactifs de la réaction), correspond au pouvoir calorifique de l'hydrogène. Cependant, toute cette énergie n'est pas convertie en travail électrique. Une partie est perdue en chaleur. La partie théoriquement convertible en énergie électrique correspond à l'énergie libre de Gibbs ΔG . La différence restante correspond aux pertes entropiques ΔS (dans l'équation I.4, T est la température à laquelle s'effectue la réaction):

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (I.4)$$

En étudiant l'impact de la variation de la température et de la pression sur ces grandeurs, on finit par établir l'équation de Nernst. Cette équation calcul le potentiel théorique résultant d'une pile à combustible pour les conditions données en pression et température. Le potentiel correspondant

au pouvoir calorifique de l'hydrogène est de 1.481V et le potentiel théorique récupérable par une pile à combustible est environ de 1.229V aux conditions standards (la différence étant dues aux pertes entropiques comme expliqués ci-dessus).

Cependant, dans la réalité, on n'atteint jamais le potentiel théorique à cause de diverses pertes. Il existe des pertes dues à la production de peroxyde d'hydrogène. Ces pertes sont rarement évoquées car elles ont été mises en évidence seulement récemment. Ces pertes sont dues à la formation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et non d'eau comme c'est sensé être le cas selon la réaction I.3. Cette réaction engendre un potentiel plus faible que la réaction de base. Ainsi, le voltage de la pile diminue légèrement. On convient en général que cette perte constante est de l'ordre 0.13V.

Ensuite, les réactions partielles se produisant aux deux électrodes génèrent des pertes appelées pertes d'activation. Ces pertes correspondent à la barrière énergétique que les demi réactions ont à surmonter afin de produire effectivement du courant. Ainsi, ces pertes dépendent du courant produit. À courant nul, elles sont nulles, puis elles augmentent de manière logarithmique en fonction du courant. La détermination de ces pertes passe en général par la détermination expérimentale de certains coefficients ou par l'utilisation de corrélations déterminées elles mêmes expérimentalement. Cette remarque est importante par rapport aux pertes par peroxyde. En effet, en règle générale, la perte due au peroxyde est implicitement (ou inconsciemment) intégrée dans les pertes d'activation à cause du jeu des déterminations expérimentales.

Au sein de la pile, il existe aussi des pertes ohmiques dues à la résistance des matériaux au déplacement des charges. Ainsi, on parle des résistances électriques (résistances aux électrons), ioniques (résistances aux protons H^+) et de contacts (résistances entre la jonction de deux matériaux) de la pile. Ces pertes s'expriment selon la loi d'ohm et sont donc proportionnelles au courant.

De plus, la consommation du réactif au niveau de l'interface réactionnelle, interface entre l'électrode et la membrane, crée un gradient de concentration du réactif au sein de l'électrode. Ainsi, la pression partielle du réactif à l'interface réactionnelle est inférieure à la pression partielle d'entrée de la pile. Cette diminution de pression entraîne une diminution du voltage. On parle alors de pertes de concentration. Bien sûr ce gradient dépend du courant. Dans le cas de courants élevés, il peut arriver que la consommation des réactifs soit plus rapide que leur taux de renouvellement. La pression partielle du réactif s'approche alors de zéro à l'interface réactionnelle. Le voltage chute sévèrement. On dit que l'on a atteint le courant limite de fonctionnement de la pile. La pile, dans les conditions d'opérations correspondantes, ne peut pas

fournir un courant plus important.

Enfin, il se peut que certains électrons produits par la demi-réaction côté anode se rendent à la cathode sans passer par le circuit électrique à cause de courts-circuits locaux. Il se peut aussi que des réactifs traversent la membrane et réagissent directement entre eux sans produire et consommer d'électrons (pas de travail électrique). On parle alors respectivement de courant interne et de perte par « crossover ». Ces deux phénomènes sont équivalents d'un point de vue global puisqu'ils correspondent à la consommation de réactifs sans production d'électrons pour le circuit électrique. En général, ces pertes n'ont d'importance que pour les courants extrêmement faibles. Elles deviennent ensuite négligeables. Ainsi, ces pertes sont souvent négligées. Elles sont parfois aussi introduites dans les pertes d'activation par l'utilisation d'un courant de fuite en plus du courant de fonctionnement.

Finalement, on a l'habitude de tracer une courbe de polarisation afin de représenter les performances d'une pile. Cette courbe montre l'évolution du voltage en fonction de la densité de courant (figure 1-7). On trace aussi souvent la courbe de puissance en fonction de la densité de courant. Ceci se fait simplement à partir de la figure 1-7 où il suffit de multiplier la tension par la densité de courant pour obtenir la densité de puissance. Enfin, la courbe de polarisation est utile car elle permet facilement de connaître le rendement η d'une pile. Effectivement, le rendement est défini comme le rapport entre l'énergie contenue dans l'hydrogène en entrée et l'énergie électrique obtenue. D'après la thermodynamique, ce rendement se rapporte au rapport du voltage de la pile sur le voltage correspondant à l'enthalpie de l'hydrogène qui est 1.481V aux conditions standards (équation I.5). Ceci n'est cependant pas valable pour les très faibles densités de courant à cause des courants internes qui consomment du carburant et donc influence le rendement.

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{V_{cell}}{1.481V} \quad (I.5)$$

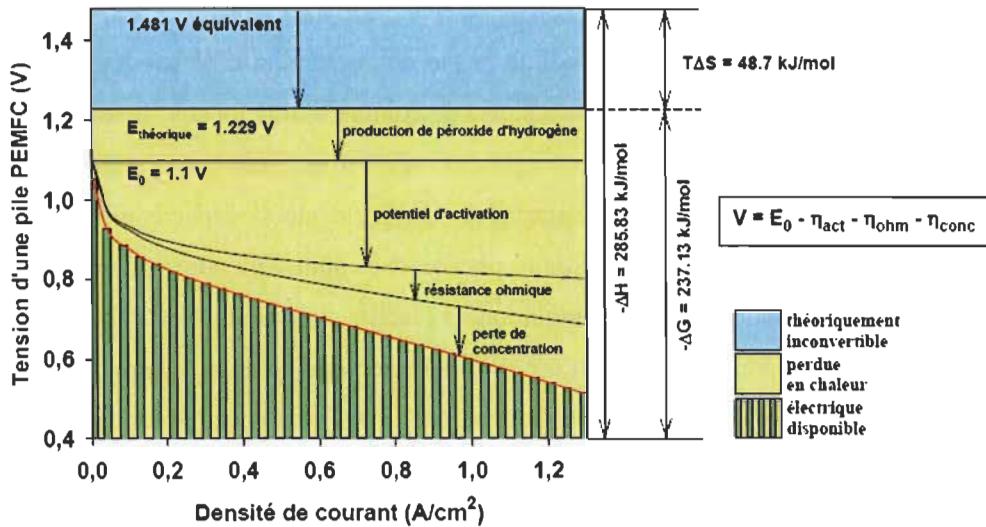


Figure 1-7 : Courbe de polarisation typique

1.2.3. Description détaillée

Une cellule de PEMFC est constituée d'une superposition de couches, appelées AME pour Assemblage Membrane Électrodes. On cherche ici à décrire les composants constituant une AME (figure 1-8) afin de mieux comprendre leurs fonctions respectives et les spécifications auxquelles ils sont soumis.

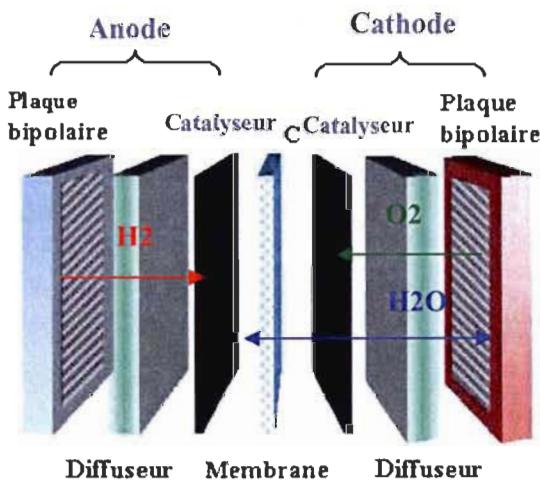


Figure 1-8 : Assemblage Membrane Électrodes d'une PEMFC

- *Plaques bipolaires*

Les plaques bipolaires distribuent les gaz réactifs sur les diffuseurs et permettent la circulation des électrons entre le circuit électrique et la GDL. De plus, elles permettent l'évacuation de l'eau

produite dans la cellule. Elles assurent également la tenue mécanique de la cellule. Elles portent ce nom car, dans un empilement de plusieurs cellules, une plaque bipolaire est connectée à la fois à la cathode d'une cellule et à l'anode de la cellule adjacente : sur une face de la plaque circule l'oxygène pour une cellule et l'hydrogène pour alimenter l'autre cellule.

Plusieurs géométries sont possibles comme présenté à la figure 1-9. Ces géométries ont pour objectifs de rendre la distribution spatiale des réactifs la plus homogène possible sur la surface de la cellule. Les plaques bipolaires sont des plaques de graphite, des plaques métalliques ou encore des composites.

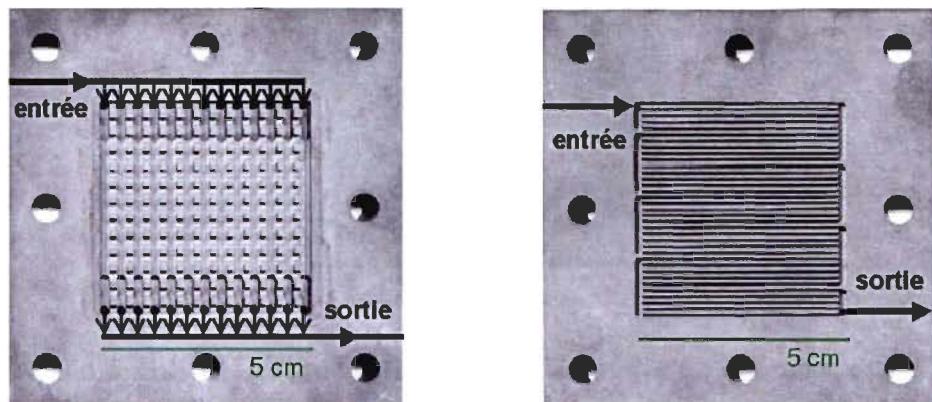


Figure 1-9 : Exemple de plaques bipolaires : type « plot » à droite et type « serpentin » à gauche (Ramousse, 2005)

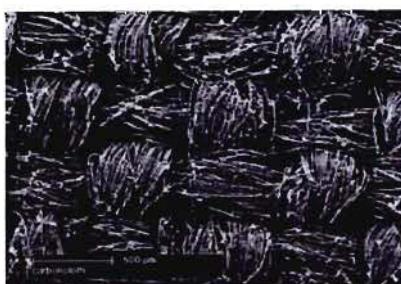
- *Les diffuseurs (GDL)*

Les diffuseurs, aussi appelés GDL (« Gas Diffusion Layer »), ont pour première utilité de rendre la distribution des gaz et des électrons plus homogène au niveau des catalyseurs que ne le permettraient les plaques bipolaires. Ils doivent permettre le passage des réactifs vers les interfaces réactionnelles, le transport des électrons, l'évacuation de l'eau et de la chaleur produites par la réaction. Il est important de noter que beaucoup d'eau est produite (équation I.1). Ainsi, il faut éviter l'accumulation de l'eau liquide dans la GDL car les pores de cette dernière seraient alors bouchés et les gaz ne circuleraient plus vers le catalyseur. On parle alors de noyage des électrodes. À noter que même si l'eau n'est présente que sous forme vapeur, elle peut aussi être fortement dommageable pour le transport des réactifs. Ces aspects font intégralement partie de la problématique de gestion de l'eau dans la pile étudiée dans le cadre de ce travail

Les diffuseurs sont des matériaux poreux, souvent un feutre de carbone et quelques rares fois une mousse métallique (figure 1-10).



(a) SEM of Toray Paper GDL



(b) SEM of Carbon Cloth GDL

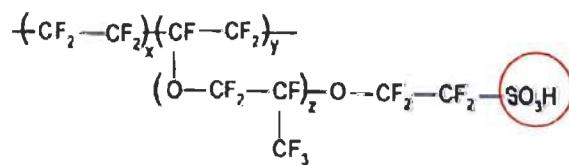
Figure 1-10 : Exemple de microstructure de GDL en fibre de carbone (Pasaogullari et Wang, 2004)

- *La membrane*

La membrane sert à séparer la cathode de l'anode et doit donc être imperméable aux gaz. Elle doit aussi être conductrice pour les protons H^+ mais ne doit pas conduire les électrons. Il est à noter que sa conductivité ionique dépend fortement de son taux d'hydratation. La membrane peut en effet s'imbiber d'eau. L'eau participe alors au transport des protons. Cet aspect d'hydratation de la membrane est un élément majeur de la problématique de gestion de l'eau étudiée ici.

En outre, la membrane doit résister aux fluctuations des caractéristiques d'opération : variation de la température, de l'hydratation de la membrane, du courant...

Le Nafion, polymère développé par Dupont, est généralement utilisé pour jouer le rôle de membrane. Sa formule est :



On note ici que le site SO₃H permet le transport du cation H⁺. Les protons se déplacent de proche en proche au travers de ces sites.

- *La couche catalytique (interface réactionnelle)*

La couche catalytique est une couche très mince servant de jonction entre la membrane et les GDL. Elle est fondamentale car lieu des réactions partielles d'oxydoréductions. On l'appelle aussi interface réactionnelle. Pour que la réaction ait lieu, une zone de triple contacts entre le gaz (pour les réactifs), la membrane (pour H⁺) et le catalyseur (pour permettre la réaction et pour les électrons) doit exister (figure 1-11 – même configuration côté cathode mais avec les autres espèces). Cette zone permet le contact entre réactifs, électrons et protons. Le catalyseur est du platine disposé sur du tissu de carbone. Le platine sert à produire la réaction et aussi à transmettre les électrons de la réaction vers le carbone qui les échange avec la GDL.

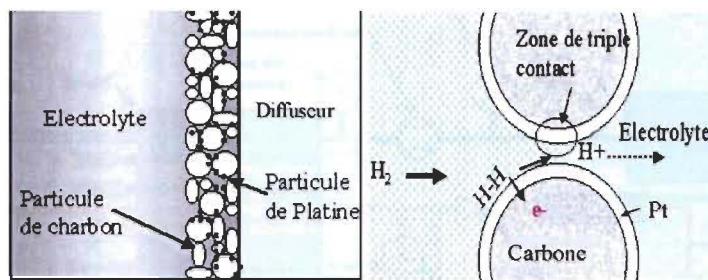


Figure 1-11 : Structure de l'interface réactionnelle anodique (Ramousse, 2005)

- *Pile complète*

On vient de présenter l'architecture type d'une AME, Assemblage Membrane Électrode. Une pile à combustible est constituée de plusieurs couches d'AME qui forme alors un empilement de cellules (figure 1-12). De plus, des auxiliaires sont indispensables au bon fonctionnement de cet empilement. On a par exemple besoin d'un compresseur pour pomper l'air et l'injecter dans la pile, d'un système de refroidissement ou encore d'un système d'hydratation des gaz pour mieux contrôler le niveau d'hydratation de la pile. On parle alors de **systèmes** de pile à combustible (figure 1-13).



Figure 1-12 : Empilement de cellules (ScienceDaily, 2005)

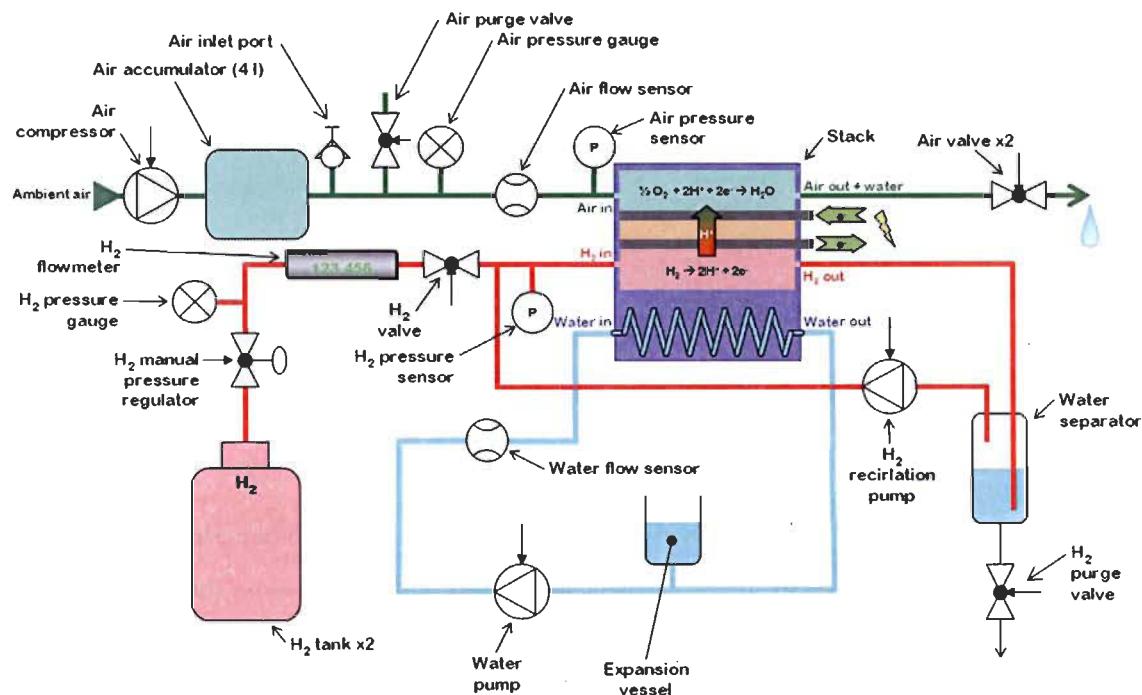


Figure 1-13 : Exemple d'un système de pile à combustible (ETH, 2005)

1.3. Problématiques

1.3.1. Problématiques techniques des PEMFC

Cette description détaillée d'une PEMFC permet de mieux comprendre les différents points étudiés de nos jours pour améliorer cette technologie. Ces points peuvent se regrouper en 3

catégories :

- *Aspects matériaux.* Les différents matériaux sont soumis à des spécifications multiples et diverses. De nos jours, les matériaux utilisés sont encore chers. La recherche porte donc beaucoup d'efforts sur l'amélioration des performances et la baisse des coûts relatifs à ces matériaux (la membrane et les interfaces réactionnelles sont principalement étudiées).
- *Aspects système.* Les performances d'une pile à combustible sont fortement dépendantes des conditions de fonctionnement de la pile. Par exemple, la température influence le potentiel de Nernst ainsi que les diverses pertes et donc la température influence le voltage d'une pile à combustible. De plus, la pile à combustible produit de l'électricité mais une partie de cette électricité est nécessaire au fonctionnement des auxiliaires de la pile (compresseur, système de refroidissement...). La consommation des auxiliaires dépend aussi fortement des paramètres de fonctionnement. Le choix des conditions de fonctionnement n'est donc pas aisé. Par exemple, augmenter la pression de fonctionnement augmente le voltage au travers du potentiel de Nernst mais augmente aussi la consommation du compresseur. Ainsi, on comprend qu'il existe une pression optimale d'opération maximisant l'énergie produite par le système complet, incluant les auxiliaires, pour une quantité d'hydrogène donnée. Ces problématiques d'optimisation énergétiques sont d'autant plus complexes que tous les phénomènes internes aux piles sont couplés et engendrent des effets opposés sur la pile.
- *Étude phénoménologique du cœur de pile.* Il est indispensable de bien comprendre comment fonctionne une pile à combustible. Ainsi, de nombreux modèles et beaucoup de travaux expérimentaux sont réalisés afin de mieux appréhender les phénomènes physiques, complexes et couplés, se déroulant au cœur d'une pile. Les modèles sont des outils d'aide à la conception des piles à combustible. Effectivement, ils permettent de mieux comprendre l'influence des caractéristiques des divers éléments de la pile et ainsi de mieux choisir et adapter ces caractéristiques. De plus, ces modèles aident au développement d'un bon contrôle. Il est en effet primordial de savoir comment réagit la pile aux différentes conditions d'opération pour bien la contrôler. Le travail expérimental, en plus d'améliorer la compréhension du fonctionnement du cœur de pile, aide au développement des modèles.

On comprend aisément que ces 3 axes de recherche exposés précédemment ne sont pas cloisonnés et ne sont que des groupements arbitraires. Il existe un certain nombre de problématiques relatives aux piles à combustibles qui se retrouvent dans les trois axes de recherche. Parmi ces problématiques, on peut citer l'amélioration de la durée de vie des PEMFC ou encore la gestion

thermique (évacuation de la chaleur, homogénéisation de la température dans une cellule et dans l'empilement des cellules, récupération de la chaleur). Une autre des problématiques majeures est la gestion de l'eau dans la pile. C'est cette dernière qui nous intéresse dans le cadre de ce travail.

L'eau présente dans la membrane permet un meilleur transport des protons. Ainsi, pour diminuer la résistance de la membrane, il est souhaitable de maintenir des bonnes conditions d'hydratation au sein de cette dernière sous peine de diminuer fortement les performances de la pile. Il serait alors question d'assèchement de la pile. Cependant, en ce qui concerne la GDL, l'eau créée par la réaction d'oxydoréduction ainsi que l'eau évacuée de la membrane peut s'accumuler dans les pores. Cette eau peut limiter le transport des réactifs et l'on peut aboutir à des conditions de mauvais fonctionnement de la pile. On parle alors de noyage des électrodes. Cette problématique est d'autant plus complexe que beaucoup de paramètres influencent directement ou indirectement le niveau d'hydratation de la pile (température, débit des réactants, pression...).

1.3.2. Problématique de ce travail de maîtrise

Comme présenté lors de l'introduction, l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH) de Trois-Rivières travaille sur un projet de modélisation et de contrôle en temps réel de piles à combustible en collaboration avec le Laboratoire des Technologies de l'Énergie (LTE) d'Hydro-Québec. Ce projet défini sur 5 ans environ a pour but de développer un modèle complet d'un système de pile à combustible, d'établir des algorithmes de contrôle de ce type de systèmes ainsi que d'étudier les problématiques de raccord des piles à combustible au réseau dans le cadre de la production décentralisée d'électricité (Agbossou et al., 2006).

Dans le cadre de ce projet, un premier modèle d'une cellule de pile à combustible a été développé. Ce modèle pseudo 2D s'articule autour de modules traitant du transport de masse, du bilan thermique ainsi que du voltage (Fournier et al., 2006). L'étude de ce modèle a permis de mettre en avant quelques améliorations à apporter. Principalement, il a été constaté que le modèle traduisait mal l'influence des conditions d'humidification sur les performances de la pile. Au vu de la problématique de la gestion de l'eau, il apparaît donc primordial de modéliser ces phénomènes afin de pouvoir bien contrôler la pile et d'imposer des conditions d'opération tendant à induire une humidification interne optimale.

Se basant sur le premier modèle, on cherche donc à développer un nouveau modèle de pile à combustible représentant en particulier le transport de masse dans la pile et notamment les phénomènes d'humidification interne de la pile. Le modèle doit être orienté contrôle. Ainsi, il doit représenter de manière simple les phénomènes majeurs macroscopiques, sans rentrer dans le

détail des phénomènes microscopiques (trop complexes). Il doit être adapté aux piles en général et non destiné à modéliser une pile particulière. De plus, afin d'optimiser le contrôle en transitoire, le modèle doit être dynamique. Le modèle doit être capable de représenter les temps de réponses du transport de masse.

A partir de ce modèle, on cherche à déterminer et quantifier l'influence des conditions d'opération sur l'humidification interne de la pile. En particulier, on tente d'établir les conditions de fonctionnement menant à une humidification optimale. Au travers de cette étude, on souhaite mieux comprendre les différents mécanismes mis en jeu dans la problématique d'humidification et ainsi, dégager des pistes pour une gestion optimale de l'eau dans la pile.

2. Modèle théorique

2.1. Approche de la modélisation

2.1.1. Présentation du transport de masse dans la pile

La figure 2-1 présente la schématisation du transport de masse dans une PEMFC.

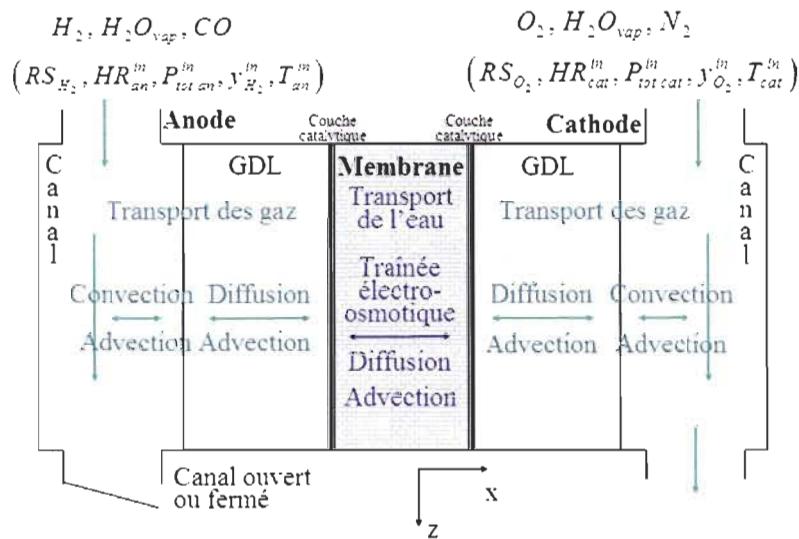


Figure 2-1 : Schématisation du transport de masse dans une PEMFC

Les réactifs nécessaires au fonctionnement de la pile sont l'oxygène et l'hydrogène. À la place d'oxygène pur, on utilise habituellement de l'air car facilement disponible. Ainsi, des gaz inertes (par rapport aux réactions de la pile) sont introduits dans la cellule. On considère seulement l'azote, premier constituant de l'air à environ 79%, pour prendre en compte ces gaz inertes coté cathode. L'hydrogène peut aussi être introduit avec d'autres gaz. La principale impureté issue de la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures est le monoxyde de carbone. Ainsi, les inertes coté anode seront représentés par le monoxyde de carbone. À noter que le monoxyde de carbone, bien que n'intervenant pas dans les réactions d'oxydoréductions, est en fait un poison pour le catalyseur (il réagit avec le platine). Ainsi, en trop grande quantité, il est dommageable pour le fonctionnement de la pile. Cet aspect n'est pas pris en compte dans ce travail. Les gaz sont donc introduits avec un rapport molaire de réactif donné : $y_{H_2}^m$ et $y_{O_2}^m$. Ces titres molaires font référence aux gaz secs. En effet, les gaz d'entrée peuvent aussi être humidifiés afin de mieux contrôler l'humidification interne de la pile. Ainsi, une quantité d'eau vapeur, caractérisée par l'humidité relative HR , est introduite avec les réactifs. Enfin, les gaz peuvent être introduits en

excès dans la pile. Le rapport entre la quantité de gaz envoyé et la quantité nécessaire pour un courant donnée est le rapport stœchiométrique RS . Le rapport stœchiométrique de l'air est habituellement compris entre 2 et 3 afin de faciliter l'évacuation de l'eau produite. Ainsi, les canaux cathodiques sont dits ouverts car ils possèdent une sortie permettant l'évacuation des inertes, de l'excès d'oxygène et de l'eau produite. Coté anode, plusieurs possibilités existent. Le rapport stœchiométrique peut être supérieur à 1 auquel cas, on se retrouve dans le même type de configuration de canal ouvert. Afin de ne pas gaspiller l'hydrogène, une boucle de re-circulation de l'excès d'hydrogène est nécessaire. Le rapport stœchiométrique peut aussi être pris égal à 1. Dans ce cas, le canal anodique est fermé. Le cas échéant, il faut alors réaliser des purges afin d'évacuer l'accumulation de l'eau et de l'inerte. Enfin, les gaz sont introduits à une pression totale P_{tot} et une température T données. Par la suite, on utilise l'indice i pour évoquer les différentes espèces gazeuses avec $i=1$ pour le réactif (hydrogène à l'anode et oxygène à la cathode), $i=2$ pour la vapeur d'eau et $i=3$ pour le gaz inerte (monoxyde de carbone à l'anode et azote à la cathode).

Les mélanges de gaz, caractérisés par les variables décrites, sont introduits dans la pile et s'écoulent le long des canaux dans la direction z . Les espèces gazeuses diffusent vers la membrane dans la direction x par convection et advection dans les canaux puis par diffusion et advection dans les GDL. « L'advection » fait référence au déplacement d'une espèce gazeuse induit par le mouvement du mélange de gaz l'incluant. Les gaz atteignent ainsi les couches catalytiques où l'hydrogène et l'oxygène sont consommés alors que de l'eau est produite coté cathode selon les réactions électrochimiques I.1 et I.2. L'eau peut être adsorbée et désorbée par la membrane dans les couches catalytiques. De l'eau, sous forme liquide, est donc présente dans la membrane et peut être transportée entre la cathode et l'anode. Ce transport dans la direction x se fait par électro-osmose, diffusion et advection (souvent nommée convection). Le flux électro-osmotique est dû au déplacement des protons H^+ qui entraîne avec eux une certaine quantité de molécules d'eau.

À la vue de cet exposé, on comprend pourquoi le modèle du transfert de masse de la PEMFC est partitionné en 5 sous modules : *canal anodique*, *GDL anodique*, *membrane*, *GDL cathodique* et *canal cathodique*. À ces modèles de transport de masse s'ajoute le module *potentiel cellule* qui a pour fonction comme son nom l'indique de calculer le potentiel de la cellule. Ces différents modules sont présentés un par un dans les prochaines sections (section 2.2 à 2.5). Ces modules sont couplés par l'échange de variables. Certaines entrées d'un module proviennent des sorties d'autres modules. Les couplages pour un module donné sont décrits au début de chaque section concernant ce module. De plus, un bilan de ces couplages numérique est présenté dans la dernière

section 2.6 portant sur les aspects numériques de l’assemblage des différents modules. Enfin, dans le cadre de la modélisation, plusieurs hypothèses ont du être utilisées. Les hypothèses majeures sont présentées dans les trois prochaines sous-sections.

2.1.2. Hypothèse portant sur les phases et la production de l'eau dans la pile

La réaction électrochimique à la cathode I.2 produit de l'eau. Cette réaction se produisant au niveau du point triple de la couche catalytique (figure 1-11), la phase de l'eau produite n'est pas clairement établie. Vu les conditions de pression et de température (pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique et température inférieure à 80°C en général), certains considèrent que l'eau est produite sous forme liquide dans les pores de la couche catalytique. Cependant, à ces conditions de pression et de température des gaz, l'eau peut se trouver aussi sous forme vapeur et l'équilibre liquide - vapeur impose en particulier à l'eau liquide de se vaporiser jusqu'à atteindre la pression de saturation. De plus, l'eau pourrait aussi être produite dans la membrane. L'eau étant évacuée de la membrane par désorption, elle serait alors introduite sous forme vapeur dans la GDL. Certains introduisent une constante représentant la portion d'eau produite sous forme liquide et sous forme vapeur (Song et al., 2006). Cette discussion sur la phase de l'eau est d'autant plus complexe qu'aux échelles microscopiques des interfaces considérées, la notion de phase n'est pas si évidente.

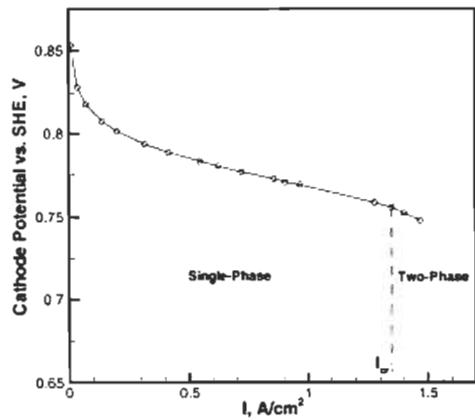
Un autre problème concerne le transport diphasique dans les électrodes, en particulier dans la GDL. Effectivement, il est convenu dans la GDL que le flux d'eau liquide est établi par le gradient de la quantité d'eau liquide. Mais une question se pose alors. Comment se répercute la différence entre ce flux et le flux total en entrée de la GDL (au niveau de l'interface réactionnelle) sur le transport de l'eau ? Est-ce que cette différence résulte en une accumulation d'eau liquide ou est-ce que cette différence est évacuée par la vapeur d'eau (sous forme advectif et non diffusif puisqu'il n'y a plus de gradient de pression) ? Par exemple, (Pasaogullari et Wang, 2004) affirme que, dans un cas où la GDL est partout à pression de saturation, le transport de l'eau sera totalement sous forme liquide (pas d'évacuation par les gaz et ainsi accumulation d'eau liquide si le gradient d'eau liquide ne permet pas d'équilibrer le flux d'eau introduit dans la GDL). D'un autre coté, Ceraolo (Ceraolo, Miulli et Pozio, 2003), qui assume une GDL à pression de saturation, considère que le flux produit est évacué totalement sous forme vapeur par advection.

L'analyse de tous ces aspects dans la littérature est d'autant plus complexe que bien souvent, c'est implicitement l'approche de la modélisation qui va orienter les choix relatifs à ces points de modélisation.

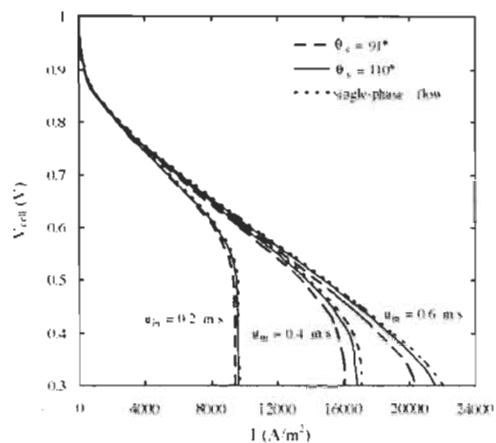
En ce qui nous concerne, on considère que l'eau est produite sous forme liquide au niveau du point triple, mais qu'elle s'évapore très rapidement dans la GDL. De plus, on considère que l'eau désorbée de la membrane l'est sous forme vapeur. Ainsi, le flux d'eau introduit dans la GDL, correspondant à la production plus au flux provenant de la membrane, est sous forme vapeur. Ensuite, dans les électrodes (GDL + canaux), si la pression de vapeur d'eau est inférieure à la pression de saturation, le transport se fait sous forme monophasique (vapeur). Lorsque la pression atteint la pression de saturation, de l'eau est créée et le transport est diphasique (vapeur + eau liquide).

Cependant, ce travail de modélisation s'intègre dans un projet plus global (voir section 1.3.2). Ainsi, vu la complexité de tous ces aspects, il a été décidé de modéliser dans un premier temps l'eau dans la membrane ainsi que l'eau sous forme vapeur dans les électrodes sans considérer l'eau liquide dans les électrodes. Ce projet de maîtrise constituant le premier pas, le modèle développé ici ne considère pas le cas où de l'eau liquide est présente dans les électrodes. Le transport diphasique de l'eau dans les électrodes sera intégré par la suite.

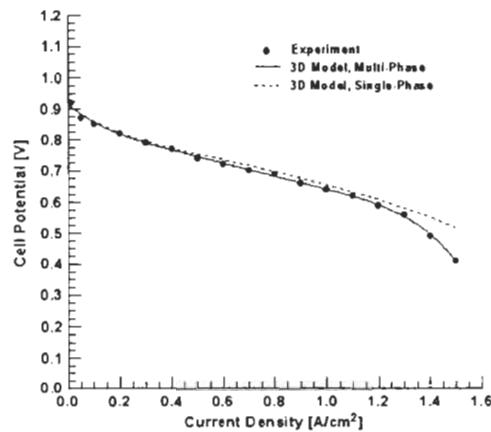
Se pose alors la question de la limitation du modèle développé. Dans la littérature, plusieurs modèles diphasiques ont été développés. Ainsi, on peut comparer des résultats issus de modèles diphasiques et monophasiques afin d'appréhender les limitations de notre modèle sans eau liquide dans les électrodes. La figure 2-2 reprend quelques exemples de la littérature sur des comparaisons de courbes de polarisation. On constate que les modèles diphasiques et monophasiques donnent des résultats similaires sur la majeure partie de la courbe de polarisation. La seule différence notable existe à forte densité de courant. La prise en compte de l'eau liquide engendre un courant limite plus faible que dans le cas monophasique. Ce résultat logique provient du fait que l'eau liquide limite le transport des gaz. Cependant, comme l'a mis en évidence de manière expérimentale Owejan (Owejan et al., 2007), la chute sévère de performance due à l'eau liquide intervient, non pas directement à l'apparition de l'eau liquide, mais quand une quantité conséquente d'eau liquide est accumulée. On en déduit donc que le modèle monophasique tend à bien représenter le comportement global de la pile même en présence d'un peu d'eau liquide dans les électrodes. Finalement, au vu de ces éléments, l'approche monophasique retenue a du sens en dépit de la simplification réalisée.



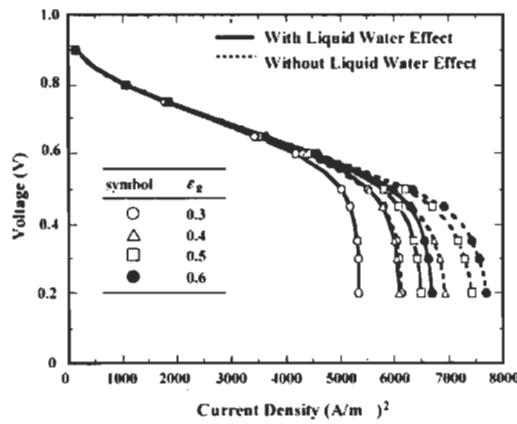
a) (Wang, Wang et Chen, 2001)



b) (Chang, Chen et Teng, 2006)



c) (Al-Baghdadi et Al-Janabi, 2007)



d) (Jang, Yan et Shih, 2006)

Figure 2-2 : Exemple de courbes de polarisation comparant diphasique et monophasique selon différents auteurs

2.1.3. Hypothèse concernant le nombre de dimensions du modèle

À la description du transport de masse dans la pile (section 2.1.1), il apparaît que la première dimension à modéliser est celle selon l'épaisseur de la cellule (direction x figure 2-1). Cependant, les réactifs entrent à une certaine concentration et sont consommés en progressant le long du canal. Ainsi, on comprend que prendre les conditions d'entrée du canal pour le problème 1D n'a que peu de sens. La seconde dimension majoritairement prise en compte dans ces études globales de la pile est donc la direction selon les canaux (direction z sur la figure 2-1). Cependant, dans une configuration réelle, les canaux ne sont pas rectilignes contrairement à ce que suggère la figure 2-1. Ainsi, si l'on veut tenir compte de la géométrie plus ou moins complexe des canaux (figure 1-9), un modèle 3D est nécessaire. Quelle(s) dimension(s) est t-il donc pertinent de considérer dans le cadre de notre modélisation ?

Pour aborder cette discussion, considérons une pile aux canaux parallèles rectilignes. Une modélisation 2D (axes x et z de la figure 2-1) est trivialement justifiée. Wang et al. présentent alors les résultats de la figure 2-3 (avec un modèle diphasique).

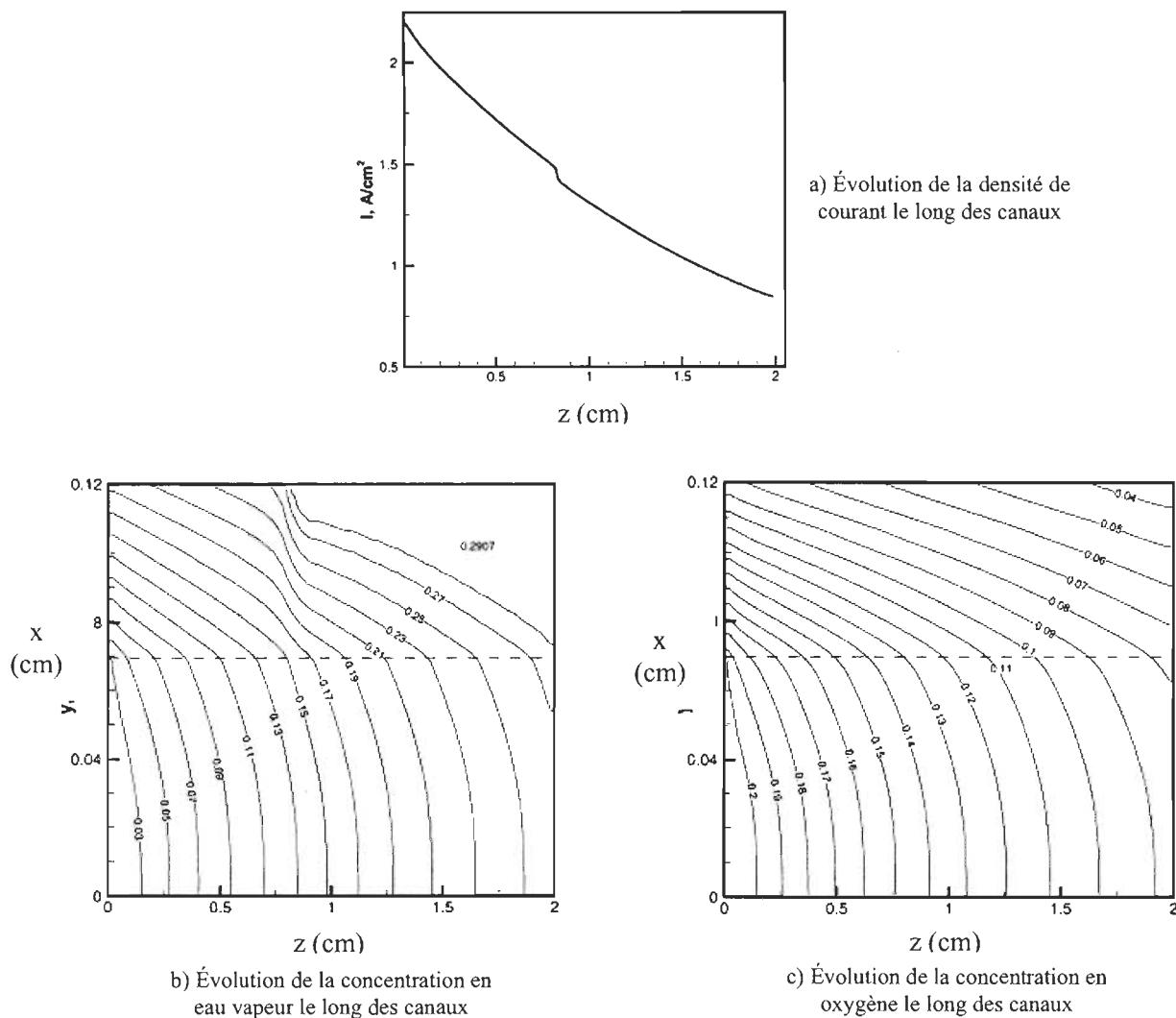


Figure 2-3 : Résultats typiques d'un modèle 2D (Wang, Wang et Chen, 2001)

Passage du 2D au 1D

Que vaudrait une représentation 1D de ces phénomènes et comment réaliser le passage 1D de manière pertinente ?

Une méthode utilisée pour passer en 1D tout en prenant en compte cet effet le long du canal consiste à considérer une densité de courant homogène qui produit alors une variation linéaire de la concentration des espèces le long du canal. En prenant alors la moyenne entre concentrations en

entrée et en sortie du canal, ce qui correspond à la concentration au milieu du canal, on a alors notre condition limite pour réaliser un calcul 1D qui va donner une moyenne des concentrations au niveau de l'interface réactionnelle. Ceci est des fois considéré comme un calcul pseudo 2D.

Cependant, comme établi par la figure 2-3a, le courant peut décroître le long du canal à cause de l'accumulation de l'eau liquide qui limite le transport et la consommation d'oxygène le long du canal. Ceci aboutit à une évolution des concentrations non linéaire le long du canal (figure 2-3b et 2-3c : les variations diminuent le long du canal). Pour compenser cette non linéarité, certains utilisent, non pas la moyenne classique, mais plutôt la moyenne logarithmique entre entrée et sortie (Bao, Ouyang et Yi, 2006). Cependant, le caractère non linéaire de l'évolution des concentrations n'est pas fortement prononcé. De plus, le courant ne varie pas forcément de la façon évoquée précédemment (décroissance). En effet, Sun (Sun et al., 2007) montre les différentes variations de courant possible le long du canal de manière expérimentale. Le courant peut augmenter et/ou diminuer le long du canal. Il nous conseille même de choisir un point d'opération tel que le courant augmente dans un premier temps, atteint un maximum puis diminue. Dans de telles situations où la variation de courant est bien plus faible que dans le calcul de Wang, on imagine bien que l'évolution de la quantité de gaz le long du canal sera encore plus proche d'un cas linéaire. Ceci semble confirmé par des résultats comme ceux de Lee (Lee et Chu, 2006) qui, avec un modèle 3D diphasique, présentent une évolution quasi linéaire de la concentration des gaz. Ainsi, la méthode 1D utilisant la moyenne classique semble efficace.

Il est à noter que pour les résultats de Wang (Wang, Wang et Chen, 2001) présentés à la figure 2-3 et ceux de Lee (Lee et Chu, 2006) évoqués ci-dessus, de l'eau liquide est formée vers le milieu du canal. On est donc en présence d'un écoulement diphasique pour la seconde portion de canal. Pour les deux cas évoqués, les évolutions de la concentration en oxygène sont les mêmes en diphasique et monophasique. Ceci confirme donc que le calcul monophasique donne de bons résultats relativement aux réactifs même en présence d'eau liquide.

Passage des canaux rectilignes aux configurations réelles 3D

Owejan (Owejan et al., 2007) et Dunbar (Dunbar et Masel, 2007) présentent dans leurs travaux des visualisations de l'eau liquide dans des cellules dont les canaux ont des géométries complexes (mais réalistes) et ne pouvant pas être bien représentées par un modèle 2D. On constate alors que l'évolution le long du canal à laquelle on s'attend habituellement quand on fait du 2D, n'apparaît pas. On observe une répartition de l'eau plutôt homogène, un peu chaotique, mais surtout peu reliée à l'évolution le long du canal. Ainsi, l'approche 2D ne semble pas adaptée si l'on cherche à modéliser une pile dont la géométrie des canaux est quelconque.

Conclusion

Au vu de la discussion précédente, et ayant à l'esprit les spécifications du modèle à développer (simplicité et représentativité pour toutes piles), on choisit une modélisation 1D dont les conditions aux limites dans les canaux sont déterminées en réalisant une moyenne entre les conditions d'entrée et de sortie des canaux. Cette modélisation peut être vu comme une modélisation 1D dans l'épaisseur de l'ensemble *GDL cathode / membrane / GDL anode* avec une approche où l'on représente les canaux par un volume unique dans lequel les conditions sont homogènes (« lumped-volume », approche 0D pour les canaux). De plus, cette approche peut être interprétée comme du pseudo 2D avec des flux homogènes le long des canaux.

2.1.4. Hypothèses générales

Les deux points clés retenus pour la modélisation viennent d'être présentés en détail dans les sections 2.1.2 (monophasique) et 2.1.3 (1D avec prise en compte de la différence des concentrations entre entrée et sortie des canaux). Cependant, la modélisation nécessite d'autres hypothèses. Les autres principales hypothèses sont présentées dans cette section.

Température

Les réactions électrochimiques, les phénomènes d'adsorption-désorption et de vaporisation-condensation, de même que les résistances électriques et protoniques, créent des sources et puits de chaleur distribués dans la cellule. Ainsi, des gradients thermiques existent dans la cellule. Une rapide analyse de la littérature permet de constater que ces gradients thermiques dans l'épaisseur de la cellule sont de l'ordre de 3°C et peuvent atteindre des 7°C dans des cas extrêmes – voir (Al-Baghdadi et Al-Janabi, 2007), (Shan et Choe, 2005), (Adzakpa et al., 2008) (Ramousse et al., 2005). Au regard de ces faibles variations pour des piles fonctionnant entre 50 et 90°C, on décide, dans un souci de simplicité, de considérer une température uniforme dans la pile pour notre modèle.

Cependant, il faut garder à l'esprit que la température joue un rôle important sur le point de condensation puisque ce dernier dépend exponentiellement de la température. Ainsi, l'hypothèse de température constante peut avoir des conséquences non négligeables dans les résultats des modèles de transport de masse. Par exemple, Meng (Meng, 2007) réalise un calcul en relaxant ou non l'hypothèse d'une cellule isotherme. On constate que dans le cas isotherme, l'eau condense sous le canal alors que ce n'est pas le cas dans le cas qui prend en compte l'augmentation de température à l'approche de l'interface réactionnelle. En effet, l'augmentation de la température

au cœur de la cellule déplace le point de condensation. Ainsi, dans notre modèle isotherme, le choix de la température sera très important. Il faudra par exemple éviter de choisir pour température de fonctionnement dans le modèle la température en périphérie de la pile.

Un autre point à mentionner concerne la température des gaz. Effectivement, dans un modèle isotherme comme le notre, l'hypothèse sur la température signifie implicitement que nous considérons les gaz dans les électrodes à température de pile. Cependant, il est possible que les gaz soient introduits à des températures inférieures ou supérieures à la pile. Dans ces cas, il est convenu habituellement que les gaz voient en un bref instant leur température devenir égale à celle de la cellule (Ramousse, 2005).

Les gaz

Song (Song et al., 2006) présente l'évolution de la pression totale du mélange de gaz selon l'épaisseur de l'électrode cathodique. Les différences de pression sont de l'ordre de la dizaine de Pascal. Ces très faibles écarts sont dus aux très faibles vitesses des écoulements mis en jeu dans cette direction ce qui résulte en de très faibles pertes de charge. Dans le modèle développé ici, la pression totale dans l'épaisseur des électrodes est donc considérée constante comme c'est souvent le cas dans la littérature (Song et al., 2006). Cette constante peut évoluer au cours du temps (c'est une entrée du modèle), mais, puisque par hypothèse c'est une constante, nous ne considérons pas non plus sa dérivée par rapport au temps. Le long des canaux, les vitesses des gaz sont plus importantes. Aussi, on prendra en compte la perte de charge le long des canaux.

De plus, de la même manière que dans la littérature, on assume que les gaz sont des gaz parfaits et qu'ils se comportent selon le modèle de Dalton en terme de mélange de gaz.

Couches catalytiques

Dans notre modèle, on considère des couches catalytiques infiniment minces devant les autres épaisseurs. Dans un premier temps, cette hypothèse était très répandue. Effectivement, la couche catalytique a une épaisseur très faible devant la GDL et si on calcule un gradient diffusif simple dans les deux couches (GDL et couche catalytique), on constate logiquement que le gradient de la GDL prédomine. Cependant, la tendance actuelle est à la prise en considération de la couche catalytique. Par exemple You et Liu présentent les résultats de la figure 2-4.

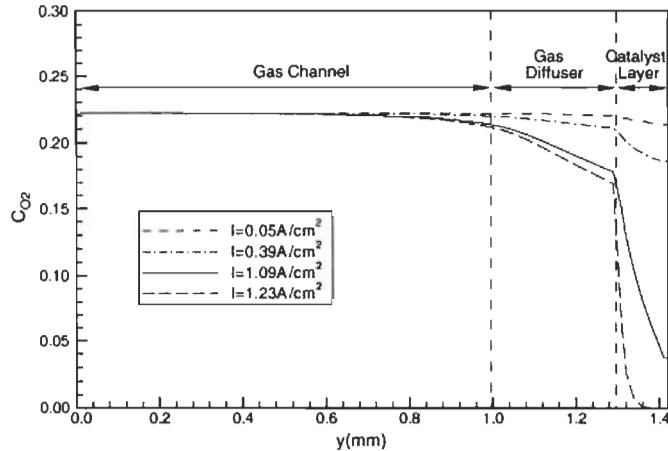


Figure 2-4 : Exemple du gradient de concentration de l'oxygène à la cathode (You et Liu, 2006)

Sur ce graphique, on peut être à première vu surpris de l'importance de la chute du taux d' O_2 dans le catalyseur. Ceci provient du fait qu'en plus du gradient diffusif, l'oxygène est consommé dans cette couche. Peut-on alors vraiment négliger cette couche ?

Tout d'abord, il convient de noter que dans le cas présenté, le catalyseur possède une épaisseur juste inférieure à la GDL et non très petite devant la GDL contrairement aux cas habituels. De plus, il faut avoir en tête que la pression que l'on cherche à extraire à cet endroit est la pression que l'on utilise pour le calcul du potentiel de Nernst. Ainsi, les régions de la couche catalytique avec une très faible concentration d'oxygène ne vont pas participer activement à l'établissement du potentiel. On comprend alors que ce sont les lieux de forte concentration en O_2 qui sont importants. Pour conclure, dans notre modèle, on pourra faire l'hypothèse de couches catalytiques infiniment minces.

2.2. Modèle de transport dans les canaux

2.2.1. Problème mathématique

La figure 2-5 présente une schématisation du canal dans les deux configurations possibles, canal ouvert et canal fermé. Le volume V est le volume homogène modélisé dans cette section par le point VhC (volume homogène du canal). En canal bouché, l'accumulation des gaz est considérée. Cependant, en canal ouvert, cette accumulation de gaz n'existant pas, on simplifie le modèle en considérant les équations en régime permanent. Le type de canal considéré dans la simulation dépend du rapport stoechiométrique. Au dessus de 1, on considère le canal ouvert. Pour 1, on considère le canal fermé. Ce modèle a pour but de calculer les pressions partielles $P_i^{out}(t)$ et les

débits molaires $Q_i^{out}(t)$ des trois espèces i considérées en sortie du canal (pour le canal fermé, ces valeurs non pas de signification et on les posera nulles) ainsi que les pressions partielles à l'interface GDL/Canal $P_i^{GDL/C}(t)$.

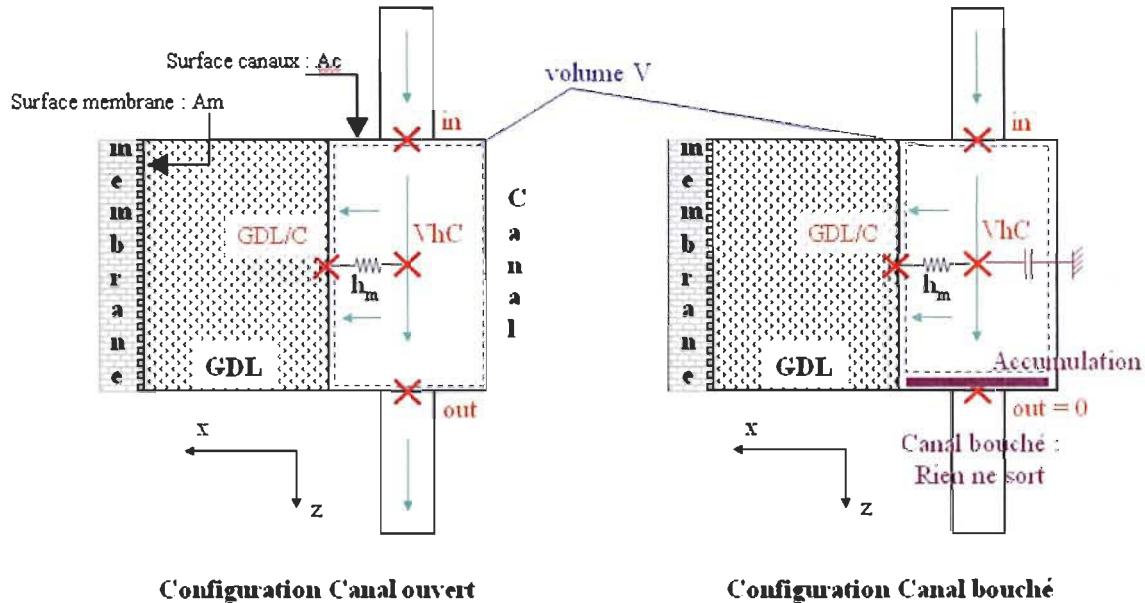


Figure 2-5: Schématisation du canal en configuration ouverte ou fermée

En terme de conditions limites, les pressions partielles $P_i^{in}(t)$ et les débits $Q_i^{in}(t)$ à l'entrée du canal sont connus. Le module *GDL* renvoie aussi les flux selon x à l'interface GDL/Canal $N_i^{GDL/C}(t)$. Dans le cas du **canal bouché**, les conditions initiales sont telles que les pressions sont homogènes et égales aux pressions partielles d'entrées et que les flux sont nuls :

$$P_i^{out} = P_i^{GDL/C} = P_i^{VhC} = P_i^{in}; \quad N_i^{GDL/C} = 0 \quad (\text{II.1})$$

Dans le cas du **canal ouvert**, le calcul étant mené en régime permanent, il n'y a pas besoin de conditions initiales.

2.2.2. Calcul des conditions d'entrées

Comme on vient de le voir, le problème dans les canaux considère des pressions partielles et des flux molaires en entrée. Or, comme présenté dans la section 2.1.1, les gaz d'entrée sont caractérisés en terme de rapport stoechiométrique, d'humidité relative, de titre molaire du réactif dans le gaz sec, de pression totale et de température. Ces grandeurs utilisées pour décrire les gaz d'entrée sont différentes des pressions partielles et des flux molaires. Ainsi, il est nécessaire de

transposer ces variables descriptives des gaz en variables utilisables par le modèle *canal* (pressions partielles et débits molaires).

Pressions partielles

La pression partielle de vapeur d'eau est déterminée à partir de l'humidité relative (de par la définition même de cette dernière) :

$$P_2^{in} = HR^{in} P_{sat}(T^{in}) \quad (\text{II.2})$$

Avec

$$\log_{10} \frac{P_{sat}}{P_0} = 1.4454 \times 10^{-7} (T^{in} - 273.15)^3 - 9.1837 \times 10^{-5} (T^{in} - 273.15)^2 \dots \\ \dots + 0.02953 (T^{in} - 273.15) - 2.1794 \quad (\text{II.3})$$

Où P_0 est la pression standard (1 atm).

Ensuite, la pression partielle de l'inerte est calculée comme suit :

$$P_3^{in} = (1 - y_1^{in})(P_{tot} - P_2^{in}) \quad (\text{II.4})$$

À noter ici que la différence entre la pression totale et la pression de vapeur d'eau est utilisée car y_1^{in} fait référence à la quantité de réactif dans le gaz sec.

Finalement, la pression partielle de réactif s'écrit :

$$P_1^{in} = P_{tot} - P_2^{in} - P_3^{in} \quad (\text{II.5})$$

Flux molaires

Le flux molaire de réactif est calculé à partir du rapport stoechiométrique :

$$Q_1^{in} = RS \frac{I}{nF} \quad (\text{II.6})$$

Avec I le courant, F la constante de Faraday et $n=2$ pour l'hydrogène et 4 pour l'oxygène. Cette équation traduit le fait qu'à un courant I correspond un certain nombre d'électrons qui eux-mêmes sont liés à une quantité de réactif par les demi équations d'oxydoréductions I.1 et I.2.

Les autres flux se calculent à partir du flux du réactif et des proportions des différents gaz dans le mélange :

$$Q_2^{in} = \frac{P_2^{in}}{P_1^{in}} Q_1^{in} \quad (\text{II.7})$$

$$Q_3^{in} = \frac{1 - y_1^{in}}{y_1^{in}} Q_1^{in} \quad (\text{II.8})$$

À noter ici que pour la vapeur d'eau, le calcul est mené par rapport au mélange de gaz humide (utilisation des P_i^{in}) alors que pour le cas du gaz inerte, on considère le mélange sec (utilisation de y_1^{in}).

2.2.3. Équations en canal ouvert

Afin de calculer les pressions partielles des trois espèces, on part du bilan de masse pour chaque espèce dans le volume V :

$$Q_i^{out} - Q_i^{in} = A_m N_i^{GDL/C} \quad (\text{II.9})$$

On exprime les débits molaires en entrée et en sortie avec la formule classique II.10 :

$$Q_i = C_i A_c v_{gaz} = \frac{P_i}{RT_{op}} A_c v_{gaz} \quad (\text{II.10})$$

Il est alors nécessaire de connaître la vitesse du mélange des gaz en entrée et en sortie. En partant de la même formule liant débit et vitesse mais appliquée non plus à une des espèces mais au mélange de gaz, on écrit :

$$v_{gaz} = \frac{Q_{tot}}{C_{tot} A_c} = \frac{Q_{tot} RT_{op}}{P_{tot} A_c} \quad (\text{II.11})$$

Pour appliquer cette formule à la sortie du canal, on a besoin de connaître la pression totale en sortie. On calcule alors la perte de charge entre l'entrée et la sortie du canal ΔP_{tot} à partir de l'équation II.5 (Hassanaly et al., 2007).

$$Q_{tot} = k_1 \Delta P_{tot} + k_2 \quad (\text{II.12})$$

Avec k_1 et k_2 des constantes déterminées expérimentalement : $k_1 = 244.58 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ et $k_2 = 2.7586 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Ainsi, on peut calculer la pression totale de sortie :

$$P_{tot}^{out} = P_{tot}^{in} - \frac{1}{k_1} (Q_{tot}^{in} - k_2) \quad (\text{II.13})$$

De plus, la formule II.11 appliquée à la sortie nécessite le débit total en sortie. Ce dernier est calculé à l'aide d'un bilan de masse appliqué au mélange de gaz dans le volume V :

$$Q_{tot}^{out} = Q_{tot}^{in} - A_m N_{tot}^{GDL/C} \quad (\text{II.14})$$

Ainsi, avec les équations II.11, II.13 et II.14, la vitesse du gaz d'entrée et de sortie du canal est connue. On peut alors calculer les pressions partielles en sortie à partir du bilan II.9 :

$$P_i^{out} = \left(\frac{v_{gaz}^{in}}{v_{gaz}^{out}} \right) P_i^{in} - \left(\frac{RT_{op}}{v_{gaz}^{out}} \frac{A_m}{A_c} \right) N_i^{GDL/C} \quad (\text{II.15})$$

En réalisant la moyenne entre les pressions partielles en entrée et en sortie, on détermine les pressions partielles du volume homogène du canal P_i^{vhC} :

$$P_i^{vhC} = \frac{P_i^{out} + P_i^{in}}{2} \quad (\text{II.16})$$

Pour calculer les pressions partielles au niveau de l'interface GDL/Canal, il reste alors à établir le gradient issu du transport entre le canal et l'interface GDL/Canal. On utilise alors l'expression du flux II.17:

$$N_i^{GDL/C} = -\frac{h_{m,i}}{RT_{op}} (P_i^{GDL/C} - P_i^{vhC}) + \frac{P_i}{P_{tot}} N_{tot}^{GDL/C} \quad (\text{II.17})$$

Avec $h_{m,i}$ le coefficient du transfert de masse par convection de l'espèce i et $P_{tot} = \sum P_i^{vhC}$. Le dernier terme dans l'équation (II.17) correspond à l'advection (mouvement global du mélange de gaz). Dépendant le sens du l'écoulement (signe de N_{tot}), la pression P_i est soit P_i^{vhC} ($N_{tot} > 0$) soit $P_i^{GDL/C}$ ($N_{tot} < 0$). Ainsi, on peut écrire au final :

- Si $N_{tot} > 0$:

$$P_i^{GDL/C} = \left(P_i^{vhC} - \frac{RT_{op}}{h_{m,i}} N_i^{GDL/C} \right) + \frac{RT_{op}}{h_{m,i}} \frac{P_i^{vhC}}{P_{tot}} N_{tot}^{GDL/C} \quad (\text{II.18})$$

- Si $N_{tot} < 0$:

$$P_i^{GDL/C} = \left(P_i^{VhC} - \frac{RT_{op}}{h_{m,i}} N_i^{GDL/C} \right) / \left(1 - \frac{RT_{op}}{h_{m,i}} \frac{N_i^{GDL/C}}{P_{tot}} \right) \quad (\text{II.19})$$

Les équations précédentes permettent d'établir les pressions partielles du volume homogène du canal P_i^{VhC} , en sortie du canal P_i^{out} et à l'interface GDL/Canal $P_i^{GDL/C}$. Il reste alors à calculer les débits molaires de sortie Q_i^{out} . Pour ce faire, on utilise de nouveau le bilan de masse de l'espèce i :

$$Q_i^{out} = Q_i^{in} - A_m N_i^{GDL/C} \quad (\text{II.20})$$

2.2.4. Équations en canal fermé

Afin de mener les calculs, on part toujours du bilan de matière de l'espèce i dans le volume V , mais cette fois ci, sans sortie et avec un terme d'accumulation :

$$Q_i^{in} - N_i A_m = \frac{V}{RT_{op}} \frac{\partial P_i^{VhC}}{\partial t} \quad (\text{II.21})$$

Ainsi, on calcule la pression dans le canal avec :

$$\frac{\partial P_i^{VhC}}{\partial t} = \frac{RT_{op}}{V} (Q_i^{in} - N_i^{GDL/C} A_m) \quad (\text{II.22})$$

Puisque les seules espèces à s'accumuler à l'anode sont le gaz inerte et la vapeur d'eau, l'équation II.22 est appliquée pour $i=3$ et $i=2$ seulement. Pour $i=1$ (l'hydrogène), on utilise l'équation II.23 :

$$P_1^{VhC} = P_{tot} - P_3^{VhC} - P_2^{VhC} \quad (\text{II.23})$$

Puis comme précédemment, on calcule la pression à l'interface GDL/C à partir des équations (II.18) et (II.19).

Parallèlement, on pose :

$$P_i^{out} = Q_i^{out} = 0 \quad (\text{II.24})$$

2.2.5. Coefficient du transfert de masse par convection

Afin de calculer le coefficient du transfert de masse par convection de l'espèce i $h_{m,i}$, plusieurs approches sont possibles. Il peut être calculé à partir de l'analogie de Chilton-Colburn. Pour une température de l'ordre de 100 degrés Celsius, le rapport entre le coefficient de transfert de chaleur

et le coefficient de transfert de masse est égal à 1000. Il faut donc calculer le coefficient d'échange convectif de chaleur h à l'aide des corrélations pour un écoulement laminaire à l'intérieur d'un canal rectangulaire et on peut ainsi déduire le coefficient d'échange convectif de masse. Du côté cathodique, le coefficient de transfert de chaleur varie entre $90 \text{ W/m}^2\text{K}$ et $120 \text{ W/m}^2\text{K}$ pour les différents gaz. Du côté anodique, on parle de $1200 \text{ W/m}^2\text{K}$ à $1300 \text{ W/m}^2\text{K}$.

Dans (W.M. Kays, 1993), le transfert convectif de masse de l'espèce i pour un écoulement laminaire, pleinement développé, dans un canal de plaques parallèles, avec un flux de masse constant imposé au niveau d'une surface et sans flux au niveau de l'autre surface, est caractérisé par la corrélation II.25 portant sur le nombre de Sherwood :

$$Sh = \frac{h_{m,i} H_C}{D_{im}} = 2.693 \quad (\text{II.25})$$

Avec H_C la hauteur du canal et D_{im} le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le mélange m . Afin de prendre en compte le fait que l'interface est perméable, cette corrélation peut être corrigée de la façon suivante (Wang, Wang et Chen, 2001) :

$$Sh = \frac{h_{m,i} H_C}{D_{im}} = 2.673 \quad (\text{II.26})$$

On peut alors calculer des $h_{m,i}$ pour chaque espèce i à la cathode et à l'anode (H_C peut être différent entre la cathode et l'anode et les D_{im} sont aussi très différents comme présenté plus tard à la section 2.3.5). On a par exemple à la cathode des valeurs allant de 0.11 à 0.15 m/s pour les différents gaz et, à l'anode, les valeurs sont proche de 1.2 m/s (pour des Hc correspondant aux géométries des canaux utilisés pour l'étude du chapitre 4). On constate que les deux approches donnent les mêmes ordres de grandeur.

Finalement, vu les variations des différents coefficients du transfert de masse par convection, on choisit deux coefficients distincts, un à la cathode et un à l'anode pour toutes les espèces. Afin d'être conservatif, on retient dans le modèle $h_m = 0.09 \text{ m/s}$ à la cathode et 1.2 m/s à l'anode.

2.2.6. Numérisation

En ce qui concerne le modèle en canal ouvert, des expressions analytiques sont utilisées. Ainsi, aucune méthode numérique n'est à utiliser. On utilise directement les équations II.2 à II.20.

Le modèle du canal fermé contient quant à lui une équation différentielle du premier ordre

(équation II.22). Pour la résoudre, on utilise une intégration de base :

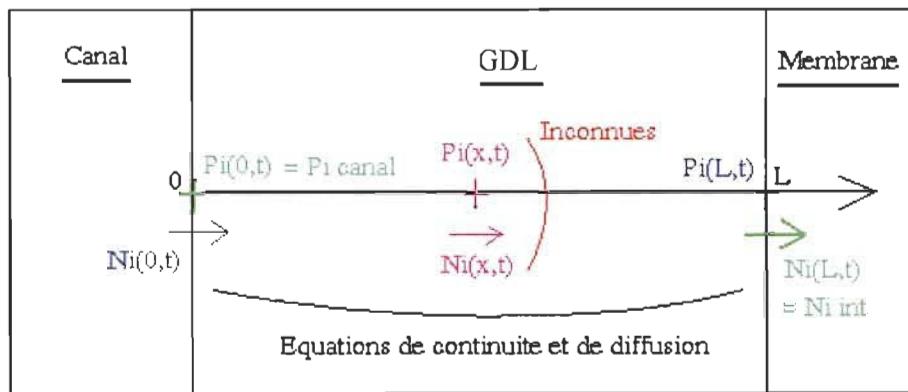
$$p_i^{vhC}(t_{n+1}) = p_i^{vhC}(t_n) + \Delta t \frac{RT_{op}}{V} (Q_i^m - N_i^{GDL/C} A_m) \quad (\text{II.27})$$

Avec t_{n+1} et t_n les temps $n+1$ et n respectivement et Δt le pas de temps de la simulation.

2.3. Modèle de transport dans les GDL

2.3.1. Problème mathématique

Le problème mathématique est présenté à la figure 2-6.



*Légende : Conditions Limites du problème
Conditions Limites à transmettre aux autres modules*

Figure 2-6: Problème mathématique dans la GDL

Comme l'expose la figure 2-6, on considère la diffusion 1D et couplée d'un réactif (oxygène ou hydrogène), de la vapeur d'eau et d'un inerte (azote ou monoxyde de carbone) dans l'électrode poreuse (GDL) en régime transitoire. Les six inconnues du problème sont les pressions partielles $P_i(x,t)$ et les flux molaires algébriques $N_i(x,t)$ des trois espèces i avec $i=1$ pour le réactif, $i=2$ pour la vapeur d'eau et $i=3$ pour le gaz inert. x est l'abscisse correspondant à l'épaisseur de l'électrode ($x = 0$ au niveau de l'interface GDL/canal et $x = L_{GDL}$ à l'interface réactionnelle) et t est le temps. Ce module *GDL* a pour objectif premier de calculer les pressions à l'interface réactionnelle, sorties destinées au module *membrane* en ce qui concerne la pression de vapeur d'eau et au module *potentiel cellule*, ainsi que les flux à l'interface GDL/Canal utilisés par le module *Canal*. Pour calculer ces 6 inconnues, on utilisera 6 équations indépendantes : l'équation de continuité (bilan de matière) et l'équation de diffusion (expression du flux) pour les 3 espèces.

Il est à noter que les flux sont ici des grandeurs macroscopiques. Ainsi, la surface considérée dans la définition du flux est une surface constituée de l'espace vide et de l'espace solide du matériau poreux (cf. figure 2-7). Le flux macroscopique considéré est donc strictement plus faible que le flux de matière pour un élément de surface du gaz. La pression (tout comme la concentration) est une grandeur relative au volume gazeux seulement.

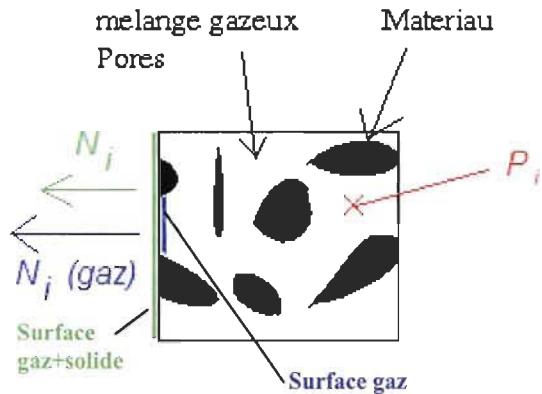


Figure 2-7: Flux et pression dans un matériau poreux

En termes de conditions aux limites, les pressions partielles à l'interface GDL/canal $P_i^{GDL/C}$ sont connues de même que les flux à l'interface réactionnelle N_i^{int} . Les pressions proviennent du module *canal*. Les flux, excepté le flux de vapeur d'eau, sont calculés à l'aide de la loi de Faraday :

$$N_{H_2}^{\text{int}} = \frac{i}{2F}, N_{O_2}^{\text{int}} = -\frac{i}{4F}, N_{N_2}^{\text{int}} = N_{CO}^{\text{int}} = 0 \quad (\text{II.28})$$

Le flux de vapeur d'eau $N_{H_2O_{\text{vap}}}^{\text{int}}$ provient du module *membrane*. On se retrouve ainsi avec trois conditions aux limites de type Neumann (flux imposés) et trois de type Dirichlet (pressions imposées), ce qui traduit un problème mathématique bien posé.

Pour les conditions initiales, les flux sont nuls et les pressions sont uniformes et donc égales aux pressions imposées à l'interface GDL/Canal :

$$P_i(x,0) = P_i^{GDL/C}; \quad N_i(x,0) = 0 \quad (\text{II.29})$$

2.3.2. Équations

La distribution des espèces est calculée à partir des équations de continuité relatives aux différentes espèces :

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial N_i}{\partial x} = 0 \Leftrightarrow \frac{\varepsilon}{RT_{op}} \frac{\partial P_i}{\partial t} + \frac{\partial N_i}{\partial x} = 0 \quad (\text{II.30})$$

Avec R la constante des gaz parfait, T_{op} la température et ε la porosité du matériau. Cette dernière est utilisée car le précédent bilan de masse doit tenir compte du fait qu'il se fait dans un matériau poreux et non dans un espace libre. Noter que la loi des gaz parfait permet de lier les pressions P et les concentrations C totales ainsi que partielles :

$$P_{tot} = C_{tot} RT_{op} \quad (\text{II.31})$$

$$P_i = C_i RT_{op} \quad (\text{II.32})$$

Rappelons aussi que la somme des pressions partielles est égale à la pression totale :

$$\sum P_i = P_{tot} \quad (\text{II.33})$$

Les flux dans l'équation de continuité II.30 sont calculés en prenant en considération l'équation de diffusion :

$$N_i = -\frac{D_{im}^{eff}}{RT_{op}} \frac{\partial P_i}{\partial x} + \frac{P_i}{P_{tot}} N_{tot} \quad (\text{II.34})$$

Avec D_{im}^{eff} le coefficient de diffusion effective de l'espèce i dans le mélange m constitué des deux autres espèces (cf. les sections suivantes pour l'expression de ce coefficient). Le terme $\frac{P_i}{P_{tot}} N_{tot}$, où $N_{tot} = \sum N_i$ correspond au transport advectif.

En remplaçant le flux N_i présent dans l'équation de continuité II.30 par son expression donnée dans l'équation de diffusion II.34, on obtient :

$$\varepsilon \frac{\partial P_i}{\partial t} = D_{im}^{eff} \frac{\partial^2 P_i}{\partial x^2} - \frac{RT_{op}}{P_{tot}} \left(N_{tot} \frac{\partial P_i}{\partial x} + P_i \frac{\partial N_{tot}}{\partial x} \right) \quad (\text{II.35})$$

Si l'on considère l'équation résultant de la somme des équations de continuité II.30 des différentes espèces et la constance de la pression totale (cf. section 2.1.4), on en déduit que N_{tot} est constant selon x et est donc égal à la somme des flux à l'interface réactionnelle :

$$N_{tot} = \sum N_i^{\text{int}} \quad (\text{II.36})$$

Ainsi, en utilisant $\xi = x / L_{GDL}$, la position adimensionnée en x , on peut écrire :

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = \omega \frac{\partial^2 P_i}{\partial \xi^2} - \psi N_{tot} \frac{\partial P_i}{\partial \xi} \quad (\text{II.37})$$

$$\text{avec } \omega = \frac{D_{im}^{\text{eff}}}{\varepsilon L_{GDL}^2} \quad (\text{II.38})$$

$$\text{et } \psi = \frac{RT_{op}}{\varepsilon L_{GDL} P_{tot}} \quad (\text{II.39})$$

Les conditions aux limites pour l'équation II.37 sont alors :

$$P_i(0, t) = P_i^{GDL/C} \quad (\text{II.40})$$

$$\frac{\partial P_i}{\partial \xi}(1, t) = \frac{RT_{op} L_{GDL}}{D_{im}^{\text{eff}}} \left(\frac{N_{tot}}{P_{tot}} P_i(1, t) - N_i^{\text{int}} \right) \quad (\text{II.41})$$

A noter que la condition aux limites II.41 provient de l'écriture de l'équation II.34 en $x = L_{GDL}$.

En plus du calcul des pressions partielles dans l'épaisseur de la GDL, il faut calculer les flux dans la GDL. Pour se faire, on utilise directement les équations II.34.

2.3.3. Coefficients de diffusion d'une espèce dans un mélange

Dans les équations précédentes, D_{im}^{eff} est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce i dans le mélange m constitué des deux autres espèces notées ici j et k . On cherche à exprimer ce coefficient en fonction des coefficients D_{ij}^{eff} (diffusion effective de i dans j) et D_{ik}^{eff} (diffusion effective de i dans k). En l'absence de l'espèce j (resp. k), i.e. $P_j = 0$ (resp. $P_k = 0$), on a $D_{im}^{\text{eff}} = D_{ik}^{\text{eff}}$ (resp. $D_{im}^{\text{eff}} = D_{ij}^{\text{eff}}$). En outre, D_{im}^{eff} représente physiquement la diffusion dans le mélange homogène comportant une certaine proportion des deux autres gaz P_j et P_k . Aussi, on décide d'écrire :

$$D_{im}^{eff} = \frac{P_j^{GDL/C} D_{ij}^{eff} + P_k^{GDL/C} D_{ik}^{eff}}{P_j^{GDL/C} + P_k^{GDL/C}} \quad (\text{II.42})$$

On constate l'utilisation arbitraire des pressions partielles à l'interface GDL/Canal dans l'expression II.42. Effectivement, les pressions partielles ne sont pas constantes dans l'épaisseur de la GDL et on aurait pu les choisir en d'autres points. Cependant, l'équation différentielle utilisée est plus simplement résolue avec un coefficient constant et l'on doit donc choisir comment approximer le coefficient de diffusion. À noter ici que cette approximation est légitime de part la faible évolution des concentrations dans l'épaisseur de la GDL. Il a d'ailleurs été vérifié que l'utilisation d'autres pressions (pressions à l'interface réactionnelle...), ou encore l'utilisation d'une moyenne arithmétique entre les deux coefficients, n'entraînait pas d'écart significatifs (écart inférieur à 5% au final sur le coefficient de diffusion dans le mélange).

2.3.4. Coefficients de diffusion effectifs

Dans l'expression II.42, on fait intervenir les coefficients de diffusion *effectifs* relatifs aux espèces i, j et k et non les coefficients *intrinsèques*. Ces coefficients *effectifs* sont utilisés pour traduire de manière macroscopique le fait que les gaz diffusent dans un matériau poreux et non dans un volume libre. Ainsi, ces coefficients s'expriment en fonction des coefficients de diffusions intrinsèques et des caractéristiques du matériau poreux qui permettent de traduire l'influence du matériau sur la diffusion (la porosité ε et la tortuosité τ_p du matériau poreux) :

$$D_{ij}^{eff} = f(\varepsilon, \tau_p) \times D_{ij} \quad (\text{II.43})$$

La tortuosité étant liée à la porosité, dans certaines formules, le coefficient effectif ne dépend que de la porosité.

Dans la littérature, on trouve des expressions variées de la diffusion effective. Majoritairement utilisée ((Jang, Yan et Shih, 2006), (Yan, Toghiani et Causey, 2006), (Bultel et al., 2005), (Jeng et al., 2004)...), la relation de Bruggeman établit que :

$$f(\varepsilon, \tau_p) = \varepsilon^{3/2} \quad (\text{II.44})$$

On trouve aussi les expressions suivantes :

- (Manolis M. Tomadakis, 1993) : $f(\varepsilon, \tau) = \varepsilon \left(\frac{\varepsilon - 0.11}{1 - 0.11} \right)^{0.785}$ (II.45)

- (Chang, Chen et Teng, 2006), (Song et al., 2006)... : $f(\varepsilon, \tau) = \varepsilon$ (II.46)

- (Yan et al., 2004), (Barbir, 2005)... : $f(\varepsilon, \tau) = \varepsilon^{\tau_p}$ avec $\tau_p = 1.5$ (II.47)

- (Weber et Newman, 2004), (Bevers et Wohr, 1997)... : $f(\varepsilon, \tau_p) = \frac{\varepsilon}{\tau_p}$ (II.48)

- (Ceraolo, Miulli et Pozio, 2003) et (Shan et Choe, 2005) : $f(\varepsilon, \tau_p) = \frac{\varepsilon}{\tau_p^2}$ (II.49)

La figure 2-8 met en évidence les écarts pouvant exister entre les différentes approches. Pour les fonctions dépendant de la tortuosité, on choisit de présenter un point seulement basé sur des valeurs standards du couple (porosité, tortuosité) = (0.5; 4) car la tortuosité dépend de la porosité dans l'absolu. Ces écarts montrent qu'il faut être prudent quand au choix de l'expression à retenir.

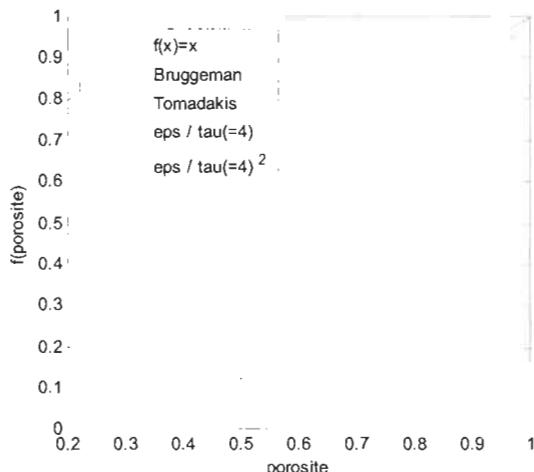


Figure 2-8: Diverses expressions de la fonction liant le coefficient de diffusion effectif au coefficient de diffusion intrinsèque

Des raisonnements simples basés sur des considérations géométriques permettent de montrer la logique de l'expression $f(\varepsilon, \tau_p) = \frac{\varepsilon}{\tau_p}$. Cette fonction constitue donc le point de départ de la

réflexion. Dans ce cadre, Bruggeman a établi la relation II.50 entre la tortuosité et la porosité pour un matériau constitué d'un paquet de particules sphériques. Cette relation utilisée dans la relation II.48 aboutie à la relation II.44. Cette corrélation a ensuite été validée expérimentalement.

$$\tau_p = \varepsilon^{-1/2} \quad (\text{II.50})$$

En ce qui concerne l'expression II.47 on remarque dans les publications utilisant cette approche que la valeur de la tortuosité est toujours prise égale à 1.5, valeur qui diffère des valeurs standards proche de 4. Avec une valeur de 1.5, on retrouve la relation de Bruggeman II.44. Ainsi, il paraît probable que cette relation n'est qu'une erreur d'écriture qui reprend à la base la relation de Bruggeman.

La relation de Bruggeman fait référence à un matériau poreux de particules sphériques. Cependant, les GDL des PEMFC sont habituellement constituées de fibres de carbone (figure 1-10). Ces fibres sont des fibres rectilignes (courbées quelques fois) aléatoirement disposées ou bien des fibres tissées. Pour des structures constituées de fibres non tissées, (Manolis M. Tomadakis, 1993) a proposé l'expression II.45. D'autre part, (Nam et Kaviany, 2003), par l'intermédiaire d'une modélisation de la diffusion au sein de cette microstructure géométriquement modélisée, calcule les coefficients effectifs. Ces résultats coïncident avec la corrélation de (Manolis M. Tomadakis, 1993). Il conclut en suggérant d'adopter cette relation pour le cas des électrodes des PEMFC. Cette relation est encore peu utilisée dans les modèles généraux mais elle est posée en tant que référence dans les papiers traitant spécifiquement de ce problème de diffusion effective (Weber et Newman, 2004).

Ensuite, dans l'expression II.46, l'effet de la tortuosité a été négligée. Cette expression apparaît dans des modèles diphasiques se focalisant sur le transport de l'eau liquide et non des gaz.

Enfin, (Ceraolo, Miulli et Pozio, 2003), repris par la suite par (Shan et Choe, 2005), utilise l'expression II.49 vraiment différente des autres. En guise de justification des équations utilisées, il cite 4 articles. Mais aucune des références ne justifie vraiment l'expression utilisée.

Négliger la tortuosité (comme dans les publications sur l'eau liquide) surestime le coefficient de diffusion. De même, la relation de Bruggeman donne, aux regards des résultats numériques, des coefficients effectifs de diffusion plus élevés que la réalité pour les types de matériaux utilisés dans les PEMFC (si l'on se base sur les résultats de (Manolis M. Tomadakis, 1993)). Au vu de ces remarques et de la discussion précédente, on conclut que pour notre problématique de diffusion dans les électrodes d'une PEMFC, la relation la plus appropriée est la relation II.45 de (Manolis M. Tomadakis, 1993). En effet, elle prend en compte la caractéristique des microstructures des GDL et permet d'éliminer la tortuosité, paramètre dont la connaissance pour une pile donnée n'est pas aisée.

2.3.5. Coefficient de diffusion intrinsèque

Maintenant que l'expression du coefficient de diffusion effectif est établie, il est nécessaire de

connaître le coefficient de diffusion de l'espèce i dans l'espèce j . Ce dernier, grâce à son caractère intrinsèque aux deux espèces, est établi de manière univoque dans Bird (Bird, Stewart et Lightfoot, 1960) selon l'équation II.51.

$$\frac{P_{tot} D_{ij}}{(P_{cr,i} P_{cr,j})^{1/3} (T_{cr,i} T_{cr,j})^{5/12} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}} = a_{ij} \left(\frac{T_{op}}{\sqrt{T_{cr,i} T_{cr,j}}} \right)^{b_{ij}} \quad (\text{II.51})$$

Avec $P_{cr,i}$, $T_{cr,i}$ et M_i respectivement la pression critique, la température critique et la masse molaire de l'espèce gazeuse i . Ces paramètres sont donnés dans la table 2-1. De plus, les coefficients a_{ij} et b_{ij} sont donnés comme suit.

$a_{ij} = 3.640 \times 10^{-4}$ et $b_{ij} = 2.334$ si une des espèces est de l'eau vapeur

$a_{ij} = 2.745 \times 10^{-4}$ et $b_{ij} = 1.823$ sinon

Table 2-1: Propriétés critiques des gaz

Species	$M (g \cdot mol^{-1})$	$T_{cr} (K)$	$P_{cr} (atm)$
O_2	31.999	154.4	49.7
H_2O	18.016	647.4	218.3
N_2	28.013	126.2	33.5
H_2	2.016	33.3	12.8
CO	28.010	132.9	34.5

2.3.6. Numérisation

La méthode des différences finies est utilisée pour résoudre l'équation II.37. L'électrode poreuse est discrétisée dans la direction x en $k_{max} + 1$ volumes finis dont deux demi volumes aux extrémités comme présenté sur la figure 2-9. Le pas de distance adimensionné est alors

$$\Delta\xi = 1/k_{max} \quad (\text{II.52})$$

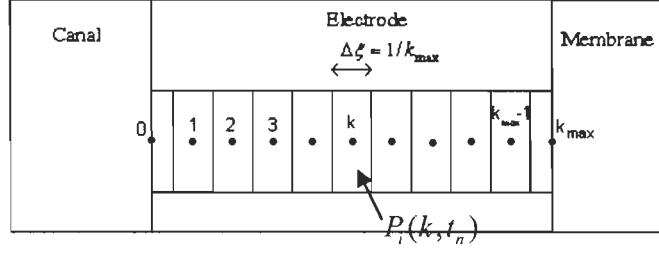


Figure 2-9 : Discréétisation de la GDL

- Pour l'instant initial $t_0 = 0$:

$$P_i(k, 0) = P_i^{GDL/C}(0) \text{ pour } k \text{ allant de } 0 \text{ à } k_{max} \quad (\text{II.53})$$

$$\text{Et } N_i(k, 0) = 0 \quad (\text{II.54})$$

- Par la suite, pour chaque instant de simulation t_{n+1} :

La discréétisation de l'équation II.37 donne ce qui suit.

Pour $k = 0$,

$$\text{On utilise la condition aux limites : } P_i(0, t_{n+1}) = P_i^{GDL/C}(t_{n+1}) \quad (\text{II.55})$$

Pour k allant de 1 à $k_{max}-1$,

$$\frac{P_i(k, t_{n+1}) - P_i(k, t_n)}{\Delta t} = \omega A - \psi N_{tot} B \quad (\text{II.56})$$

$$\text{où } A = \frac{1}{\Delta\xi^2} [P_i(k+1, t_{n+1}) - 2P_i(k, t_{n+1}) + P_i(k-1, t_{n+1})] \quad (\text{II.57})$$

$$\text{et } B = \frac{1}{2\Delta\xi} [P_i(k+1, t_{n+1}) - P_i(k-1, t_{n+1})] \quad (\text{II.58})$$

L'égalité II.56 revient à

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\psi N_{tot}}{2\Delta\xi} - \frac{\omega}{\Delta\xi^2} \right) P_i(k-1, t_{n+1}) + \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{2\omega}{\Delta\xi^2} \right) P_i(k, t_{n+1}) \\ & + \left(\frac{\psi N_{tot}}{2\Delta\xi} - \frac{\omega}{\Delta\xi^2} \right) P_i(k+1, t_{n+1}) = \frac{1}{\Delta t} P_i(k, t_n) \end{aligned} \quad (\text{II.59})$$

Pour $k=k_{max}$

On utilise la condition aux limites II.41.

$$\left(\frac{1}{\Delta\xi} - \frac{N_{tot} L_{GDL}}{P_{tot}} \frac{RT_{op}}{D_{im}^{eff}} \right) P_i(k, t_{n+1}) - \frac{1}{\Delta\xi} P_i(k-1, t_{n+1}) = -L_{GDL} N_i^{\text{int}} \frac{RT_{op}}{D_{im}^{eff}} \quad (\text{II.60})$$

Sous forme matricielle, l'ensemble des égalités II.59 et II.60 s'écrit

$$\begin{bmatrix} b_1 & c_1 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ a_2 & b_2 & c_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_3 & b_3 & c_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{(k_{\max}-1)} & b_{(k_{\max}-1)} & c_{(k_{\max}-1)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{k_{\max}} & b_{k_{\max}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_i(1, t_{n+1}) \\ P_i(2, t_{n+1}) \\ P_i(3, t_{n+1}) \\ \dots \\ P_i(k_{\max}-1, t_{n+1}) \\ P_i(k_{\max}, t_{n+1}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \dots \\ r_{(k_{\max}-1)} \\ r_{k_{\max}} \end{bmatrix} \quad (\text{II.61})$$

où

$$a_k = -\frac{\psi N_{tot}}{2\Delta\xi} - \frac{\omega}{\Delta\xi^2} \text{ pour } k \text{ allant de } 2 \text{ à } k_{\max}-1 \quad (\text{II.62})$$

$$a_{k_{\max}} = -\frac{1}{\Delta\xi} \quad (\text{II.63})$$

$$b_k = \frac{1}{\Delta t} + \frac{2\omega}{\Delta\xi^2} \text{ pour } k \text{ allant de } 1 \text{ à } k_{\max}-1 \quad (\text{II.64})$$

$$b_{k_{\max}} = \frac{1}{\Delta\xi} - \frac{N_{tot} L_{GDL}}{P_{tot}} \frac{RT_{op}}{D_{im}} \quad (\text{II.65})$$

$$c_k = \frac{\psi N_{tot}}{2\Delta\xi} - \frac{\omega}{\Delta\xi^2} \text{ pour } k \text{ allant de } 1 \text{ à } k_{\max}-1 \quad (\text{II.66})$$

$$r_1 = \frac{1}{\Delta t} P_i(1, t_n) + \left(\frac{\psi N_{tot}}{2\Delta\xi} + \frac{\omega}{\Delta\xi^2} \right) P_i(0, t_{n+1}) \quad (\text{II.67})$$

$$r_k = \frac{1}{\Delta t} P_i(k, t_n) \text{ pour } k \text{ allant de } 1 \text{ à } k_{\max}-1 \quad (\text{II.68})$$

$$\text{et } r_{k_{\max}} = -L_{GDL} N_i^{\text{int}} \frac{RT_{op}}{D_{im}^{eff}} \quad (\text{II.69})$$

Le système linéaire trigonal II.61 peut être résolu par la méthode par décomposition LU qui s'adapte bien à la résolution des systèmes d'équations linéaires trigonaux.

En ce qui concerne le calcul des flux, un schéma *downwind* a été appliqué à l'équation II.34.

Effectivement des essais numériques réalisés comparant les schémas *downwind*, *upwind* et *centered* ont montré que le schéma *downwind* provoquait les plus petites erreurs numériques (inférieures à 0.1% avec un découpage en 11 volumes; ce pourcentage diminue fortement avec l'augmentation du nombre de volumes), et cela, quelque soit le sens de l'écoulement. Ainsi, les équations suivantes sont retenues.

Pour $k=k_{\max}$, On utilise la condition aux limites $N_i(k_{\max}, t_n) = N_i^{\text{int}}(t_n)$ (II.70)

Pour k allant de 1 à $k_{\max}-1$,

$$N_i(k, t_n) = -\frac{D_{in}^{\text{eff}}}{RT_{op} L_{GDL}} \frac{P_i(k, t_n) - P_i(k-1, t_n)}{\Delta\xi} + \frac{N_{tot}}{P_{tot}} P_i(k, t_n) \quad (\text{II.71})$$

Pour $k=0$, $N_i(0, t_n) = N_i(1, t_n)$ (II.72)

2.4. Modèle de transport dans la membrane

2.4.1. Problème mathématique

Le problème mathématique de la membrane est fortement similaire à celui de la GDL. Cependant, quelques différences de traitement existent en terme d'approche à cause de l'historique du développement des modèles. Le problème mathématique est présenté à la figure 2-10.

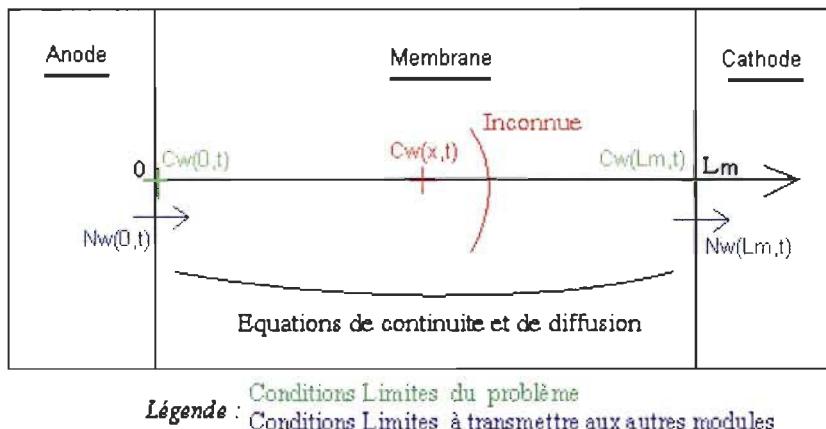


Figure 2-10: Problème mathématique dans la membrane

Comme l'expose la figure 2-10, on considère la diffusion 1D de l'eau dans la membrane. L'inconnue du problème est la concentration en eau $C_w(x, t)$. x est l'abscisse correspondant à l'épaisseur de la membrane ($x = 0$ à l'interface membrane/anode et $x = L_m$ à l'interface

membrane/cathode) et t le temps. Pour résoudre le problème, on utilisera l'équation de continuité. Dans cette équation, les flux seront établis en tenant compte du transport osmotique, de la diffusion et de l'advection dans la membrane. Ces calculs permettront en particulier de connaître la teneur en eau dans la membrane qui sera utilisée par le module *potentiel cellule* ainsi que les flux d'eau aux interfaces membrane/cathode et membrane/anode utiles pour les modules *GDL*.

Les conditions limites de cette équation sont les concentrations aux interfaces membrane/électrodes ($C_{w,an}$ en $x = 0$ et $C_{w,cat}$ en $x = L_m$). On verra dans la section 2.4.3 comment on passe des pressions partielles de vapeur d'eau aux interfaces réactionnelles P_2^{int} fournis par les modules *GDL* à ces concentrations. En termes de conditions initiales, on suppose un profil linéaire de la concentration en eau de la membrane entre l'anode et la cathode. Ce profil est fixé par les deux conditions limites :

$$C_w(x) = \frac{C_{w,cat} - C_{w,an}}{L_m} x + C_{w,an} \quad (\text{II.73})$$

Afin de résoudre ce problème, on reprend les hypothèses suivantes qui sont toujours utilisées dans la littérature pour ce genre de modèle ((Fournier et al., 2006), (Eaton, 2001)...). On suppose d'abord un écoulement à phase unique. La taille des pores de la membrane étant d'environ 1 nm, les forces capillaires sont négligées dans cet écoulement. De plus, on ne tient pas compte du gonflement de la membrane. On suppose aussi qu'il n'y a aucune réaction chimique ou électrochimique à l'intérieur de la membrane même. Ensuite, les phénomènes de sorption et désorption sont considérés en régime permanent (voir (Vorobev, Zikanov et Shamim, 2007) pour des informations sur ces dynamiques). Finalement, les caractéristiques du transport dépendent de la membrane utilisée. Les membranes les plus répandues et étudiées sont les membranes de type Nafion. Ainsi, ce sont ces membranes, et leurs caractéristiques associées, que l'on considère dans le modèle.

Enfin, il est ici important de faire une dernière remarque. Comme on le verra par la suite, le problème présenté ci-dessus se résoudra par l'utilisation des équations extraites du modèle de Springer (Springer, Zawodzinski et Gottesfeld, 1991). Il est à noter qu'un certain nombre d'approches plus précises et complexes ont récemment été développées. Ces modèles plus généraux se basent par exemple sur le potentiel chimique plutôt que sur le gradient de concentration comme c'est le cas dans le modèle de Springer. On décide dans notre cas d'utiliser le modèle de Springer pour ses qualités de robustesse et de simplicité.

2.4.2. Équations

La concentration de l'eau dans la membrane est régie par l'équation de continuité (Springer, Zawodzinski et Gottesfeld, 1991) :

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} + \frac{\partial N_w}{\partial x} = 0 \quad (\text{II.74})$$

Le flux d'eau dans la membrane comporte trois termes : le terme de diffusion (Springer, Zawodzinski et Gottesfeld, 1991), le terme électro-osmotique (Springer, Zawodzinski et Gottesfeld, 1991) et le terme de convection (Eaton, 2001). Ainsi, il est donné par la relation suivante :

$$N_w = -D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} + \eta_d \frac{i}{F} + C_w v \quad (\text{II.75})$$

où D_w est le coefficient de diffusion de l'eau (m^2/s), η_d le coefficient d'entraînement osmotique (-) et v la vitesse de l'eau (m/s).

La vitesse de l'eau dans la membrane est évaluée à l'aide de l'équation de quantité de mouvement. En négligeant l'effet de la gravité, cette dernière se réduit à la loi de Darcy. En supposant que la pression varie linéairement selon l'axe des x , normal à la membrane, on obtient (Eaton, 2001) :

$$v = -\frac{K}{\mu} \frac{\partial P_{tot}}{\partial x} = \frac{K}{\mu} \left(\frac{P_{tot}^{an} - P_{tot}^{ext}}{L_m} \right) \quad (\text{II.76})$$

où K perméabilité de la membrane (m^2), μ viscosité de l'eau ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) et L_m épaisseur de la membrane (m).

De plus, comme on le verra dans la section 2.4.5, le coefficient osmotique est pris proportionnel à la concentration :

$$\eta_d = \alpha C_w \quad (\text{II.77})$$

Avec α la constante de proportionnalité entre le coefficient et la concentration. En regroupant les relations II.75 à II.77, on obtient :

$$N_w = -D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} + \alpha C_w + \beta C_w \quad (\text{II.78})$$

$$\text{avec } \alpha = a \frac{i}{F} \text{ et } \beta = \frac{K}{\mu} \left(\frac{P_{tot}^{cat} - P_{tot}^{an}}{L_m} \right) \quad (\text{II.79})$$

En replaçant l'équation II.78 dans l'équation II.74, on obtient une équation différentielle de deuxième ordre à coefficients variables :

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} \right) - \alpha \frac{\partial C_w}{\partial x} - \beta \frac{\partial C_w}{\partial x} \quad (\text{II.80})$$

L'équation différentielle permet de calculer les concentrations dans les différentes tranches de la membrane. Cependant, ce sont les teneurs en eau qui sont utilisées par le module *potentiel cellule* et qui sont nécessaires pour les calculs des différents coefficients comme nous le verrons dans les prochaines sections. En négligeant le gonflement de la membrane avec l'humidité, l'équation suivante permet de relier les teneurs en eau λ à la concentration d'eau dans la membrane :

$$\lambda = \frac{EW}{\rho_m} C_w \quad (\text{II.81})$$

où EW est le poids équivalent (kg de membrane /mole SO_3^-) et ρ_m la densité de la membrane sèche (kg/m^3).

Les deux autres sorties du modèle sont les deux flux d'eau aux interfaces membrane électrodes. Afin de les calculer, on utilise l'équation II.78. Cependant, il faut aussi intégrer la production d'eau dans le flux de la membrane vers la cathode. Ainsi, on calcule les flux de la manière suivante :

$$N_w^{an} = -D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} + \alpha C_w + \beta C_w \quad (\text{II.82})$$

$$\text{et } N_w^{cat} = -D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} + \alpha C_w + \beta C_w + \frac{i}{2F} \quad (\text{II.83})$$

2.4.3. Courbes de sorption

Les conditions aux limites de l'équation II.80 sont les concentrations en eau dans la membrane aux interfaces membrane/GDL. Cependant, les conditions transmises par les modules *GDL* portent sur les pressions partielles des gaz dans la GDL aux interfaces réactionnelles. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser les courbes de sorption qui traduisent l'équilibre entre l'activité A de la vapeur d'eau aux bornes de la membrane (0 si il n'y a pas de vapeur d'eau dans le gaz et 1 si le

gaz est saturé en vapeur d'eau) et la teneur en eau λ dans la membrane. Dans le cas d'une membrane de type Nafion, les relations suivantes sont classiquement retenues :

- À 30°C (Springer, Zawodzinski et Gottesfeld, 1991) :

$$\lambda = 0.043 + 17.81 A - 39.85 A^2 + 36.0 A^3 \quad (\text{II.84})$$

- À 80°C (Hinatsu, Mizuhata et Takenaka, 1994) :

$$\lambda = 0.300 + 10.8A - 16.0A^2 + 14.1A^3 \quad (\text{II.85})$$

Avec $A = \frac{P_w^{\text{int}}}{P_{\text{sat}}(T_{op})}$ ($0 \leq A \leq 1$) (II.86)

Et $\log_{10} \frac{P_{\text{sat}}}{P_0} = 1.4454 \times 10^{-7} (T_{op} - 273.15)^3 - 9.1837 \times 10^{-5} (T_{op} - 273.15)^2 \dots$ (II.87)
 $\dots + 0.02953 (T_{op} - 273.15) - 2.1794$

Où P_0 est la pression standard (1 atm).

On obtient alors les courbes de la figure 2-11.

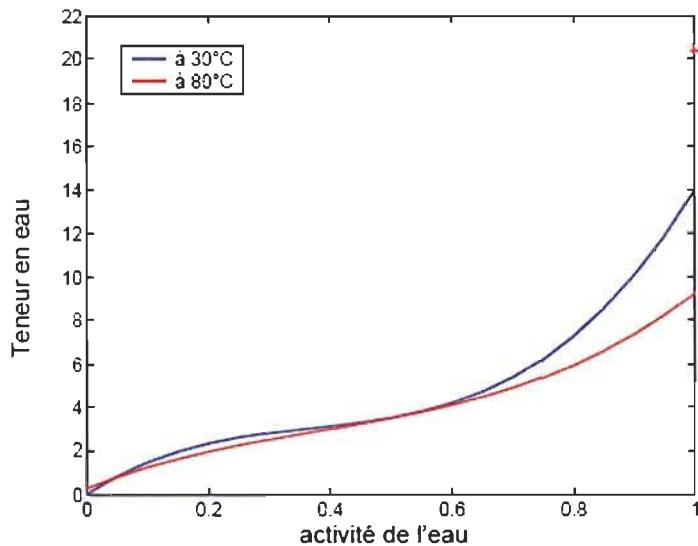


Figure 2-11 : Isothermes de sorption

La figure 2-11 prévaut dans le cas d'une membrane plongée dans un gaz humide (sans eau liquide). Dans le cas d'une membrane plongée dans de l'eau liquide, cas d'une membrane pleinement hydratée, on obtient une teneur maximale en eau de 22 à 30°C (Barbir, 2005) et de 20.4 à 80°C (Ramousse, 2005). On constate une discontinuité des teneurs en eau entre le cas d'une

membrane plongée dans un gaz saturé (activité de 1) et dans le cas d'une membrane baignant dans de l'eau liquide (activité de 1 également). Ce paradoxe apparent concernant la discontinuité de la teneur en eau par rapport à l'activité (appelé paradoxe de Schröder) est peut être dû à l'absence de mesures intermédiaires correspondantes à un mélange diphasique (eau vapeur + eau liquide). Ensuite, il est à noter que les post traitements subit par une membrane lors de sa fabrication influencent la valeur de la teneur maximale en eau. Ainsi, les membranes standards, habituellement traitées, ont un niveau maximal de 16.8 à 30°C (Barbir, 2005).

Concernant les modèles, la même approche est tout le temps utilisée (à la lumière de la littérature réalisée dans le cadre de ce présent rapport – (Bao, Ouyang et Yi, 2006), (Lee et Chu, 2006), (Sun, Liu et Guo, 2005), (Guvelioglu et Stenger, 2005), (Karnik, Stefanopoulou et Sun, 2007)...). Elle consiste à utiliser la courbe de sorption à 30°C et à considérer une teneur d'eau maximale de 16.8. De plus, entre la valeur du gaz saturé et la valeur maximale, une extrapolation linéaire est utilisée. La figure 2-12 illustre ces choix.

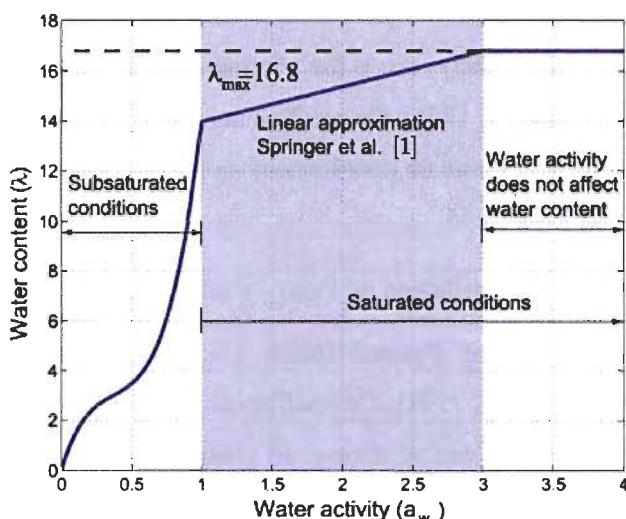


Figure 2-12 : Teneur d'eau en fonction de l'activité selon la littérature (Karnik, Stefanopoulou et Sun, 2007)

L'activité est ici définie de manière étendue par le rapport entre la masse d'eau (liquide + vapeur) dans le gaz et la masse d'eau dans un gaz saturé sans eau liquide ce qui permet d'obtenir des valeurs supérieures à 1.

Ainsi, dans le modèle développé, la même approche est utilisée (remarque : le modèle étant monphasique, seule la partie pour une activité inférieure à 1 est utile, mais considérant que l'eau liquide sera par la suite ajoutée au modèle, on intègre directement l'ensemble de la fonction) :

$$\begin{cases} \lambda = 0.043 + 17.81 A - 39.85 A^2 + 36.0 A^3 & \text{pour } 0 \leq A \leq 1 \\ \lambda = 14.003 + 1.3985(A-1) & \text{pour } 1 < A \leq 3 \\ \lambda = 16.8 & \text{pour } A > 3 \end{cases} \quad (\text{II.88})$$

2.4.4. Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane D_w dépend de la température T_{op} et de la teneur en eau λ dans la membrane. Il n'est pas aisément d'obtenir des résultats expérimentaux univoques. Il existe un nombre important d'expressions très différentes utilisées pour ce coefficient. De plus, après analyse de la littérature, il apparaît que par définition, il existe en réalité deux types de coefficient de diffusion :

- D_w le coefficient de diffusion de l'équation de Fick, coefficient d'interdiffusion ou encore appelé le coefficient de diffusion macroscopique, de l'eau dans la membrane. Dans la littérature, on le trouve par exemple sous les noms « Fickian or interdiffusion coefficient » (Barbir, 2005) ou « the corrected diffusion coefficient » (Springer, Zawodzinski et Gottesfeld, 1991). Ce coefficient relie le flux molaire d'eau au gradient de concentration dans le système de coordonnées de la membrane sèche. C'est le coefficient introduit dans l'équation II.75.
- D_{S_w} le coefficient d'autodiffusion de l'eau - « self-diffusion coefficient » (Barbir, 2005) - ou encore le coefficient d'intradiffusion - « intradiffusion coefficient » (Springer, Zawodzinski et Gottesfeld, 1991). Ce coefficient relie le flux molaire d'eau au gradient du potentiel chimique de l'eau ou encore, au gradient du logarithme de l'activité (de part le lien entre le potentiel chimique et l'activité).

Ces deux coefficients sont liés de la façon suivante (Barbir, 2005) :

$$D_w = \frac{\partial(\ln A)}{\partial(\ln C)} D_{S_w} \quad (\text{II.89})$$

Avec A l'activité de l'eau et C la concentration. Des précautions particulières sont à prendre avec ces coefficients car dépendant de la méthode expérimentale choisie pour mesurer le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane, l'un ou l'autre des coefficients sera mesuré.

En ce qui concerne le coefficient D_w , on trouve entre autre dans la littérature les corrélations suivantes.

- (Springer, Zawodzinski et Gottesfeld, 1991), repris entre autre par (Bao, Ouyang et Yi, 2006) :

$$D_w = D_\lambda \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{op}} \right) \right] \quad (\text{II.90})$$

Avec

$$\begin{cases} D_\lambda = 10^{-10} (2\lambda - 3.1) & \text{pour } 2 < \lambda \leq 3 \\ D_\lambda = 10^{-10} (-1.277544\lambda + 6.732632) & \text{pour } 3 < \lambda \leq 4 \\ D_\lambda = 10^{-10} (2.563 - 0.33\lambda + 0.0264\lambda^2 - 0.000671\lambda^3) & \text{pour } \lambda > 4 \end{cases} \quad (\text{II.91})$$

(Dans Springer, les coefficients pour $\lambda \leq 4$ ne sont pas communiqués directement. Ils sont ici établis à partir des graphiques donnés dans cette même publication.)

- (Zawodzinski et al., 1991) :

$$\begin{aligned} D_w &= 3.1 \cdot 10^{-7} \lambda (e^{0.28\lambda} - 1) \exp \left(\frac{-2436}{T_{op}} \right) && \text{pour } 0 < \lambda \leq 3 \\ D_w &= 4.17 \cdot 10^{-8} \lambda (161e^\lambda - 1) \exp \left(\frac{-2436}{T_{op}} \right) && \text{pour } 3 < \lambda \leq 17 \end{aligned} \quad (\text{II.92})$$

- (Costamagna, 2001) :

$$D_w = 10^{-10} (5.1 - 0.66\lambda + 5.2\lambda^2 - 3\lambda^3) \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{op}} \right) \right] \quad \text{pour } 0 < \lambda \leq 14 \quad (\text{II.93})$$

$$D_\lambda = 10^{-10} \quad \text{pour } \lambda \leq 2$$

- (Shimpalee et Dutta, 2000) :

$$\begin{aligned} D_\lambda &= 10^{-10} (1 + 2(\lambda - 2)) && \text{pour } 2 < \lambda \leq 3 \\ D_\lambda &= 10^{-10} (3 - 1.67(\lambda - 3)) && \text{pour } 3 < \lambda \leq 4 \\ D_\lambda &= 1.2510^{-10} && \text{pour } \lambda > 4 \end{aligned} \quad (\text{II.94})$$

Pour le coefficient D_{S_w} , les corrélations suivantes existent.

- (Springer, Zawodzinski et Gottesfeld, 1991), repris par (Eaton, 2001) :

Même thermo dépendance que l'équation II.90 et

$$\begin{aligned} D_\lambda &= 10^{-10} (0.775\lambda - 0.95) && \text{pour } 2 < \lambda \leq 6 \\ D_\lambda &= 10^{-10} (0.25625\lambda + 2.1625) && \text{pour } \lambda > 6 \end{aligned} \quad (\text{II.95})$$

Cette corrélation est présentée graphiquement dans l'article de Springer et Eaton donne les valeurs. Noter que Eaton, afin de ne pas avoir de valeurs négatives pour $\lambda < 2$, prolonge l'expression précédente de la manière suivante :

$$\begin{aligned} D_\lambda &= 10^{-10} (0.02642276\lambda) && \text{pour } \lambda \leq 1.23 \\ D_\lambda &= 10^{-10} (0.775\lambda - 0.95) && \text{pour } 1.23 < \lambda \leq 2 \end{aligned} \quad (\text{II.96})$$

- (Motupally, Becker et Weidner, 2000):

Même thermo dépendance que l'équation II.80 et $D_\lambda = 10^{-10} (0.45\lambda - 0.3)$ pour $2 \leq \lambda \leq 14$

$$(II.97)$$

- (Fuller et Newman, 1993) : $D_\lambda = 3.5 \cdot 10^{-6} \frac{\lambda}{14} \exp\left(-\frac{2436}{T_{op}}\right)$ (II.98)

On peut aussi évoquer les mesures suivantes des coefficients D_{S_w} pour des membranes pleinement hydratées :

- (Verbrugge, 1989) : $6 \text{ à } 10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
- (Slade, Hardwick et Dickens, 1983) ainsi que (Zawodzinski et al., 1991) : $10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

La figure 2-13 regroupe sur un même graphique les différents coefficients de diffusion évoqués ci-dessus.

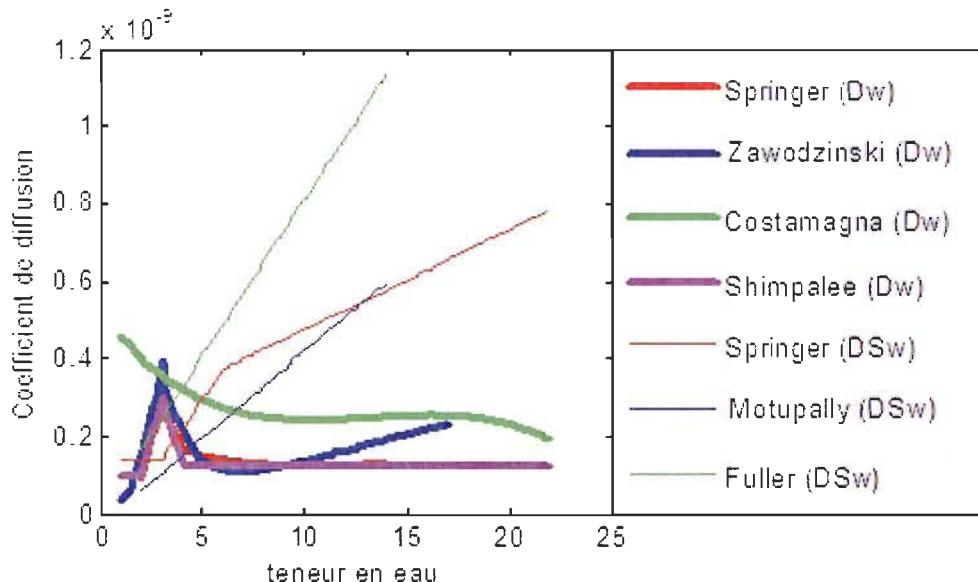


Figure 2-13 : Différentes corrélations pour les coefficients de diffusion de l'eau dans la membrane

Malgré certains écarts, on constate de manière générale de bonnes similitudes entre les diverses corrélations pour les deux types de coefficients (D_w pour les courbes épaisses et D_{S_w} pour les

courbes pleines) : D_w est strictement croissant alors que D_{Sw} croît pour les très faibles teneurs en eau, décroît ensuite pour les faibles teneurs en eau et reste à peu près constant par la suite.

Cette analyse nous permet maintenant de bien choisir la corrélation à utiliser parmi toutes les corrélations de la littérature. Dans l'équation II.75, le coefficient de diffusion est relatif aux concentrations. Springer étant la référence en terme de transport dans la membrane, on se base donc sur les relations II.90 et II.91. Le modèle nécessitant des valeurs pour des teneurs inférieures à 2, nous prolongeons la corrélation fournie en considérant constant le coefficient pour les valeurs inférieures. Ceci permet notamment d'éviter des valeurs nulles en zéro, ce qui pourraient avoir des conséquences néfastes sur les aspects numériques. Au final, les relations II.99 et II.100 sont retenues.

$$D_w = D_\lambda \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{op}} \right) \right] \quad (\text{II.99})$$

Avec

$$\begin{cases} D_\lambda = 10^{-10} (0.9) & \text{pour } 0 \leq \lambda \leq 2 \\ D_\lambda = 10^{-10} (2\lambda - 3.1) & \text{pour } 2 < \lambda \leq 3 \\ D_\lambda = 10^{-10} (-1.277544\lambda + 6.732632) & \text{pour } 3 < \lambda \leq 4 \\ D_\lambda = 10^{-10} (2.563 - 0.33\lambda + 0.0264\lambda^2 - 0.000671\lambda^3) & \text{pour } \lambda > 4 \end{cases} \quad (\text{II.100})$$

2.4.5. Coefficient osmotique

Le coefficient osmotique η_d est le coefficient qui permet de calculer le flux osmotique à partir de la densité de courant i (et F constante de Faraday) selon l'expression II.101.

$$N_w^{osmo} = \eta_d \frac{i}{F} \quad (\text{II.101})$$

Ce coefficient η_d , représente le nombre de molécules d'eau entraînées avec le passage d'un proton de l'anode vers la cathode. Encore une fois, plusieurs corrélations sont trouvées dans la littérature. La relation principalement utilisée est celle de (Springer, Zawodzinski et Gottesfeld, 1991):

$$\eta_d = \frac{2.5}{22} \lambda \quad (\text{II.102})$$

On trouve ensuite (Fuller et Newman, 1993), repris entre autre par (Bao, Ouyang et Yi, 2006) :

$$\eta_d = \left(\frac{1}{(0.35\lambda)^4} + \frac{1}{(1.47\lambda)^4} \right)^{-\frac{1}{4}} \quad (\text{II.103})$$

Il existe aussi l'expression parabolique de (Karnik, Stefanopoulou et Sun, 2007) :

$$\eta_d = 0.0029 \lambda^2 + 0.05 \lambda - 3.410^{-19} \quad (\text{II.104})$$

Quant à lui, (Guvelioglu et Stenger, 2005) utilise :

$$\eta_d = \begin{cases} 0.2 \lambda & \text{pour } \lambda < 5 \\ 1 & \text{pour } 5 \leq \lambda \leq 14 \\ 0.18752 \lambda - 1.625 & \text{pour } \lambda > 14 \end{cases} \quad (\text{II.105})$$

Enfin, notons quelques valeurs mesurées :

- (Zawodzinski et al., 1993) :

$\eta_d = 2.5$ pour une membrane pleinement humidifiée et $\eta_d = 0.9$ pour $\lambda = 11$.

- (Zawodzinski et al., 1995) :

$\eta_d = 1$ pour $\lambda = 1; 5; 7; 11$ et 14

- La Conti (dans (Barbir, 2005)) :

$\eta_d = 2$ à 3 pour $\lambda \in [15; 25]$

Tous ces éléments permettent de tracer la figure 2-14.

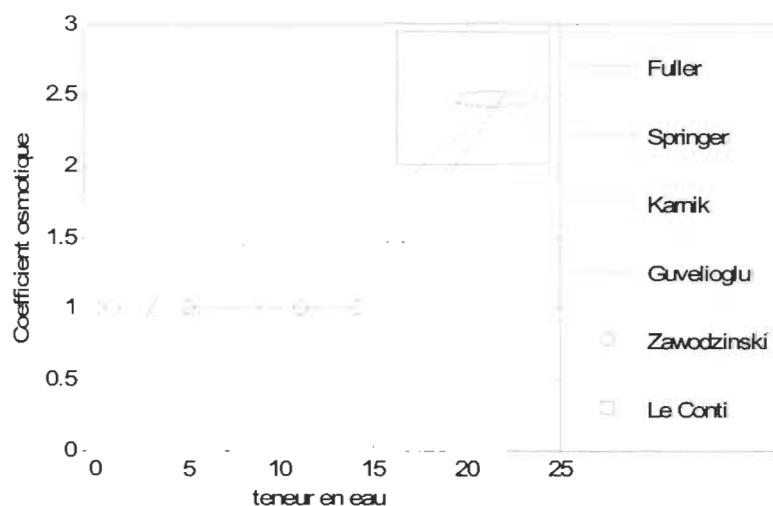


Figure 2-14: Les coefficients osmotiques dans la littérature

Les valeurs se recoupent relativement bien. À partir de ces éléments, la corrélation la mieux adaptée avec les différentes mesures semble être celle de Guvelioglu. Cependant, la relation très largement employée de Springer est aussi bien représentative. Finalement, par mesure de simplification pour les équations à résoudre numériquement, le coefficient défini selon Springer (équation II.102) est retenu car il s'exprime selon une relation de proportionnalité de la teneur en eau.

2.4.6. Numérisation

Tout comme dans le cas de la GDL, on utilise la méthode des différences finies pour mener les calculs. La membrane est découpée en k_{\max} éléments de même volume comme présenté sur la figure 2-15. Les points *an* et *cat* représentés sur la figure 2-15 en vert correspondent respectivement aux conditions limites coté anode et coté cathode. Le pas de distance est :

$$\Delta x = L_m / k_{\max} \quad (\text{II.106})$$

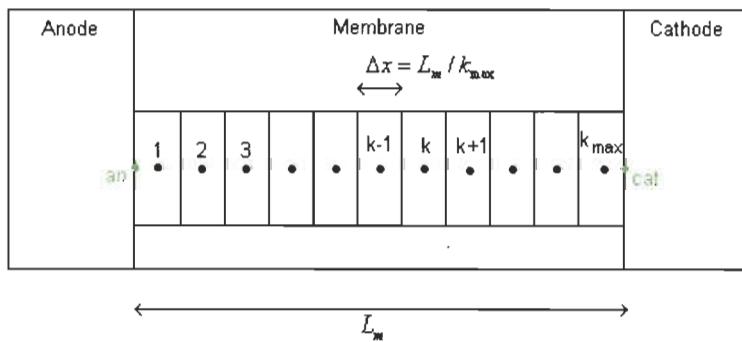


Figure 2-15 : Discrétisation de la membrane

Pour évaluer des dérivées de l'équation II.80 au volume k en utilisant la méthode des différences finies, on peut utiliser des différences arrière (différence entre les grandeurs en k et $k-1$; schéma *downwind*), différences centrées (différence entre les grandeurs en $k+1$ et $k-1$; schéma *centered*) et différences avant (différence entre les grandeurs en $k+1$ et k ; schéma *upwind*).

Il a été démontré que lorsque les phénomènes d'électro-osmose et de convection sont importants par rapport au phénomène de diffusion, on ne peut pas utiliser des différences centrées pour évaluer les dérivées ayant pour coefficient α (transfert par électro-osmose) ou β (transfert par convection). Ainsi, dans le cas présent, on doit plutôt calculer les dérivées suivant le sens des différents flux considérés. Pour le transport convectif, si le transport d'eau se fait de l'anode vers la cathode ($P_{an} > P_{cat}$), la différence est donc réalisée entre les volumes k et $k-1$ alors que, dans le

cas contraire, elle se fait entre k et $k+1$. En ce qui concerne le transport osmotique, il se produit par définition toujours dans le même sens (sens de déplacement des protons) et on réalise donc la différence entre les volumes k et $k-1$.

En ce qui concerne la diffusion, on utilise des différences centrées. La diffusion faisant intervenir une dérivée seconde, on réalise la première dérivée non pas entre $k+1$ et $k-1$ mais entre $k+1/2$ et $k-1/2$, ceci permettant au terme de la deuxième dérivée de retrouver les valeurs aux volumes $k+1$ et $k-1$. Ce genre d'approche avec la considération d'un point situé à l'interface de deux volumes adjacents est aussi utilisé pour les différences aux bords de la membrane.

Finalement, la discréétisation des équations se fait comme suit (discréétisation implicite en ce qui concerne le temps).

- Pour l'instant initial $t = 0$:

Pour k allant de 1 à k_{max} , on a d'après l'équation II.73 :

$$C_{w,k}^0 = \frac{C_{w,cat}^0 - C_{w,an}^0}{L_m} \Delta x \left(k - \frac{1}{2} \right) + C_{w,an}^0 \quad (\text{II.107})$$

- Par la suite, pour chaque instant de simulation $t+1$, les termes de l'équation II.80 s'écrivent :

Pour k allant de 1 à k_{max} ,

$$\frac{\partial C_{w,k}}{\partial t} = \frac{C_{w,k}^{t+1} - C_{w,k}^t}{\Delta t} \quad (\text{II.108})$$

Pour $k = 1$, Premier volume de contrôle (côté anode)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} \right)_1 &= \frac{\left(D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} \right)_{1+1/2} - \left(D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} \right)_{an}}{\Delta x} \\ &= \frac{\left(D_{w,1+1/2} \frac{C_{w,2}^{t+1} - C_{w,1}^{t+1}}{\Delta x} \right) - \left(D_{w,1-1/2} \frac{C_{w,1}^{t+1} - C_{w,an}^{t+1}}{\Delta x / 2} \right)}{\Delta x} \\ &= \frac{\left[D_{w,1+1/2} \left(C_{w,2}^{t+1} - C_{w,1}^{t+1} \right) - 2D_{w,1-1/2} \left(C_{w,1}^{t+1} - C_{w,an}^{t+1} \right) \right]}{\Delta x^2} \end{aligned} \quad (\text{II.109})$$

Noter que le coefficient $D_{w,1\pm1/2}$ qui dépend de la concentration est calculé comme suit :

$$D_{w,1+1/2} = D_w \left(\frac{C_{w,1} + C_{w,2}}{2} \right) \text{ et } D_{w,1/2} = D_w (C_{w,an}) \quad (\text{II.110})$$

$$\alpha \frac{\partial C_w}{\partial x} = \alpha \frac{C_{w,1}^{t+1} - C_{w,an}^{t+1}}{\Delta x / 2} \quad (\text{II.111})$$

$$\beta \frac{\partial C_w}{\partial x} = \begin{cases} \beta \frac{C_{w,1}^{t+1} - C_{w,an}^{t+1}}{\Delta x / 2} & \text{si } P_{an} > P_{cat} \\ \beta \frac{C_{w,2}^{t+1} - C_{w,1}^{t+1}}{\Delta x} & \text{si } P_{an} < P_{cat} \end{cases} \quad (\text{II.112})$$

En rassemblant par terme, si $P_{an} > P_{cat}$, on obtient :

$$\begin{aligned} C_{w,1}^{t+1} \left[1 + 2D_{w,1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + D_{w,1+1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + 2(\alpha + \beta) \frac{\Delta t}{\Delta x} \right] \\ - C_{w,2}^{t+1} D_{w,1+1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} = C_{w,1}^t + C_{w,an}^{t+1} \left[2D_{w,1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + 2(\alpha + \beta) \frac{\Delta t}{\Delta x} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.113})$$

Et si $P_{an} < P_{cat}$, on obtient :

$$\begin{aligned} C_{w,1}^{t+1} \left[1 + 2D_{w,1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + D_{w,1+1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + 2(\alpha - \beta) \frac{\Delta t}{\Delta x} \right] \\ + C_{w,2}^{t+1} \left[\beta \frac{\Delta t}{\Delta x} - D_{w,1+1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \right] = C_{w,1}^t + C_{w,an}^{t+1} \left[2D_{w,1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + 2\alpha \frac{\Delta t}{\Delta x} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.114})$$

Pour k allant de 2 à $k_{max}-1$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} \right)_k &= \frac{\left(D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} \right)_{k+1/2} - \left(D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} \right)_{k-1/2}}{\Delta x} \\ &= \frac{\left(D_{w,k+1/2} \frac{C_{w,k+1}^{t+1} - C_{w,k}^{t+1}}{\Delta x} \right) - \left(D_{w,k-1/2} \frac{C_{w,k}^{t+1} - C_{w,k-1}^{t+1}}{\Delta x} \right)}{\Delta x} \\ &= \frac{\left[D_{w,k+1/2} (C_{w,k+1}^{t+1} - C_{w,k}^{t+1}) - D_{w,k-1/2} (C_{w,k}^{t+1} - C_{w,k-1}^{t+1}) \right]}{\Delta x^2} \end{aligned} \quad (\text{II.115})$$

Noter que le coefficient $D_{w,k\pm 1/2}$ est calculé comme suit :

$$D_{w,k \pm 1/2} = D_w \left(\frac{C_{w,k} + C_{w,k \pm 1}}{2} \right) \quad (\text{II.116})$$

$$\alpha \frac{\partial C_w}{\partial x} = \alpha \frac{C'^{t+1}_{w,k} - C'^{t+1}_{w,k-1}}{\Delta x} \quad (\text{II.117})$$

$$\beta \frac{\partial C_w}{\partial x} = \begin{cases} \beta \frac{C'^{t+1}_{w,k} - C'^{t+1}_{w,k-1}}{\Delta x} & \text{si } P_{an} > P_{cat} \\ \beta \frac{C'^{t+1}_{w,k+1} - C'^{t+1}_{w,k}}{\Delta x} & \text{si } P_{an} < P_{cat} \end{cases} \quad (\text{II.118})$$

En rassemblant par terme, si $P_{an} > P_{cat}$ on obtient :

$$\begin{aligned} & C'^{t+1}_{w,k-1} \left[-\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,k-1/2} - \frac{\Delta t}{\Delta x} (\alpha + \beta) \right] \\ & + C'^{t+1}_{w,k} \left[1 + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (D_{w,k+1/2} + D_{w,k-1/2}) + \frac{\Delta t}{\Delta x} (\alpha + \beta) \right] \\ & + C'^{t+1}_{w,k+1} \left[-\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,k+1/2} \right] = C'_{w,k} \end{aligned} \quad (\text{II.119})$$

Et si $P_{an} < P_{cat}$ on obtient :

$$\begin{aligned} & C'^{t+1}_{w,k-1} \left[-\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,k-1/2} - \frac{\Delta t}{\Delta x} \alpha \right] \\ & + C'^{t+1}_{w,k} \left[1 + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (D_{w,k+1/2} + D_{w,k-1/2}) + \frac{\Delta t}{\Delta x} (\alpha - \beta) \right] \\ & + C'^{t+1}_{w,k+1} \left[-\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,k+1/2} + \frac{\Delta t}{\Delta x} \beta \right] = C'_{w,k} \end{aligned} \quad (\text{II.120})$$

Pour $k = k_{\max}$, dernier volume de contrôle de la membrane

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} \right)_{k_{\max}} &= \frac{\left(D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} \right)_{cat} - \left(D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} \right)_{k_{\max}-1/2}}{\Delta x} \\ &= \frac{\left(D_{w,k_{\max}+1/2} \frac{C'^{t+1}_{w,cat} - C'^{t+1}_{w,k_{\max}}}{\Delta x / 2} \right) - \left(D_{w,k_{\max}-1/2} \frac{C'^{t+1}_{w,k_{\max}} - C'^{t+1}_{w,k_{\max}-1}}{\Delta x} \right)}{\Delta x} \end{aligned} \quad (\text{II.121})$$

Le coefficient $D_{w,k_{\max} \pm 1/2}$ qui dépend de la concentration est calculé comme suit :

$$D_{w,k_{\max}-1/2} = D_w \left(\frac{C_{w,k_{\max}} + C_{w,k_{\max}-1}}{2} \right) \text{ et } D_{w,k_{\max}+1/2} = D_w(C_{w,cat}) \quad (\text{II.122})$$

$$\alpha \frac{\partial C_w}{\partial x} = \alpha \frac{C'_{w,k_{\max}} - C'_{w,k_{\max}-1}}{\Delta x} \quad (\text{II.123})$$

$$\beta \frac{\partial C_w}{\partial x} = \begin{cases} \beta \frac{C'_{w,k_{\max}} - C'_{w,k_{\max}-1}}{\Delta x} & \text{si } P_{an} > P_{cat} \\ \beta \frac{C'_{w,cat} - C'_{w,k_{\max}}}{\Delta x / 2} & \text{si } P_{an} < P_{cat} \end{cases} \quad (\text{II.124})$$

Soit, en rassemblant par terme :

Si $P_{an} > P_{cat}$:

$$\begin{aligned} & C'_{w,k_{\max}} \left[1 + D_{w,k_{\max}-1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + 2D_{w,k_{\max}+1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + (\alpha + \beta) \frac{\Delta t}{\Delta x} \right] \\ & + C'_{w,k_{\max}-1} \left[-D_{w,k_{\max}-1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} - (\alpha + \beta) \frac{\Delta t}{\Delta x} \right] \\ & = C'_{w,k_{\max}} + C'_{w,cat} 2D_{w,k_{\max}+1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \end{aligned} \quad (\text{II.125})$$

Si $P_{an} < P_{cat}$:

$$\begin{aligned} & C'_{w,k_{\max}} \left[1 + D_{w,k_{\max}-1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + 2D_{w,k_{\max}+1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + (\alpha - 2\beta) \frac{\Delta t}{\Delta x} \right] \\ & + C'_{w,k_{\max}-1} \left[-D_{w,k_{\max}-1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} - \alpha \frac{\Delta t}{\Delta x} \right] \\ & = C'_{w,k_{\max}} + C'_{w,cat} \left[2D_{w,k_{\max}+1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} - 2\beta \frac{\Delta t}{\Delta x} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.126})$$

Le système décrit par les relations précédentes s'écrit sous la forme tri diagonale suivante :

$$\begin{bmatrix} b_1 & c_1 & 0 & \dots & \dots \\ a_2 & b_2 & c_2 & 0 & \dots \\ 0 & a_3 & b_3 & c_3 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & a_{k_{\max}} & b_{k_{\max}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C'_{w,1} \\ C'_{w,2} \\ C'_{w,3} \\ \vdots \\ C'_{w,k_{\max}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \vdots \\ r_{k_{\max}} \end{bmatrix} \quad (\text{II.127})$$

où les coefficients a, b, c et r sont définis comme suit :

Si $P_{an} > P_{cat}$:

$$\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \dots \\ a_{k_{\max}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ -\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,2-1/2} - \frac{\Delta t}{\Delta x} (\alpha + \beta) \\ -\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,3-1/2} - \frac{\Delta t}{\Delta x} (\alpha + \beta) \\ \dots \\ -\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,k_{\max}-1/2} - \frac{\Delta t}{\Delta x} (\alpha + \beta) \end{bmatrix} \quad (\text{II.128})$$

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \dots \\ b_{k_{\max}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (D_{w,1+1/2} + 2D_{w,1/2}) + \frac{\Delta t}{\Delta x} 2(\alpha + \beta) \\ 1 + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (D_{w,2+1/2} + D_{w,2-1/2}) + \frac{\Delta t}{\Delta x} (\alpha + \beta) \\ 1 + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (D_{w,3+1/2} + D_{w,3-1/2}) + \frac{\Delta t}{\Delta x} (\alpha + \beta) \\ \dots \\ 1 + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} 2D_{w,k_{\max}+1/2} + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,k_{\max}-1/2} + \frac{\Delta t}{\Delta x} (\alpha + \beta) \end{bmatrix} \quad (\text{II.129})$$

$$\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \dots \\ c_{k_{\max}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,1+1/2} \\ -\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,2+1/2} \\ -\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,3+1/2} \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.130})$$

$$\begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \dots \\ r_{k_{\max}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C'_{w,1} + C'^{t+1}_{w,om} \left[2D_{w,1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + 2(\alpha + \beta) \frac{\Delta t}{\Delta x} \right] \\ C'_{w,2} \\ C'_{w,3} \\ \dots \\ C'_{w,k_{\max}} + C'^{t+1}_{w,cat} 2D_{w,k_{\max}+1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \end{bmatrix} \quad (\text{II.131})$$

Et on obtient ceci si $P_{an} < P_{cat}$:

$$\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \dots \\ a_{k_{\max}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ -\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,2-1/2} - \frac{\Delta t}{\Delta x} \alpha \\ -\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,3-1/2} - \frac{\Delta t}{\Delta x} \alpha \\ \dots \\ -\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,k_{\max}-1/2} - \frac{\Delta t}{\Delta x} \alpha \end{bmatrix} \quad (\text{II.132})$$

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \dots \\ b_{k_{\max}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (2D_{w,1/2} + D_{w,1+1/2}) + \frac{\Delta t}{\Delta x} (2\alpha - \beta) \\ 1 + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (D_{w,2+1/2} + D_{w,2-1/2}) + \frac{\Delta t}{\Delta x} (\alpha - \beta) \\ 1 + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (D_{w,3+1/2} + D_{w,3-1/2}) + \frac{\Delta t}{\Delta x} (\alpha - \beta) \\ \dots \\ 1 + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (2D_{w,k_{\max}+1/2} + D_{w,k_{\max}-1/2}) + \frac{\Delta t}{\Delta x} (\alpha - 2\beta) \end{bmatrix} \quad (\text{II.133})$$

$$\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \dots \\ c_{k_{\max}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,1+1/2} + \frac{\Delta t}{\Delta x} \beta \\ -\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,2+1/2} + \frac{\Delta t}{\Delta x} \beta \\ -\frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{w,3+1/2} + \frac{\Delta t}{\Delta x} \beta \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.134})$$

$$\begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \dots \\ r_{k_{\max}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C'_{w,1} + C'^{t+1}_{w,an} \left[2D_{w,1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + 2\alpha \frac{\Delta t}{\Delta x} \right] \\ C'_{w,2} \\ C'_{w,3} \\ \dots \\ C'_{w,k_{\max}} + C'^{t+1}_{w,cat} \left[2D_{w,k_{\max}+1/2} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} - 2\beta \frac{\Delta t}{\Delta x} \right] \end{bmatrix} \quad (\text{II.135})$$

De nouveau, le système matriciel est résolu en utilisant la méthode de décomposition LU.

2.5. Modèle électrochimique

2.5.1. Potentiel de la cellule

Ce chapitre portant sur le modèle électrochimique de la pile est le développement théorique des premiers éléments présentés dans la section 1.2.2.

La réaction globale dans une pile PEM est :



Dans l'équation II.136, on précise la phase des réactifs et du produit (*g* pour gazeux et *l* pour liquide). Sur la base de l'analyse conduite dans la section 2.1.2, on fait l'hypothèse que l'eau est produite sous forme liquide. Cette hypothèse est importante dans la suite du calcul. Pour une telle réaction, le potentiel de la cellule V_{cell} est donné par le potentiel thermodynamique E_{th} auquel on retranche les pertes d'activation η_{act} et les pertes ohmiques η_{ohm} :

$$V_{cell} = E_{th} - \eta_{act} - \eta_{ohm} \quad (\text{II.137})$$

Par rapport aux pertes discutées dans la section 1.2.2, on remarque que certaines d'entre elles n'apparaissent pas dans l'équation II.137. Les pertes dues au peroxyde d'hydrogène sont ici intégrées dans le terme d'activation par l'intermédiaire des constantes expérimentales qui seront nécessaires pour l'expression des pertes d'activation. Ensuite, les pertes de concentrations n'ont pas à être ajoutées ici. En effet, grâce au modèle de transport de masse développé précédemment, on va utiliser, non pas les pressions partielles en entrées pour le calcul des différents termes de l'équation II.137, mais directement les pressions partielles des réactifs au niveau des interfaces réactionnelles (les différences entre ces deux types de pression constituent les pertes de concentration). Enfin, on néglige ici les pertes de courants internes qui n'ont d'importance que pour des courants proches de zéro. Effectivement, dans le cadre de notre problématique de contrôle, on ne s'intéresse seulement à des situations où une demande en énergie est présente, cas où le courant est différent de zéro.

Les différentes sections ci-dessous décrivent les trois termes de l'équation II.137.

2.5.2. Potentiel de Nernst

Cette section est construite principalement sur la base de (Barbir, 2005). Pour plus de détails, se reporter à ce dernier.

La thermodynamique nous apprend que le travail théorique W_{th} (en J mol^{-1}) récupérable de la réaction II.136 est donnée par :

$$W_{th} = -\Delta G \quad (\text{II.138})$$

où ΔG est la différence entre les enthalpies libres de formation G_f du produit et des réactifs de la réaction II.136 :

$$\Delta G = (G_f)_{H_2O} - (G_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(G_f)_O, \quad (\text{II.139})$$

Le signe moins dans l'équation II.138 est présent car la différence d'enthalpie libre est négative puisque la réaction produit du travail. D'autre part, le travail électrique W_{el} (en J mol^{-1}) d'une pile est simplement donné par :

$$W_{el} = qE \quad (\text{II.140})$$

avec q le nombre de charges mises en mouvement (C.mol^{-1}) et E le potentiel (en Volts) aux bornes de la cellule. En utilisant la constante de Faraday ($F=96485$ Coulombs / mole d'électrons), on obtient pour une mole de réactif :

$$W_{el} = 2FE \quad (\text{II.141})$$

où le 2 provient du fait que la réaction II.136 libère 2 électrons par mole d'hydrogène qui réagit. Le travail théorique de la réaction étant sous forme de travail électrique, on peut écrire l'égalité suivante :

$$W_{el} = -\Delta G = 2FE \quad (\text{II.142})$$

Le potentiel théorique de la pile est donc donné par :

$$E_{th} = \frac{-\Delta G}{2F} \quad (\text{II.143})$$

Évidemment, l'enthalpie libre de la réaction dépend des conditions en pression et en température du produit et des réactifs. En ce qui concerne la dépendance à la température seule, on écrit :

$$\Delta G = \Delta H - T_{op}\Delta S \quad (\text{II.144})$$

où T_{op} est la température de la pile isotherme (d'après les hypothèses de la section 2.1.4 on considère une température uniforme dans la pile). L'enthalpie de la réaction ΔH ainsi que l'entropie de réaction ΔS sont aussi dépendant de la température, mais l'analyse des tables thermodynamiques pour la réaction II.136 montrent clairement que ces deux grandeurs varient très peu pour des températures allant de 25 à 100°C (moins de 1% pour l'enthalpie et environ 4% pour l'entropie). Aussi, nous considérons par la suite l'enthalpie et l'entropie de réaction constante et égales respectivement à ΔH_0 et ΔS_0 prises à $T_0 = 25^\circ\text{C}$. On a alors la dépendance suivante à la température d'opération de la pile T_{op} :

$$E = -\left(\frac{\Delta H_0 - T_0\Delta S_0}{2F}\right) + (T_{op} - T_0)\left(\frac{\Delta S_0}{2F}\right) = E_0 + (T_{op} - T_0)\left(\frac{\Delta S_0}{2F}\right) \quad (\text{II.145})$$

où E_0 est le potentiel du couple d'oxydo-réduction pour la réaction considérée aux conditions standards, i.e. $P_0 = 1 \text{ atm}$ pour les gaz et $T_0 = 25^\circ\text{C}$. Ce potentiel, d'après les tables thermodynamiques, est de 1.229 V pour la réaction II.136 (avec production d'eau liquide).

Similairement à la température, la thermodynamique permet d'établir l'effet des pressions partielles des réactifs et des produits sur le voltage pour une réaction d'oxydoréduction. La loi de Nernst présente ces effets :

$$E = E_0 + \frac{RT_0}{2F} \ln(P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}) \quad (\text{II.146})$$

Les pressions des réactifs P_{H_2} et P_{O_2} sont en atmosphère dans l'équation II.146. Effectivement, c'est en réalité l'activité des produits et des réactifs, donc les rapports des pressions partielles sur la pression standard $P_0 = 1 \text{ atm}$ pour les gaz, qui sont utilisés dans le logarithme. Il est aussi à noter que l'activité d'un liquide pur est de 1. Ainsi, l'activité du produit qui est l'eau liquide (selon l'hypothèse expliquée au paragraphe 2.1.2) n'apparaît pas dans l'expression II.146. Si on avait considéré la production d'eau sous forme vapeur, on aurait rajouté dans le logarithme la pression de la vapeur d'eau.

Finalement, on obtient le potentiel thermodynamique théorique suivant :

$$E_{th} = E_0 + \left(\frac{\Delta S_0}{2F} \right) (T_{op} - T_0) + \frac{RT_{op}}{2F} \ln(P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}) \quad (\text{II.147})$$

En remplaçant les différentes constantes et les valeurs thermodynamiques présentes dans les tables correspondant à la réaction II.136, on obtient :

$$E_{th} = 1.229 - 0.8395 \times 10^{-3} (T_{op} - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5} T_{op} \ln\left(P_{H_2}^{\text{int}} \sqrt{P_{O_2}^{\text{int}}}\right) \quad (\text{II.148})$$

avec $P_{H_2}^{\text{int}}$ et $P_{O_2}^{\text{int}}$ les pressions partielles des réactifs au niveau des interfaces réactionnelles en atmosphère et la température d'opération T_{op} en kelvin.

Avec cette expression, on calcule par exemple le potentiel pour une pile opérant à 60°C et dont les pressions d'hydrogène et d'oxygène sont respectivement à l'interface réactionnelle de 1 atm et de 0.21 atm (oxygène dans l'air) :

$$\begin{aligned} E_{th} &= 1.229 - 0.8395 \times 10^{-3} (333.15 - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5} 333.15 \ln\left(1 \sqrt{0.21}\right) \\ &= 1.229 - 0.029 - 0.011 = 1.189 V \end{aligned} \quad (\text{II.149})$$

2.5.3. Pertes d'activations

Dans cette section, on présente les principales notions liées aux pertes d'activation ainsi que l'expression utilisée dans le modèle. La description reste très simplifiée. Effectivement, cette maîtrise portant sur le transport de masse, on ne veut pas tomber dans la complexité de l'électrochimie. Pour plus de détails sur ce terme d'activation, se reporter à (Barbir, 2005).

Considérons la réaction de réduction de l'oxygène à l'interface réactionnelle cathodique :



Dans le cas d'un circuit ouvert, courant nul, cette réaction atteint un équilibre entre la réaction *forward* (de l'oxygène vers l'eau) et la réaction *backward* (de l'eau vers l'oxygène) comme le montre la flèche à double sens dans l'équation II.150. Ainsi, des électrons sont continuellement produits et consommés au niveau de l'interface réactionnelle. On comprend alors la définition théorique du courant d'échange i_0 , représentant ce nombre d'électrons échangés par seconde, et qui traduit la constante du taux de réaction de la réaction partielle d'oxydoréduction.

Quand un courant est demandé, il est alors nécessaire de franchir une barrière d'énergie (dues notamment aux phénomènes d'interfaces à franchir pour les différents constituants de la réaction au niveau des points triples). Comme vu dans la section précédente, cette énergie peut se rapporter à une tension. On appelle alors cette dernière, surtension d'activation ou perte d'activation. De plus, plus le courant d'échange est important (la réaction à l'équilibre se produit souvent), plus le courant sera important pour une énergie apportée donnée. Ainsi, on écrit le courant i selon :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{barrière}}}{RT_{op}}\right) = i_0 \exp\left(\frac{\alpha F \eta_{act}}{RT_{op}}\right) \quad (\text{II.151})$$

avec α une constante appelée coefficient de transfert qui est en général déterminée expérimentalement. Cette équation constitue la relation de Butler-Volmer qui peut être établie en détaillant la cinétique de la réaction de réduction. Cette relation établit que pour un courant donné i , une énergie fournie sous forme de surtension sera nécessaire pour que la réaction se réalise effectivement. Ainsi, par rapport au potentiel théorique de la cellule, une partie de ce potentiel sera utilisé pour franchir cette barrière énergétique. Ce potentiel s'exprime donc sous la forme suivante :

$$\eta_{act} = \frac{RT_{op}}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (\text{II.152})$$

Le même phénomène se produit coté anode pour l'oxydation de l'hydrogène. Cependant, la cinétique d'oxydation de l'hydrogène sur le platine est très rapide et possède un courant d'échange élevé de l'ordre de 540 A/m^2 . La surtension d'activation anodique est donc faible même pour des densités de courant importantes. Coté cathode, la réduction de l'oxygène s'effectue plus difficilement avec un courant d'échange de l'ordre de 10^{-2} A/m^2 et aura pour

conséquence d'entraîner une chute de potentiel importante pour l'activation de la réaction cathodique. Ainsi, on a l'habitude de négliger les pertes d'activation coté anode devant le pertes à la cathode.

Pour déterminer les pertes d'activation il reste aussi à établir le courant d'échange coté cathode. Ce dernier dépend en particulier de la pression d'oxygène ainsi que de la température et il est parfois approximé sous la forme suivante :

$$i_0 = \alpha C_{O_2}^{\text{int}} \exp\left(\frac{-E}{RT_{op}}\right) \quad (\text{II.153})$$

où $C_{O_2}^{\text{int}}$ est la concentration en oxygène à l'interface réactionnelle, α est une constante traduisant entre autre le taux de catalyseur dans l'interface réactionnelle et E une autre constante correspondant à une énergie. Ici, on retrouve le parallélisme entre le courant d'échange et la constante de réaction. Au final, en combinant les équations II.152 et II.153, on écrit la perte d'activation sous la forme suivante :

$$\eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 T_{op} + \xi_3 T_{op} \ln(C_{O_2}^{\text{int}}) + \xi_4 T_{op} \ln(I) \quad (\text{II.154})$$

où $C_{O_2}^{\text{int}}$ est donnée en mol/cm³. Cette forme est choisie car les quatre coefficients ξ_i ont déjà été déterminés de manière expérimentale pour plusieurs piles dont la pile que nous utilisons au centre d'essais (la EPAC 500 de l'ancienne compagnie H-Power) comme présenté au tableau 2.1.

Tableau 2-1 : Valeurs des paramètres d'activation pour diverses piles

	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4
Ballard Mark IV	0,9514	-3,12X10 ⁻³	-7,4X10 ⁻⁵	1,87X10 ⁻⁴
Ballard Mark V	0,944	-3,54X10 ⁻³	-7,80X10 ⁻⁵	1,96X10 ⁻⁴
Ballard Mark V (autre série expérimentale)	0,842	-3,58X10 ⁻³	-7,80X10 ⁻⁵	1,88X10 ⁻⁴
H-Power EPAC-500	1,186	-8,068x10 ⁻³	-3,45x10 ⁻⁴	1,53x10 ⁻⁴

2.5.4. Pertes ohmiques

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance électronique (résistance au mouvement des électrons) et protonique (résistance au mouvement des protons) :

$$\eta_{ohm}^{tot} = \eta_{ohm}^{protons} + \eta_{ohm}^{électrons} \quad (\text{II.155})$$

Les pertes électroniques incluent ici les résistances de contact entre les différents éléments conducteurs de la pile. En règle général, il est établi que la résistance protonique est le terme fortement dominant dans l'équation II.155. Ainsi, dans le présent modèle, on néglige les résistances électroniques et la résistance totale interne se réduit à la résistance de la membrane au passage des protons. Au final, on écrit la surtension ohmique à l'aide de la loi d'Ohm :

$$\eta_{ohm} = R_m I \quad (\text{II.156})$$

Avec R_m la résistance interne de la membrane tel que :

$$R_m = \int_0^{L_m} \frac{dx}{A_m \sigma_{T_{op}}(x)} \quad (\text{II.157})$$

où $\sigma_{T_{op}}$ est la conductivité de la membrane à la température d'opération (S.m^{-1}), A_m est l'aire de la membrane (m^2) et L_m est l'épaisseur de la membrane. Dans le modèle, l'intégrale est remplacée par une sommation sur les volumes de contrôle dans le sens de l'épaisseur de la membrane.

La conductivité protonique de la membrane est fonction de la température et de la teneur en eau de la membrane. Dans la littérature, on trouve les résultats suivants :

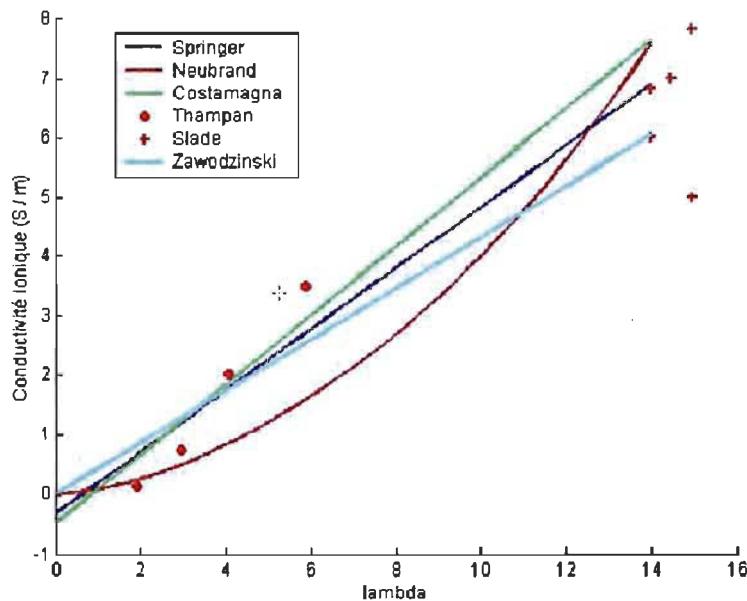


Figure 2-16 : Dépendance de la conductivité en fonction de la teneur en eau (membrane en contact avec de la vapeur d'eau saturée) (Ramousse, 2005)

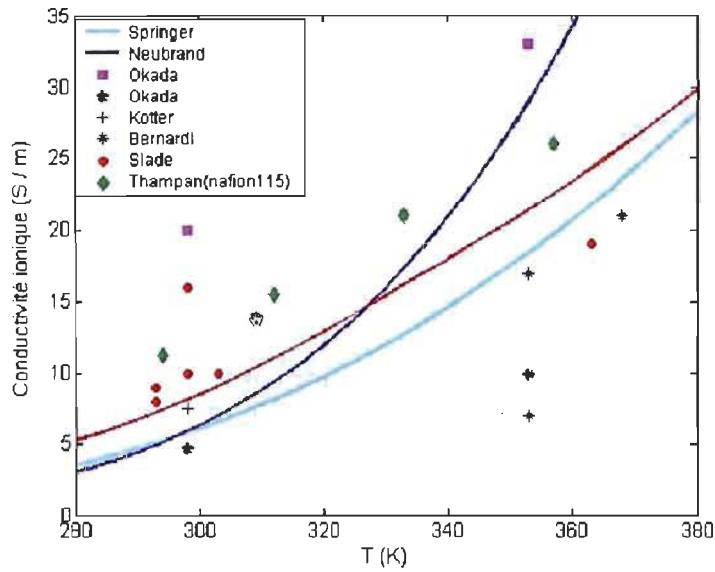


Figure 2-17 : Dépendance de la conductivité en fonction de la température (membrane en contacte avec de l'eau liquide) (Ramousse, 2005)

Ainsi, il est communément établit la dépendance suivante :

$$\sigma_{T_{op}} = \exp\left(1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)(0.514 \lambda - 0.326) \quad (\text{II.158})$$

Le calcul des pertes ohmiques dans le modèle utilise donc cette corrélation.

2.6. Assemblage numérique des différents modules

Chacun des sous modèles décrits précédemment est codé en langage C. Les couplages numériques, dus aux conditions limites, s'effectuent ensuite dans un environnement Matlab-Simulink selon la schématisation de la figure 2-18.

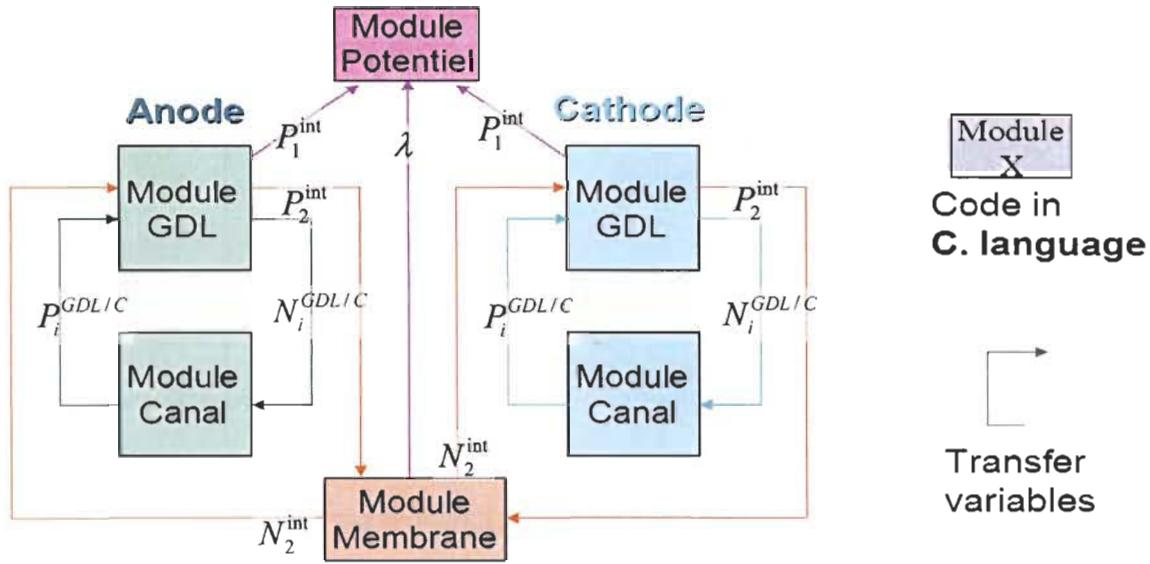


Figure 2-18 : Schématisation des couplages entre sous modèles dans Simulink

La figure 2-19 présente une vue du programme Simulink réel.

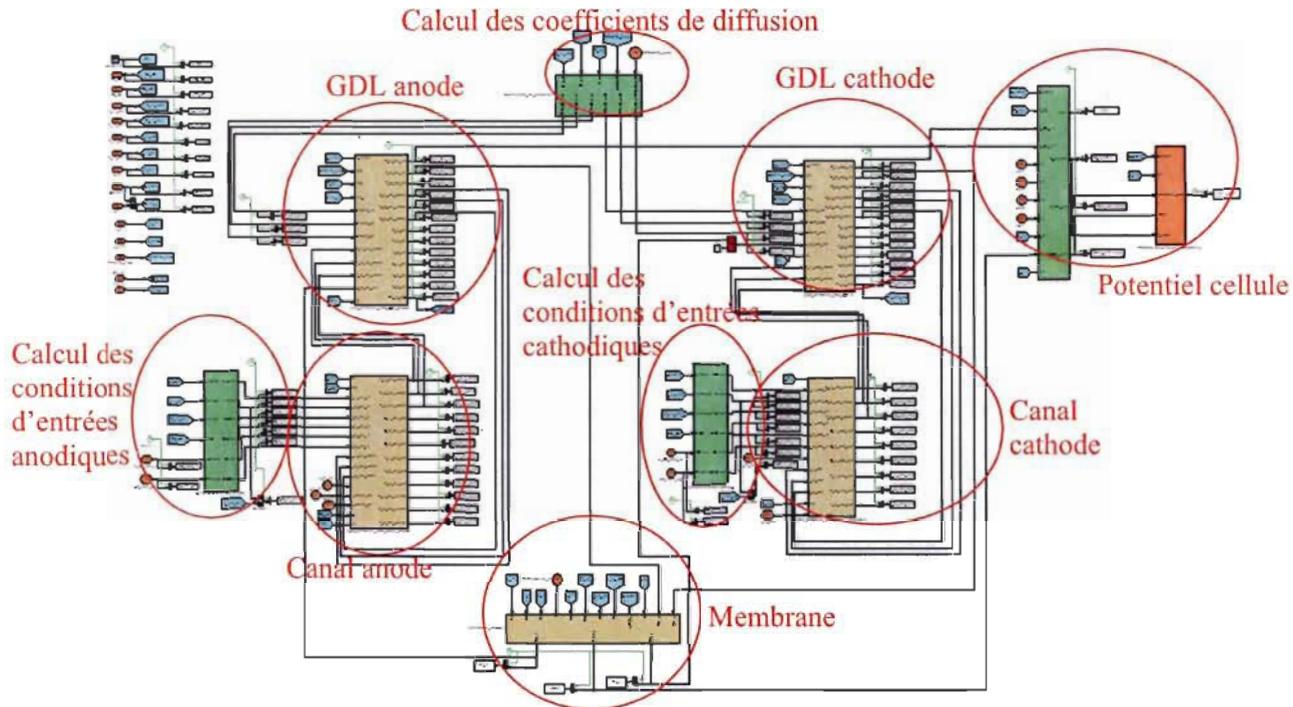
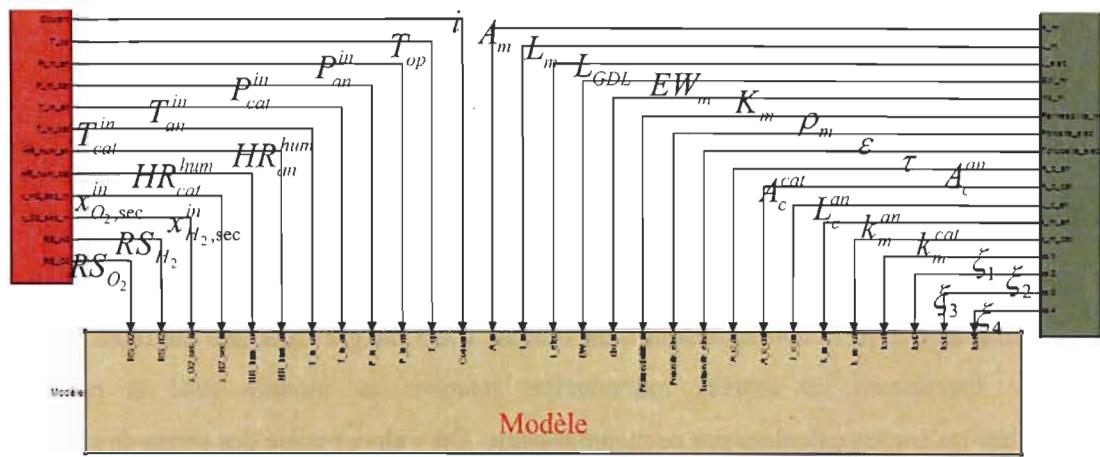


Figure 2-19 : Vue du programme sous Simulink

Cet ensemble est lui-même intégré dans un bloc Simulink comme présenté à la figure 2-20. Sur la figure apparaît aussi le bloc des paramètres d'opération ainsi que le bloc des paramètres géométriques et des constantes physiques.

Paramètres d'opération

Paramètres géométriques et constantes physiques



3. Validation du modèle

3.1. Vérifications numériques

3.1.1. Vérification en régime permanent

Chacun des modules décrits dans le chapitre 2 ont été vérifiés numériquement séparément. Chaque programme en C correspondant à un module a été intégré dans une interface Simulink spécifique fournissant les entrées individuelles relatives au module testé et permettant d'enregistrer les sorties calculées par ce même module. On a alors réalisé des séries de simulation avec des conditions d'opération constantes. Les grandeurs de sortie (pressions partielles, flux, ou encore teneur en eau) ont été analysées par rapport au régime permanent étudié. On a alors pu constater une bonne cohérence des résultats établis par chacun des modules séparément par rapport à des tendances attendues et des calculs d'ordre de grandeur.

En plus de ces tests de vérification, le module GDL a été validé en régime permanent à l'aide d'expressions analytiques. Effectivement, dans notre modèle de la GDL, l'équation de diffusion (équation II.34) a été utilisée mais une autre possibilité aurait été d'utiliser les équations dites de Stefan-Maxwell (équation III.1) :

$$\frac{\partial P_i}{\partial x} = \sum_{k=1}^3 \frac{1}{C_{tot} D_{ik}^{eff}} (P_i N_k - P_k N_i) \quad (\text{III.1})$$

Ces équations décrivent le comportement diffusif des différentes espèces au sein d'un mélange gazeux et ainsi, elles permettent de connaître les profils de pressions partielles en régime permanent pour chaque espèce considérée. D'un point de vue analytique, (Ramousse, 2005) établit les équations analytiques correspondantes dans l'épaisseur de la GDL. Ainsi, utilisant ces équations, on a pu comparer les résultats obtenus par notre modèle avec les résultats d'expressions analytiques des équations de Stefan Maxwell en régime permanent. On a pu constater une forte adéquation entre les résultats analytiques et les résultats du programme. L'écart maximum relatif en terme de pression partielle d'oxygène est par exemple de 2.6%.

Les différents modules ont donc ainsi été vérifiés numériquement en régime permanent. On a alors procédé à des tests similaires, toujours en régime permanent, sur le modèle complet de la pile à combustible (modèle composé de tous les sous modèles). On présente ci-dessous un exemple des tests réalisés sur ce modèle complet.

Le tableau 3-1 présente les paramètres géométriques et physiques utilisés dans le cadre des simulations. Le tableau 3-2 présente quant à lui les paramètres de fonctionnement utilisés pour le calcul du régime permanent.

Tableau 3-1: Paramètres géométriques et physiques utilisés pour les simulations

Parameter	Symbol	Units	Value
Membrane active area	A_m	m^2	78×10^{-4}
Membrane thickness	L_m	m	37×10^{-5}
GDL thickness	L_{GDL}	m	280×10^{-5}
GDL porosity	ε	-	0.5
Anode channels cross section area	$A_{ch, an}$	m^2	1.4×10^{-5}
Cathode channels cross section area	$A_{ch, cat}$	m^2	1.344×10^{-5}
Anode channels length	$L_{ch, an}$	m	1.158
Molecular weight of dry membrane	EW	$kg \cdot mol^{-1}_{\text{air}}$	0.9
Density of dry membrane	ρ_m	$kg \cdot m^{-3}$	2800
Membrane permeability	K	m^2	1.58×10^{-13}
Water viscosity	μ	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$	4.71×10^{-4}
Mass transfer coefficient between GDL and gas channel in the cathode	$h_{m, cat}$	$m \cdot s^{-1}$	0.09
Mass transfer coefficient between GDL and gas channel in the anode	$h_{m, an}$	$m \cdot s^{-1}$	1.2

Tableau 3-2 : Paramètres d'opération pour la simulation en régime permanent

Parameter	Symbol	Units	Value
Anode inlet gas pressure	P_{an}^{in}	kPa	100
Cathode inlet gas pressure	P_{cat}^{in}	kPa	100
Anode inlet relative humidity	RH_{an}^{in}	-	0.1
Cathode inlet relative humidity	RH_{cat}^{in}	-	0.3
Hydrogen stoichiometric ratio	SR_{H_2}	-	1
Oxygen stoichiometric ratio	SR_{O_2}	-	3
Hydrogen inlet molar fraction	$y_{H_2}^{in}$	-	1
Oxygen inlet molar fraction	$y_{O_2}^{in}$	-	0.21
Operational cell temperature	T_{op}	K	333.15
Current density	i	$A \cdot cm^{-2}$	0,5

Le modèle complet permet alors d'obtenir les résultats de la figure 3-1 pour le cas de la simulation décrite par les tableaux 3-1 et 3-2. Les pressions P sont données en atmosphère, les débits molaires Q en $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, les flux molaires N en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ et les voltages en V .

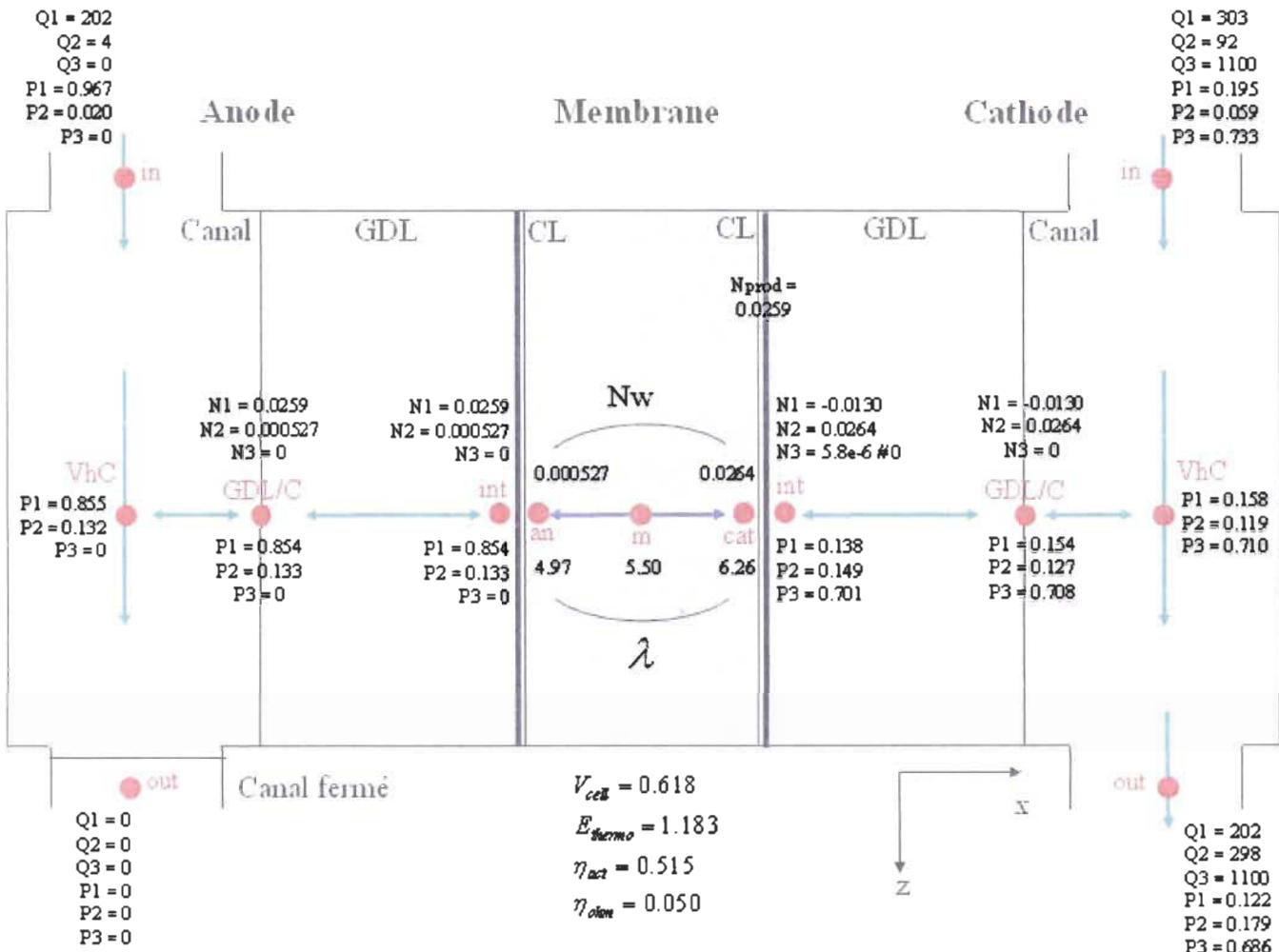


Figure 3-1: Résultat de la simulation en régime permanent

On constate les tendances attendues. Par exemple, la pression d'oxygène ($i=1$ côté cathode) diminue dans le canal et dans l'épaisseur de la GDL en s'approchant de la membrane alors que la pression de vapeur d'eau à la cathode ($i=2$) suit les tendances inverses. On observe aussi comme prévu une accumulation de l'eau vapeur à l'anode due au canal bouché. De plus, des bilans de masse réalisés à partir des différents flux permettent aussi de mettre en évidence la cohérence des calculs. Par exemple, on constate bien que le débit de sortie d'oxygène vaut $2/3$ du débit d'entrée comme escompté avec un rapport stoechiométrique de 3. Ensuite, un bilan sur l'eau vapeur dans le canal montre que la différence du débit entre entrée et sortie est bien égal au flux provenant de la GDL. On constate aussi les bons rapports de flux entre l'oxygène, l'hydrogène et la production

d'eau comme donné par l'équation chimique globale de la pile (équation I.3). Toujours en terme de bilan de masse, on constate bien pour la membrane que le flux côté cathode est égal au flux côté anode plus la production. Les ordres de grandeurs paraissent aussi respectés. En particulier les voltages ont des valeurs cohérentes. La perte ohmique semble faible, mais il est à rappeler que la membrane considérée pour cette simulation est particulièrement mince. Finalement, au vu de ces éléments, les résultats du modèle en régime permanent sont cohérents.

3.1.2. Vérification en régime dynamique

Comme dans le cas des tests en régime permanent, les différents modules ont été testés individuellement dans des cas dynamiques afin de vérifier leur bon comportement. Ensuite des tests dynamiques ont été menés pour le modèle complet. On présente dans cette section une simulation concernant des changements de la densité de courant en créneaux pour le modèle complet. Les paramètres géométriques et physiques de la simulation sont toujours ceux fournis par le tableau 3-1 précédent. Les paramètres d'opération reprennent aussi ceux du tableau 3-2, mais la densité de courant évolue dans le temps. La figure 3-2 présente les créneaux de courant ainsi que les résultats dynamiques correspondants pour les principales grandeurs physiques calculées.

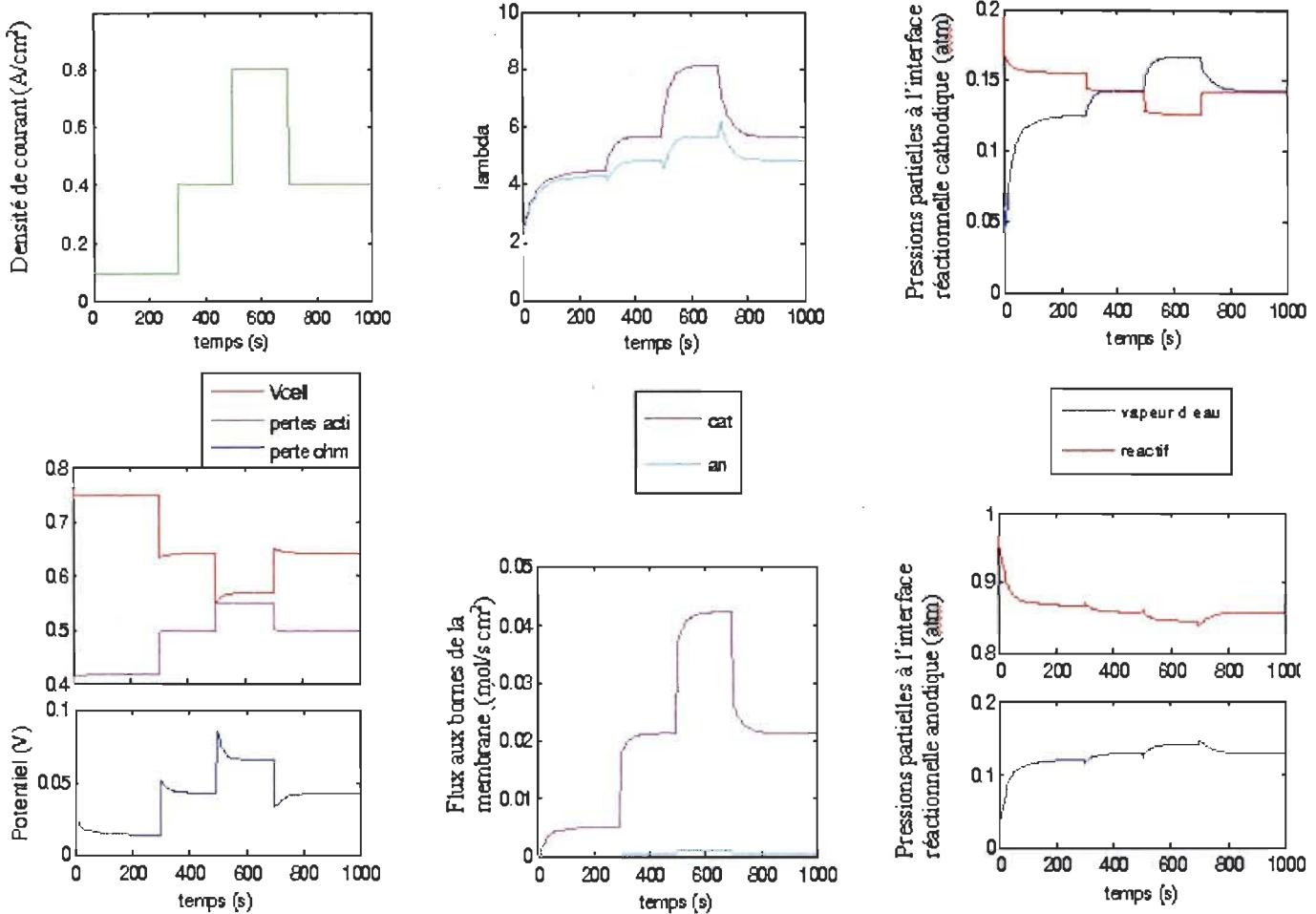


Figure 3-2: Simulation pour des variations de la densité de courant

Les résultats précédents permettent à nouveau d'observer les tendances attendues. Entre autre, augmenter le courant résulte en une amélioration de l'humidification de la membrane (par l'augmentation de la production d'eau), en une augmentation de la quantité de vapeur d'eau à la cathode et en une diminution de la pression partielle d'oxygène à l'interface réactionnelle. De plus, l'augmentation du courant diminue le voltage comme prévu. On constate des dépassements au niveau de la variation du voltage qui sont dus à la dynamique de l'hydratation (ou la déshydratation) de la membrane. Des dépassements existent aussi avec la teneur en eau dans la membrane coté anode. Ces derniers sont dus à la dynamique de la diffusion dans la membrane qui ne contrebalance pas instantanément le flux électro-osmotique qui tend à retirer l'eau du côté anode et qui s'établi, lui, instantanément. Ces variations de la teneur en eau proche de l'anode se répercutent aussi sur la pression partielle de la vapeur d'eau à l'interface réactionnelle anodique et ainsi expliquent les dépassements de cette dernière pression. On peut aussi noter que ces dépassements se répercutent sur la pression partielle d'hydrogène. En effet, la pression totale à

l'anode est constante. Ainsi, la variation de la pression de vapeur d'eau influence la pression d'hydrogène. Finalement, au travers de ces quelques observations, on comprend que les résultats du modèle en dynamique sont aussi cohérents.

3.1.3. Conclusion sur la vérification numérique

Les deux dernières sections ont permis de mettre en évidence la cohérence des résultats du modèle, aussi bien en régime permanent que transitoire. Ces éléments, bien que ne pouvant pas servir de validation absolue du modèle, permettent quand même de tirer certaines conclusions.

Effectivement au travers de ces résultats, on confirme tout d'abord la validité de l'approche utilisée en terme de modélisation. Les équations et hypothèses utilisées semblent être adaptées à la problématique posée.

De plus, par ces vérifications numériques, on s'assure qu'il n'y a pas d'erreur fondamentale au sein du modèle numérique. Le codage numérique (les lignes écrites en langage C) ainsi que le programme sous Simulink, ne comportent donc pas d'erreur majeure.

3.2. Validation expérimentale du transport des gaz

Dans cette section, on ne présente pas en détail le banc d'essai, les tests réalisés ainsi que tous les résultats expérimentaux obtenus. Effectivement, ce travail de maîtrise n'est pas un travail expérimental. La partie expérimentale n'est, dans le cadre de ce travail, qu'un outil de validation du modèle. Aussi, on cherche ici principalement à aboutir aux conclusions en terme de validation (ou non) du modèle et non à détailler les aspects expérimentaux.

3.2.1. Méthodologie

L'objectif de cette section 3.2 est de valider expérimentalement la modélisation du transport des gaz dans l'électrode (modules canal + GDL). Ainsi, d'un point de vue modèle, on considère l'ensemble constitué des modules *canal* et *GDL* à la cathode et du module *potentiel cellule*. Ce dernier est ici nécessaire car il permet la comparaison des voltages expérimentaux avec la simulation. En effet, le banc d'essai de l'IRH (en 2008) ne permet pas d'obtenir des mesures internes à la pile portant sur les gaz. Aussi, on ne peut mener la comparaison que par l'intermédiaire du voltage (seule grandeur mesurable qui nous donne des informations internes à la pile).

La pile utilisée pour la validation comporte 65 cellules. Elle est intégrée dans un banc d'essai schématisé à la figure 3-3. (En plus des notations habituelles, V_{comp} et P_{comp} désignent sur ce

schéma la tension et la puissance aux bornes du compresseur, d le débit en slpm et atm pour les conditions atmosphériques).

$$T_{H2_{in}} = T_{atm}, HR_{H2_{in}} = 0, X_{H2_{in}} = 1$$

$$P_{H2_{in}}, d_{H2_{in}} (RS_{H2_{in}} = 1)$$

paramètres contrôlables et mesurables
 paramètres mesurables

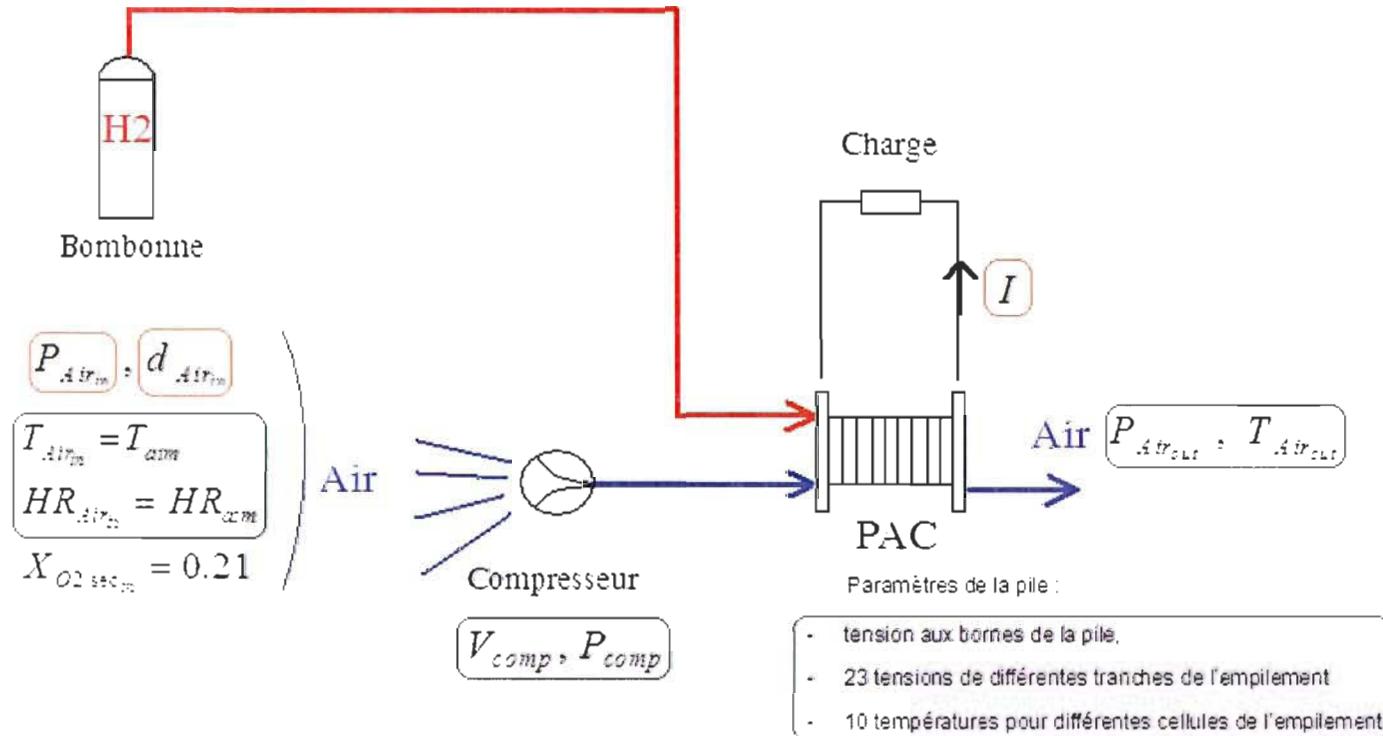


Figure 3-3: Schématisation du banc d'essai

Pour mener la validation, on réalise deux essais expérimentaux : un créneau du rapport stoechiométrique d'oxygène (équivalent à un créneau de débit d'air) de 1.5 à 4 et un créneau de la pression d'air côté cathode de 1.15 à 1.35 atm. Cette faible augmentation de pression est due aux limitations du compresseur utilisé dans le banc d'essai. Tout les autres paramètres d'entrées sont gardés constants. On simule ensuite ces tests expérimentaux à l'aide du modèle constitué des trois modules précités puis on compare les résultats. Pour les entrées de la simulation, on utilise les relevés expérimentaux correspondants. En particulier, l'augmentation du débit dans la simulation correspond au débit réel en entrée de la pile mesuré (et non au créneau théorique imposé).

En ce qui concerne la pression d'hydrogène à fournir pour le potentiel cellule, on utilise la pression d'hydrogène en entrée de la pile. Effectivement, d'un point de vue expérimental, l'hydrogène est pur à 99.999% et le canal anodique est en mode fermé. Ainsi, du coté anodique, il n'y a pas de gradient diffusif; l'hydrogène s'écoule de la même manière que de l'eau dans un

tube. De plus, d'après la section 2.1.4, on peut négliger les gradients de pression totale dans l'électrode. La pression d'hydrogène est donc approximativement homogène à l'anode pour cette configuration. (ces remarques sont d'ailleurs cohérentes avec les résultats présentés dans la section 3.1.1).

Le flux d'eau à l'interface membrane GDL dans le modèle (entrée de ce modèle constitué de trois modules) est pris égal à la production d'eau. Effectivement, de par la configuration canal fermé coté anodique, en régime permanent, l'eau ne peut être évacuée qu'à la cathode. De plus, l'hydrogène est sec, ce qui implique qu'il n'y a pas de flux d'eau de l'anode vers la cathode. Ainsi, en régime permanent, le flux à l'interface cathodique de la membrane est égal à la production.

En ce qui concerne la température d'opération pour la simulation, on prend une valeur moyenne de toutes les températures mesurées.

Enfin, le module potentiel cellule nécessite la connaissance de la résistance interne de la membrane. Cette dernière n'étant pas connue, on la détermine expérimentalement de manière à ce que le modèle calque à l'expérimentale pour le premier point d'opération des tests.

3.2.2. Augmentation du débit d'air

La figure 3-4 présente la comparaison des voltages des différentes cellules de la pile (sur la figure on ne présente pas le voltage de toutes les cellules pour ne pas encombrer la figure; seul les voltages de 7 cellules, représentant bien les différentes tendances, sont exposés ici) et du voltage simulé pour l'augmentation du rapport stoechiométrique de l'oxygène de 1.5 à 4.

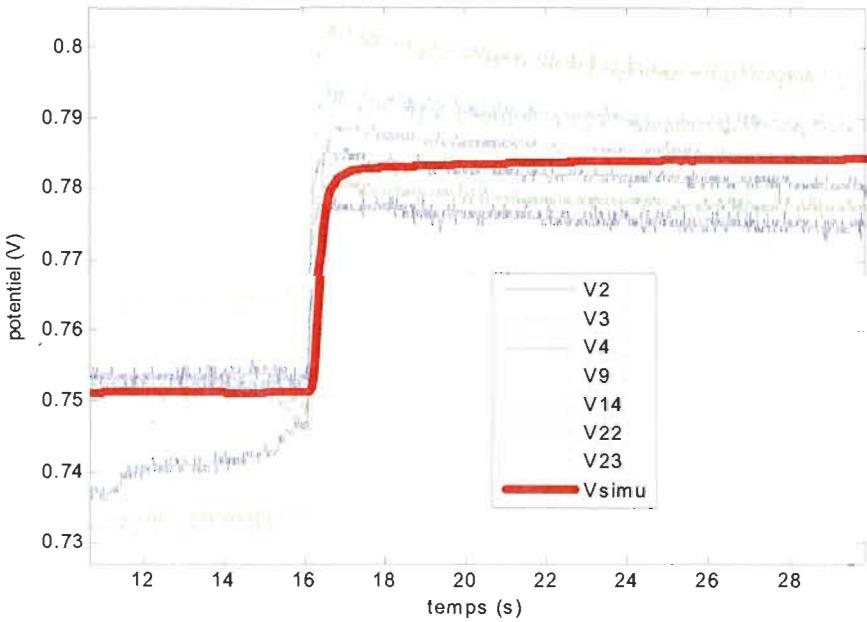


Figure 3-4: Comparaison des potentiels expérimentaux et du potentiel simulé pour un créneau du rapport stoechiométrique d'oxygène de 1.5 à 4

On constate une bonne adéquation entre l'augmentation de voltage expérimental et numérique. En moyenne, pour la variation de débit donnée, l'augmentation de potentiel est de 4.7% expérimentalement, à comparer au 4.4% calculé pour la simulation.

Un très léger dépassement existe dans le cas expérimental contrairement au cas numérique. Ce dépassement s'explique par le transitoire de la membrane. Effectivement, cette dernière voit son humidification légèrement diminuée à cause de l'augmentation de débit qui extrait plus facilement l'eau produite. Mais cette diminution de l'humidification, qui fait baisser le potentiel, prend plus de temps pour atteindre le nouvel équilibre que ne le font les gaz, ce qui explique la lente évolution. Cet effet de la membrane n'existe pas dans le cas de la simulation puisque le modèle considéré ici n'inclut pas la membrane. Cependant, les résultats de la section 3.1.2 mettent en évidence que le modèle complet est capable de représenter ce phénomène.

D'un point de vue dynamique, il apparaît après analyse que le temps de réponse entre le voltage et la consigne en créneau est dû principalement au temps de réponse du compresseur et non à la dynamique des gaz internes à la pile ou à la dynamique des réactions électrochimiques. Il a d'ailleurs été établi que le temps de réponse entre l'augmentation du débit effectif en entrée de pile et le voltage des cellules est inférieur au temps de réponse du débitmètre. Ce temps de réponse important du débitmètre avait même pour effet que l'on observait une variation du voltage avant la variation du débit d'air en entrée de pile. La simulation étant basée sur les

mesures expérimentales du débit, un retard artificiel est ainsi introduit entre les voltages mesurés et le voltage simulé. Au final, cette analyse permet de conclure que, dans le cadre de notre étude, la dynamique des gaz dans les électrodes est en fait négligeable et que les temps de réponse des réactions électrochimiques (temps de réponse entre l'augmentation de la quantité d'oxygène à l'interface réactionnelle et l'augmentation du voltage de la cellule) sont aussi négligeables. Les résultats numériques montrent aussi des temps de réponse du transport des gaz négligeables.

3.2.3. Augmentation de la pression totale à la cathode

La figure 3-5 présente la comparaison des voltages des cellules et du voltage simulé pour l'augmentation de la pression totale d'air de 1.15 à 1.35 atm.

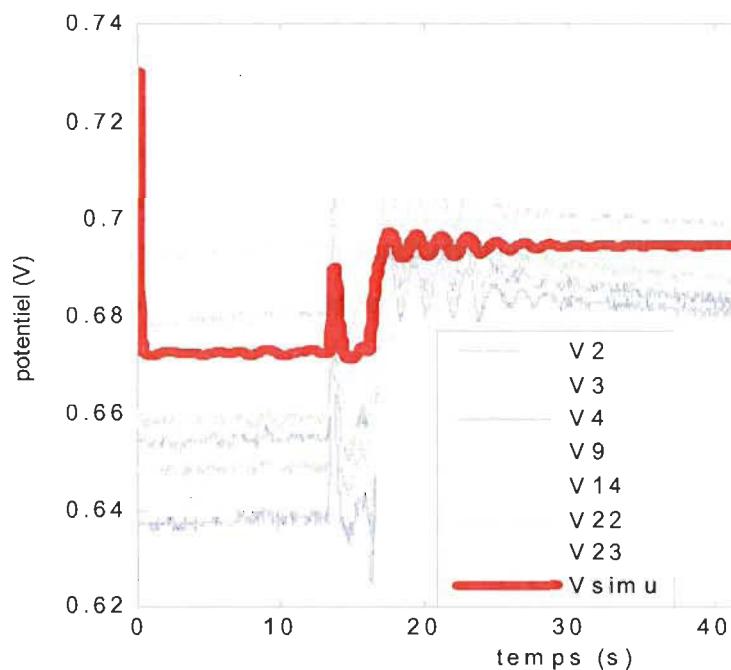


Figure 3-5 : Comparaison des potentiels expérimentaux et du potentiel simulé pour un créneau de pression d'air de 1.15 à 1.35 atm

On constate des oscillations durant le test dues aux limitations du compresseur. De plus, on remarque un pic précédent l'augmentation de pression souhaitée qui est en fait dû à la purge d'oxygène.

Au final, on observe encore une fois une bonne adéquation entre l'expérimental et la simulation même si l'augmentation dans la simulation est légèrement sous estimée. L'augmentation de la pression entraîne une augmentation du potentiel unicellulaire de 5% pour le cas de l'expérimental contre 3.3% dans la simulation. Un très léger dépassement existe aussi dans le cas expérimental contrairement au cas numérique. Ce dépassement est dû, comme précédemment, au transitoire de

l'humidification de la membrane.

Pour conclure, ces deux études expérimentales (influence de la variation de débit et de pression totale) permettent donc de valider le modèle de transport de gaz dans l'électrode constitué des modules *GDL cathodique + Canal cathodique + Potentiel cellule*.

3.3. Validation expérimentale du modèle complet

3.3.1. Contexte

Dans le cadre de cette maîtrise, la validation expérimentale du modèle complet avec le banc d'essai de l'IRH n'a pas été menée. Effectivement, le banc d'essai de l'IRH, subissant de nombreuses modifications et améliorations, ne fut pas disponible pour mener le genre d'études expérimentales nécessaires pour cette validation.

Avec les modifications du banc d'essai qui seront sous peu finalisées, des études portant sur l'humidification de la pile seront bientôt rendues possibles. Ainsi, ce travail de validation du modèle complet est confié à un nouvel étudiant de maîtrise. Il est en charge notamment d'étudier l'influence des différents paramètres d'opération sur le voltage et comparera les résultats obtenus avec ceux du modèle.

Cependant, ce travail sera encore basé sur une comparaison du voltage, grandeur globale. Afin de valider de manière plus précise le modèle de transport de masse, il serait intéressant de pouvoir mener une comparaison portant sur des paramètres internes de la cellule comme par exemple, la résistance de la membrane qui dépend directement de l'humidification interne de la pile et donc du transport de masse. Le banc d'essai de l'IRH, qui permet seulement de mesurer les voltages, ne permet donc pas d'accéder à ce genre de paramètres internes. Après analyse de la littérature, il ressort qu'il existe une méthode non intrusive et facile à mettre en place qui permet d'obtenir des informations internes à la pile pendant son fonctionnement. On fait référence ici à la spectroscopie d'impédance.

La spectroscopie d'impédance permet d'obtenir des informations internes à la pile, comme par exemple, la résistance de la membrane. Toutefois, cette méthode nécessite l'utilisation d'un matériel spécifique non disponible à l'IRH. Par ailleurs, l'institut IESVic (Integrated Energy Systems Institute) de l'université de Victoria (Colombie Britannique) travaille sur la spectroscopie d'impédance. En particulier, ils utilisent cette méthode pour mener des études expérimentales sur les problématiques de noyage et d'assèchement (Mérida Donis, 2002) (Latham, 2004). Ainsi, il a été proposé de monter une collaboration avec l'institut de Victoria afin

notamment de réaliser des tests sur le banc d'essai de l'IESVic et ainsi d'utiliser cet outil qu'est la spectroscopie d'impédance dans le cadre de la validation du modèle développé à l'IRH.

La validation du modèle avec la spectroscopie n'a pas été finalisée dans le cadre du présent travail de maîtrise. En effet, comme évoqué précédemment, un nouvel étudiant à la maîtrise est en charge de la validation expérimentale. Cependant, la première phase de tests expérimentaux a déjà été menée. L'étudiant en charge de la validation devra utiliser ces résultats expérimentaux pour mener à bien la validation. Dans cette section 3.3, on cherche donc seulement à présenter brièvement la méthode de la spectroscopie ainsi que le travail expérimental mené. Parce que ce travail de maîtrise focalise sur les aspects de modélisation et que la validation du modèle complet à proprement parler n'est pas finalisée dans le cadre de ce travail de maîtrise, on ne décrit pas dans le détail les aspects expérimentaux dans les prochaines sections. En particulier, on ne décrit pas en profondeur la méthode de la spectroscopie appliquée aux piles à combustible, laquelle est encore de nos jours le sujet de nombreux travaux de recherche. On cherche seulement à présenter les genres de résultats expérimentaux obtenus.

3.3.2. La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique de caractérisation des systèmes électrochimiques tels que les piles à combustible. Cet outil permet de caractériser les phénomènes d'interfaces ainsi que des propriétés macroscopiques du système étudié. Cette méthode consiste à demander à une pile à combustible de fournir une densité de courant i qui est la superposition d'une densité de courant sinusoïdal i_{ac} , de fréquence f et de très faible amplitude i_0 , à une densité de courrant continu i_{dc} :

$$i = i_{dc} + i_{ac} = i_{dc} + i_0 \sin(2\pi f t) \quad (\text{III.2})$$

Le voltage de la cellule V est alors une combinaison d'un signal continu V_{dc} avec un signal alternatif d'amplitude V_0 et de déphasage φ par rapport à la densité de courant :

$$V = V_{dc} + V_{ac} = V_{dc} + V_0 \sin(2\pi f t + \varphi) \quad (\text{III.3})$$

En utilisant la notation complexe (soit X' et X'' respectivement la partie réelle et imaginaire du nombre complexe X), l'impédance Z du système est définie tel que (ici $j^2 = -1$) :

$$Z = \frac{\tilde{V}}{\tilde{i}} = \frac{V' + j V''}{i' + j i''} = Z' + i Z'' \quad (\text{III.4})$$

Dans le cadre de la spectroscopie d'impédance, la fréquence f du signal ajouté est variée. Ainsi, différentes impédances sont obtenues pour les différentes fréquences. Cette fonction entre impédance et fréquence est le spectre. Ce dernier peut être représenté dans un plan de Nyquist (plan complexe). La figure 3-6 présente un spectre d'impédance typique obtenu dans les laboratoires de IESVic.

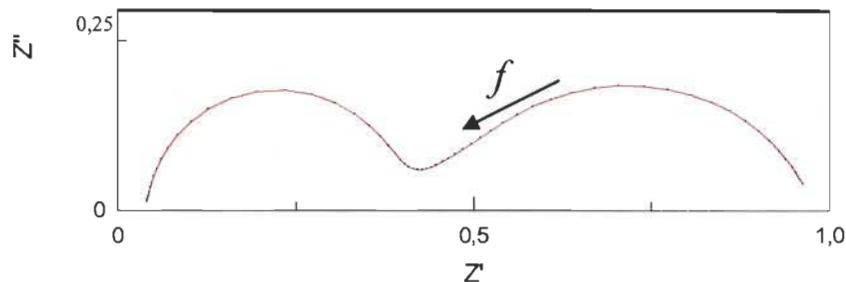


Figure 3-6: Spectre d'impédance $Z (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ typique d'une cellule de pile à combustible obtenu dans les laboratoires de IESVic

Le spectre obtenu représente l'état physique du système électrochimique étudié. Afin de traiter ces données, un circuit équivalent est souvent utilisé.

Un circuit équivalent est un circuit électrique avec le même (approximativement) spectre d'impédance que les données expérimentales. Les valeurs et les arrangements des éléments du circuit électrique (résistance, capacités, éléments distribués...) représentent idéalement les propriétés physiques du système. Ainsi, l'idée est de définir un modèle (arrangement l'éléments électriques) et de déterminer les paramètres du modèle (valeurs des éléments) de tel manière à faire correspondre le spectre du modèle avec le spectre expérimental. On détermine alors les propriétés du système.

D'après le travail de (Le Canut et al., 2008), le modèle de la figure 3-7 a été utilisé dans le cadre de ce travail expérimental à IESVic.



Figure 3-7: Modèle électrique utilisé pour l'analyse

Comme présenté par la figure 3-6, aux hautes fréquences, l'impédance tend vers l'axe des réels à

une valeur de résistance très petite. Cette résistance est la résistance électrique dans la cellule. De part la prédominance des résistances de contact, on appelle cette résistance la résistance de contact R_c dans le modèle (figure 3-7).

La figure 3-6 présente un demi-cercle aux hautes fréquences. Ce demi-cercle correspond dans le modèle électrique à la résistance et à la capacitance en parallèles. Le diamètre de ce demi-cercle correspond à la résistance de la membrane selon (Le Canut et al., 2008). Ainsi, on assigne cette résistance à la résistance de la membrane R_m . La capacitance associée est donc notée C_m .

Finalement, un demi-cercle de moyennes fréquences est aussi observé dans la figure 3-6. Ce demi-cercle est attribué au phénomènes électrochimiques ainsi qu'au transport de masse. Il fut modélisé par une capacitance de double couche C_{dl} en parallèle à une impédance de Warburg ($Z_w = R_w \tanh(j\omega\tau)^p / (j\omega\tau)^p$ avec $p=1/2$). Dans l'impédance de Warburg, le paramètre τ est une constante de temps qui représente les phénomènes de diffusion de masse. Il est souvent associé avec une épaisseur L , ainsi qu'un coefficient D , de diffusion :

$$\tau = \frac{L^2}{D} \quad (\text{III.5})$$

Selon (Le Canut et al., 2008), si τ augmente fortement, ceci est dû aux limitations du transport de masse qui est dû à la présence excessive d'eau liquide dans la GDL (effet de noyage).

Finalement, en faisant correspondre le modèle de la figure 3-7 avec les spectres expérimentaux, les différents paramètres du modèle sont connus. En particulier, on détermine ainsi la résistance de la membrane R_m et la constante de temps de diffusion τ qui seront utilisés pour la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats du modèle Simulink développé dans le cadre de cette maîtrise.

3.3.3. Le banc d'essai de l'IESVic

Une pile à combustible monocellulaire fut utilisée. Les éléments tels que les plaques bipolaires ou encore les plaques distribuant les gaz et l'eau utilisée pour le contrôle de la température d'opération de la cellule furent dessinés et produits à IESVic. L'AME (l'assemblage constitué de la membrane ainsi que des deux couches catalytiques et des deux GDL) fut fabriquée à l'Institut d'Innovation en Piles à Combustible du Conseil National de Recherche du Canada. Du Nafion 115 fut utilisé pour la membrane ayant une surface de 30.25 cm^2 . Les GDL sont quant à elles du Toray TGP-H-060 (fibres de carbone non tissées). Un traitement à base de PTFE fut utilisé afin

d'obtenir des GDL hydrophobe (10 wt% de PTFE). Enfin, la couche catalytique fut réalisée avec du platine dont la charge fut $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. La figure 3-8 présente la pile à combustible construite.

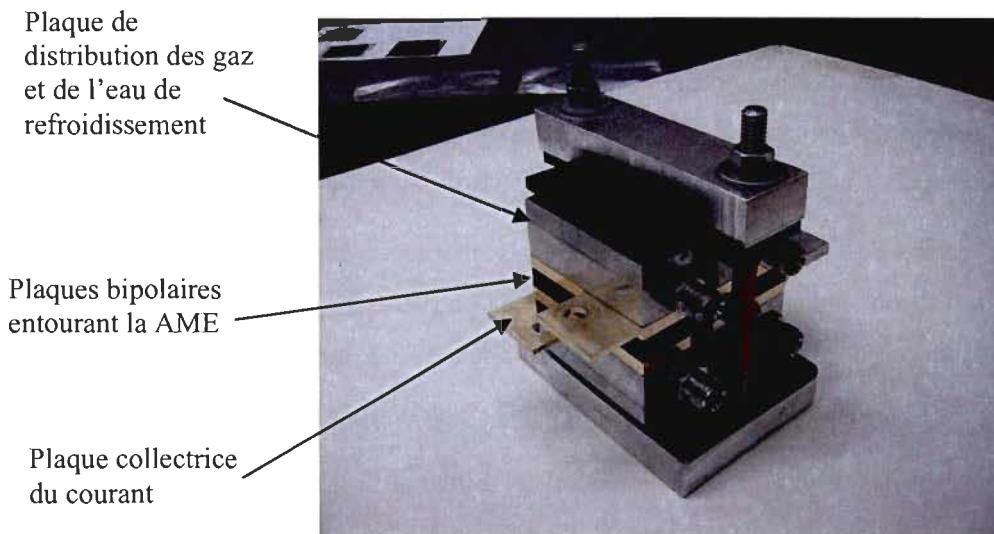


Figure 3-8: La pile à combustible utilisée

La pile fut connectée sur un banc d'essai permettant de contrôler le débit des gaz à l'anode (hydrogène pur) et à la cathode (air), la pression des gaz, la température d'humidification des gaz (température pour laquelle l'humidité relative est de 100%), la température d'entrée des gaz (grâce à cette température et la température d'humidification, on contrôle l'humidité relative en entrée), la température d'opération de la cellule ainsi que le courant fourni par la cellule.

En outre, un analyseur de réponse fréquentielle permettait de générer le signal ac + dc et permettait aussi de mesurer le voltage de la cellule ainsi que le courant afin de calculer les spectres. Les logiciels Zplot et Zview furent utilisés pour contrôler l'analyseur et analyser les spectres obtenus.

Pour plus de détails sur l'équipement utilisé, se reporter à (Mérida Donis, 2002) et à (Latham, 2004).

3.3.4. Résultats expérimentaux

Comme expliqué dans la section 3.3.1, on cherche ici seulement à présenter, de manière général, le travail expérimental mené qui permettra de réaliser la validation du modèle complet développé. Ainsi, plutôt que de présenter toutes les données obtenues, on décrit ici seulement quels types de tests ont été entrepris et on expose quelques exemples de résultats.

Dans un premier temps, des séries de tests ont permis d'obtenir des courbes de polarisation. Grâce

à la spectroscopie, la résistance ohmique de la membrane ainsi que la constante de temps de diffusion on put être tracées en fonction du courant comme présenté sur la figure 3-9.

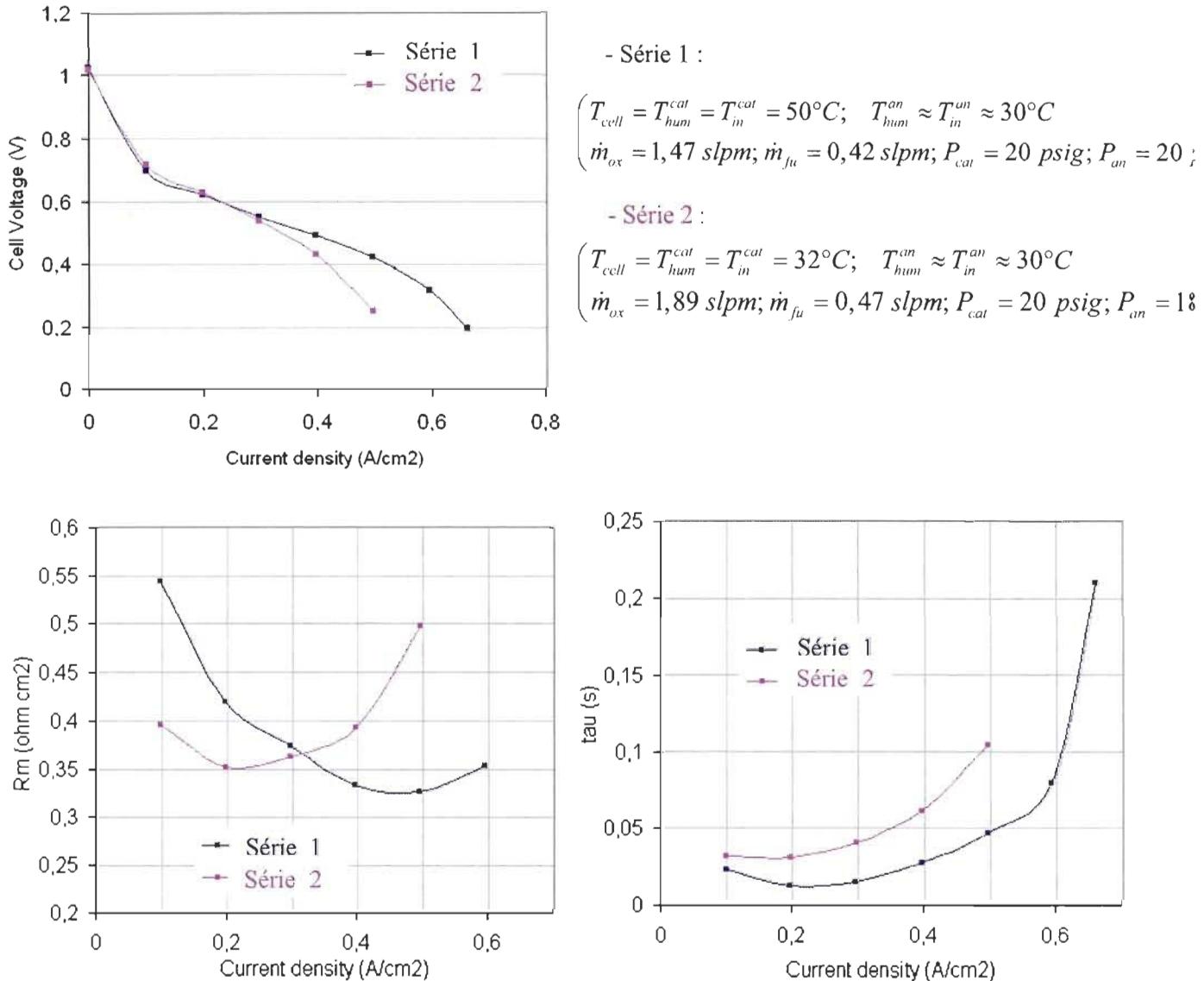


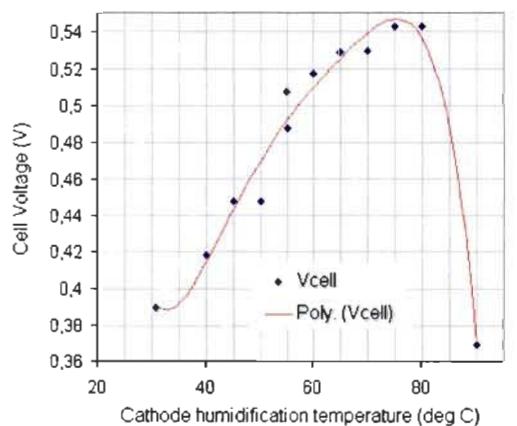
Figure 3-9: Exemple de résultats expérimentaux: courbes de polarisation

Bien que ce rapport ne cherche pas à analyser les résultats expérimentaux, quelques brèves remarques peuvent être faites. Tout d'abord, pour la série 1, on remarque, comme attendu, une diminution de la résistance de la membrane quand le courant augmente. Ceci est du à l'hydratation de la membrane grâce à la production d'eau. Pour les hautes densités de courant, on remarque aussi comme prévu que le paramètre τ augmente fortement, suggérant le début du noyage et expliquant l'augmentation de la diminution du voltage à hautes densités de courant.

En ce qui concerne la série 2, on constate que la diminution marquée du voltage pour les hautes densités de courant est due, non pas au noyage des électrodes, mais plutôt à une augmentation de la résistance. Cette augmentation doit être due à l'assèchement de la membrane côté anode à cause du flux électro-osmotique présent aux forts courants.

Ainsi, on vient de voir que, contrairement à ce qui est habituellement supposé, la forte diminution de voltage à haute densité de courant peut être due à l'assèchement en plus du noyage. Il pourra être intéressant de comparer ce genre de résultats avec ceux du modèle.

En plus de ces courbes de polarisation, des tests expérimentaux, à courant constant mais avec un paramètre de fonctionnement qui variait, furent réalisés. À cause des limitations du banc d'essai, seule la température d'humidification de la cathode (température du point de rosée du gaz) et la température d'opération de la cellule furent variées. Pour un courant de 9A (soit $0.3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), la figure 3-10, respectivement 3-11, présente les résultats obtenus pour une variation de l'humidification de la cathode, respectivement de la température d'opération.



- Conditions d'opération

$$\left(\begin{array}{l} T_{cell} = T_{in}^{cat} = 50^\circ\text{C}; \quad T_{hum}^{an} \approx T_{in}^{an} \approx 30^\circ\text{C}; \quad I = 9A \\ \dot{m}_{ox} = 1,31 \text{ slpm}; \dot{m}_{fu} = 0,25 \text{ slpm}; P_{cat} = 16 \text{ psig}; P_{an} = 14 \text{ psig} \end{array} \right)$$

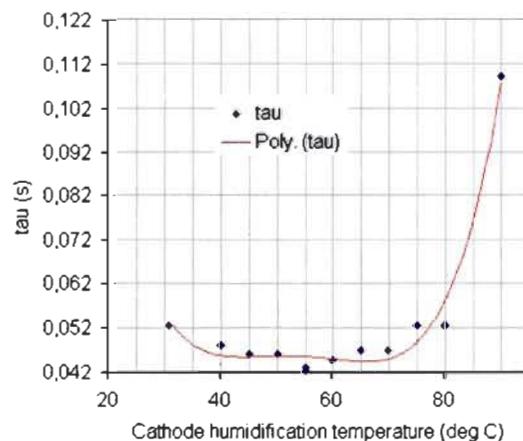
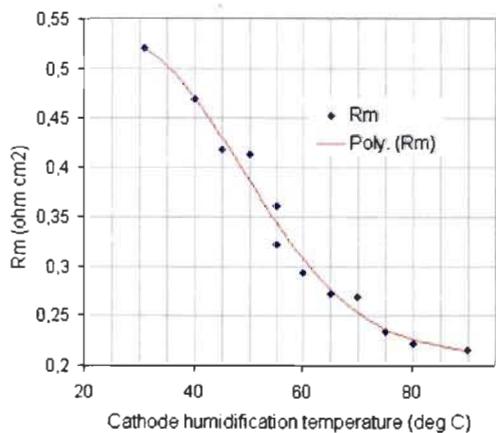
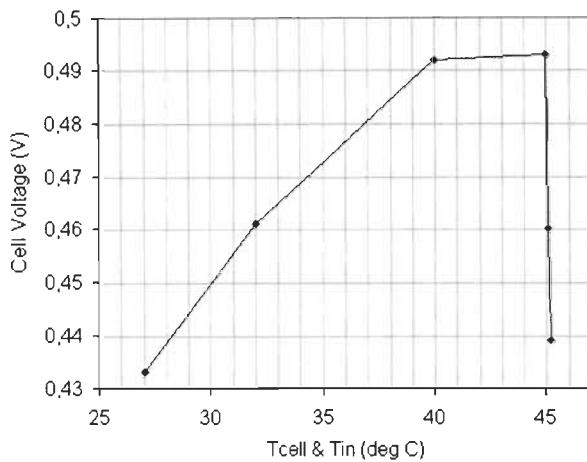


Figure 3-10: Effets de la variation de l'humidification à la cathode



- Conditions d'opération

$$\left(\begin{array}{l} T_{hum}^{cat} \approx 30^\circ C; \quad T_{hum}^{an} \approx T_{in}^{an} \approx 30^\circ C; \quad I = 9 A \\ \dot{m}_{ox} = 1.49 \text{ slpm}; \dot{m}_{fu} = 0.48 \text{ slpm}; P_{cat} = 20 \text{ psig}; P_{an} = 18 \text{ psig} \end{array} \right)$$

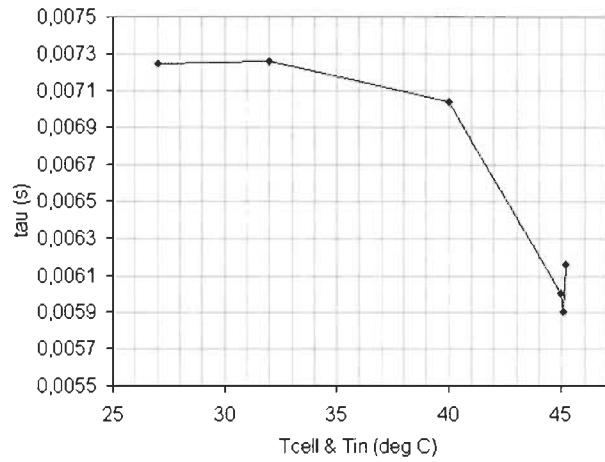
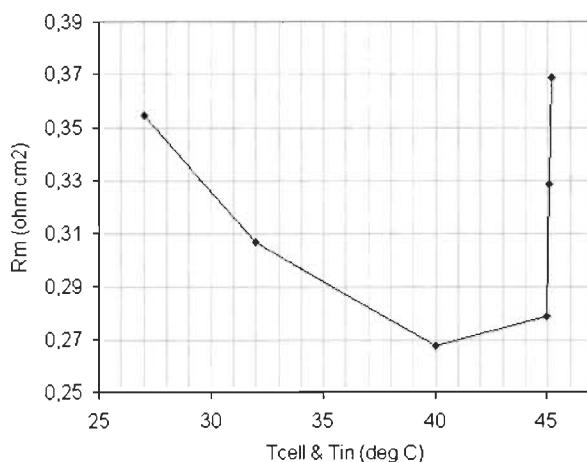


Figure 3-11: Effets de la variation de la température d'opération de la cellule

Dans les deux cas, on observe les effets attendus. L'augmentation de l'humidification de la cathode résulte dans un premier temps à une augmentation des performances de la cellule, car la membrane est mieux humidifiée, puis résulte en une chute sévère du voltage à cause du noyage (paramètre τ). Quant à elle, l'augmentation de la température d'opération de la cellule fait, dans un premier temps, augmenter le voltage car la résistance de la membrane diminue (à cause de la thermo dépendance de la résistance de la membrane) et car la quantité d'eau dans la GDL diminue puis, dans un second temps, l'augmentation de la température d'opération fait dramatiquement chuter les performances de la cellule à cause de l'assèchement.

Ainsi, dans les deux cas, on peut mettre en évidence un optimum du paramètre de fonctionnement étudié qui résulte en une résistance faible de la membrane sans noyage des électrodes. Dans les deux cas présentés, on voit que cet état d'humidification interne optimal résulte en un voltage maximal de la cellule.

En plus de ces résultats en régime permanent, le voltage ainsi que de la température dans le cœur de la cellule furent enregistrés au court du temps permettant ainsi l'étude dynamique du système. À noter que la température au cœur de la cellule fut enregistrée à l'aide d'une nouvelle méthode de mesure utilisant des fibres optiques dont l'indice de réflexion dépend de la dilatation de la fibre (et donc de la température). Ces mesures se sont avérées très utiles dans l'analyse des résultats expérimentaux. Elles ont en particulier permis de distinguer les transitoires thermiques d'autres transitoires comme ceux de l'hydratation de la membrane. D'un point de vue validation du modèle, ces résultats dynamiques en terme de voltage permettront de calculer des temps de réponse qui pourront être comparés à ceux du modèle. Les températures mesurées pourront quant à elles servir d'entrées au modèle puisque ce dernier ne fait pas de calculs thermiques et considère seulement une température d'opération en entrée.

Finalement, tous ces résultats expérimentaux, incluant en particulier la mesure de la résistance de la membrane, serviront de base pour mener une validation expérimentale du modèle complet de transport de masse dans une cellule de pile à combustible.

4. Courant optimal de fonctionnement

A partir du modèle développé, on cherche à déterminer et quantifier l'influence des conditions d'opération sur l'humidification interne de la pile. Pour mener ce genre d'étude, on considère souvent l'apparition de l'eau liquide dans la pile en tant qu'indicateur. En ce qui nous concerne, on cherche en particulier à établir les conditions de fonctionnement menant à une humidification optimale de la pile (membrane bien hydraté sans excès d'eau liquide dans la GDL). Pour ce faire, on détermine pour les différentes conditions de fonctionnement en régime permanent, le courant optimal de fonctionnement correspondant. Dans la suite, ce courant est appelé courant critique. On se base alors sur cette grandeur afin de mener l'analyse portant sur l'humidification de la cellule. Dans la dernière section de ce chapitre, les temps de réponse d'humidification sont abordés.

4.1. Apparition de l'eau liquide et courant critique

4.1.1. Les différents points considérés pour l'apparition de l'eau liquide dans la littérature

Comme évoqué précédemment, pour l'étude de l'humidification interne de la pile, on se réfère souvent à l'apparition de l'eau liquide dans la pile. Ainsi, de nombreux modèles ont été développés afin d'étudier les conditions d'apparition de l'eau liquide dans la pile. Ces modèles considèrent implicitement différentes localisations pour l'apparition de l'eau liquide dans la cellule. Afin de mieux comprendre ces différentes approches, la figure 4-1 présente l'évolution de la pression partielle de vapeur d'eau à la cathode. On focalise la discussion sur la cathode car elle contient beaucoup plus d'eau que l'anode (Dunbar et Masel, 2007) du fait de la production d'eau à la cathode ainsi que du transport électro-osmotique de l'eau dans la membrane orienté de l'anode vers la cathode.

Sur la figure 4-1, le gaz entre dans la cellule au niveau du point A avec une pression partielle de vapeur donnée. Progressant le long du canal jusqu'au point B, la pression de vapeur augmente à cause de la production d'eau. De plus, cette pression augmente aussi entre le canal et la couche catalytique de part le gradient de diffusion existant.

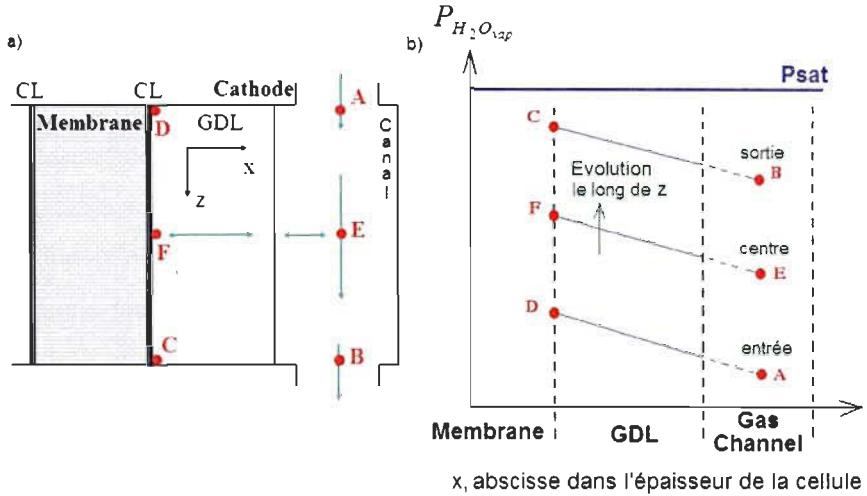


Figure 4-1: a) Schéma de la cathode et b) Évolution schématique de la pression partielle de vapeur d'eau à la cathode

Afin de déterminer les conditions d'apparition de l'eau liquide, une première approche consiste à considérer seulement le gaz s'écoulant dans le canal (Tuber, Pocza et Hebling, 2003). La pression de vapeur en sortie du canal peut être calculée à l'aide d'un bilan de masse entre l'entrée et la sortie du canal en considérant la quantité d'eau introduite dans le gaz de part la production. Se basant sur ce calcul, on peut déterminer les conditions conduisant à atteindre la pression de vapeur saturante en sortie du canal et ainsi, déterminer les conditions menant à l'apparition de l'eau liquide dans la pile. Ce type d'analyse se concentre implicitement sur le point B car seulement l'évolution le long du canal est prise en compte.

(Karnik, Stefanopoulou et Sun, 2007) étudient l'eau dans la cellule en utilisant un modèle 0D constitué de deux volumes homogènes correspondant aux deux électrodes pour simuler une cellule. Dans les deux volumes, les conditions homogènes sont calculées à partir d'un bilan de masse. Avec une hypothèse d'évolution linéaire des pressions partielles le long du canal, les pressions partielles des volumes homogènes correspondent en fait aux conditions au point E.

Dans les deux travaux précités, les gradients de pression partielle dans l'épaisseur de la cellule sont négligés. Cependant, des modèles 1D dans l'épaisseur de la cellule sont parfois utilisés pour déterminer l'apparition de l'eau liquide (Pasaogullari et Wang, 2004). Pour ce type de modèles, les conditions en entrée du canal sont parfois prises pour conditions aux limites du problème 1D. Ainsi, le point D est ici implicitement considéré pour la détermination de l'apparition de l'eau liquide. En effet, dans ce cas, le gradient de pression le long du canal est considéré comme négligeable (cas d'un rapport stoechiométrique d'oxygène très élevé).

Finalement, d'après la figure 4-1, la première goutte d'eau apparaît trivialement au point C, dans la

couche catalytique proche de la sortie du canal, là où la pression de vapeur d'eau est la plus élevée (Lee et Chu, 2007). (Wang, Wang et Chen, 2001) établissent ainsi la frontière entre le régime monophasique et le régime diphasique grâce à un modèle 2D calculant l'apparition de l'eau liquide au point C.

Ce bref regard sur la littérature met en évidence les différentes possibilités concernant le point d'apparition de l'eau liquide implicitement considérées lors des études portant sur l'humidification interne de la pile. On remarque que les modèles utilisés sont souvent trop simples pour mener une analyse complète de l'influence des tous les paramètres de fonctionnement. De plus, ces études ne présentent aucun résultat en terme de conditions optimales de fonctionnement (membrane bien hydratée sans excès d'eau liquide dans les GDL). Notre modèle permet quant à lui d'analyser l'apparition de l'eau liquide dans n'importe quel point de la cellule. Ainsi, dans le cadre de ce travail, on a cherché à étudier l'apparition de l'eau liquide en un point pouvant être analysé en terme de condition de fonctionnement optimal.

4.1.2. Conditions menant au régime diphasique

Le noyage des électrodes étant du à la présence d'eau liquide, on peut penser que la connaissance des conditions d'apparition de la première goutte d'eau dans la pile peut servir d'indicateur de proche noyage de la pile. Ainsi, on étudie ici cette frontière entre régime monophasique et diphasique.

Plus le courant est élevé, plus la production d'eau dans la cellule est importante et ainsi, plus la pression partielle en vapeur d'eau est élevée. On comprend ainsi l'existence d'un courant seuil d'apparition de l'eau liquide dans la pile. De plus, comme présenté dans la section 4.1.1, l'eau liquide apparaît en premier lieu à l'interface membrane/GDL au niveau de la sortie du canal (point C sur la figure 4-1). Ainsi, le modèle est utilisé dans cette section pour calculer la densité de courant seuil d'apparition de l'eau liquide au point C pour différents rapports stoechiométriques RS_{O_2} et différentes températures T_{op} (figure 4-2). Pour la simulation, on considère les paramètres déjà présentés du tableau 3-1 ainsi qu'un canal anodique fermé sans humidification, des pressions totales des gaz égales à 1atm et enfin une humidification à la cathode de 50%.

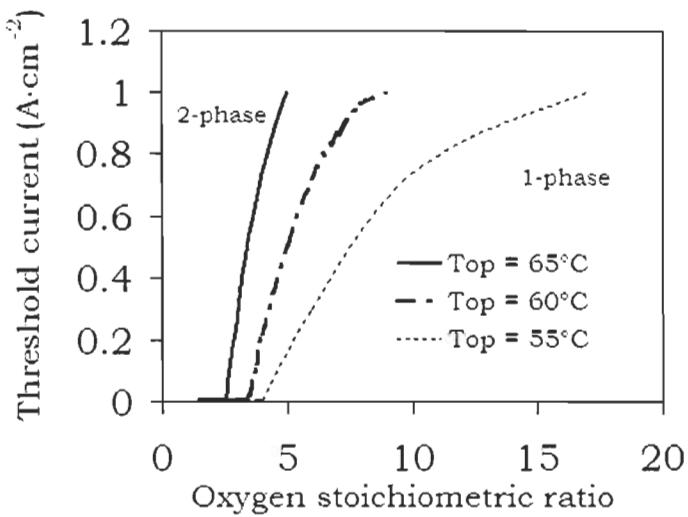


Figure 4-2: Courant seuil d'apparition de la première goutte d'eau dans la cellule

La figure 4.2 révèle que le courant seuil augmente avec le rapport stoechiométrique. De plus, on observe une forte dépendance du courant seuil à la température. Ceci provient de la forte thermo dépendance de la pression de saturation de la vapeur d'eau. Des résultats similaires ont été obtenus dans (Wang, Wang et Chen, 2001) et (Tuber, Pocza et Hebling, 2003).

La figure 4.2 permet d'établir les rapports stoechiométriques minimums nécessaires afin d'éviter la formation d'eau liquide dans une cellule pour différentes températures d'opération. À 60°C, pour des densités de courant usuelles (environ 0.5 A/cm²), le rapport stoechiométrique de l'oxygène minimum est environ 4. Pour des courants plus conséquents, ce rapport stoechiométrique peut augmenter jusqu'à 10. À 55°C, ce rapport s'accroît jusqu'à 17 pour des courants élevés et des valeurs de 5 sont suffisantes à 65°C.

Cette analyse permet de conclure que, pour les cas de fonctionnement habituels où le rapport stoechiométrique est compris entre 2 et 3, de l'eau sous forme liquide existe toujours dans la cellule. Il ne semble donc pas judicieux d'utiliser cette frontière entre monophasique et diphasique en tant que critère de fonctionnement optimal.

Cette conclusion est par ailleurs en adéquation avec des résultats expérimentaux. En effet, la présence d'eau liquide n'a pas intrinsèquement un impact négatif sur les performances de la cellule. Le noyage, i.e. chute sévère du voltage due à la présence d'eau liquide dans les électrodes, apparaît seulement en présence d'une quantité d'eau liquide importante et non dès que la première goutte d'eau est créée (Owejan et al., 2007). De plus, une faible quantité d'eau liquide peut même avoir des effets positifs par la diminution de la résistivité de la membrane (Sun et al., 2007).

Finalement, l'apparition de la première goutte d'eau dans la cellule (apparition au point C de la figure 4.1) ne correspond pas à un régime critique particulier d'opération de la cellule. Dans ce travail, on considère donc un autre point d'apparition de l'eau liquide. La section suivante explique quel est le point considéré et pourquoi.

4.1.3. Courant critique d'opération

Parce que le développement du régime diphasique n'est pas en soi un seuil critique de fonctionnement d'une cellule, il est utile de développer une autre approche où l'apparition de l'eau liquide peut être analysée en terme de point d'opération optimal.

Comme expliqué en introduction (section 1.3.2), la membrane doit être bien hydratée afin d'offrir un bon transport des protons, mais il ne doit y avoir d'excès d'eau liquide dans les électrodes afin de garantir une bonne diffusion des réactifs. L'influence de l'humidification interne de la cellule sur les performances de cette dernière peut être étudiée au travers de l'évolution de la densité de courant le long de la direction du canal (direction z) comme présenté par (Sun et al., 2007) et résumé par la figure 4-3. Dans le cas d'une cellule sous humidifiée, la densité de courant augmente le long du canal. En effet, le niveau d'hydratation de la membrane est faible à l'entrée du canal, ce qui induit une faible densité de courant localement. Ensuite, l'eau produite hydrate la membrane le long du canal et ainsi augmente la densité de courant. Dans le cas d'une cellule trop hydratée, la densité de courant décroît le long du canal. Effectivement, la concentration en réactif diminue fortement le long du canal à cause de l'augmentation de la quantité d'eau liquide dans la GDL et de la consommation d'oxygène. Il existe aussi des cas pour lesquels le courant augmente dans un premier temps, atteint un maximum, puis décroît le long du canal. Dans ces cas, les deux effets opposés d'assèchement et de noyage sont présents localement et la cellule n'est pas strictement sous humidifiée ou sur humidifiée. La densité de courant maximum le long du canal se situe alors approximativement au point où l'eau liquide se forme. En effet, en ce point, la membrane est bien humidifiée et il n'y a pas d'excès d'eau liquide pour limiter le transport du gaz. Afin d'atteindre un bon compromis entre conditions d'assèchement proche de l'entrée et noyage en sortie, on fait donc par la suite l'hypothèse que les conditions d'humidifications internes optimales sont atteintes quand l'eau liquide se forme à l'interface réactionnelle cathodique au centre de la cellule le long de la direction du canal (point F de la figure 4-1).

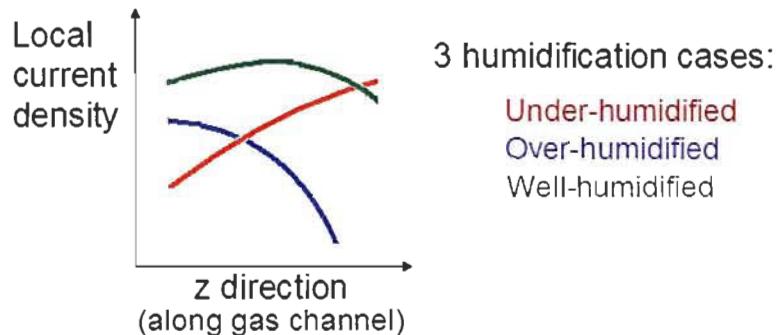


Figure 4-3: influence de l'humidification interne de la cellule sur l'évolution de la densité de courant le long de la direction du canal (direction z)

Ainsi, la densité de courant seuil conduisant à l'apparition d'eau liquide au point F de la figure 4.1 est calculée pour différentes conditions d'opération. Cette densité de courant seuil est nommée densité de courant critique et est notée i_{cr} . Pour toutes conditions d'opération, si le courant d'opération est inférieur au courant critique, il n'y a pas d'eau liquide au centre de la cellule le long du canal. On interprète alors que la cellule est alors sous-humidifiée ce qui peut conduire à l'assèchement. De manière opposée, si le courant d'opération est supérieur au courant critique, de l'eau liquide est présente dans plus de la moitié de la couche catalytique et l'on considère la cellule comme sur humidifiée, ce qui peut conduire au noyage. Le courant critique calculé est donc analysé comme étant le courant optimal d'opération en terme d'humidification interne pour des conditions d'opérations données.

4.2. Densité de courant critique pour différentes conditions de fonctionnement

Dans cette section, on étudie l'influence des différents paramètres d'opération sur la densité de courant critique. Pour ce faire, on fixe tous les paramètres d'opération aux valeurs du tableau 4-1. Ensuite, on fait varier le paramètre étudié. Les paramètres géométriques et physiques sont ceux donnés dans le tableau 3-1. Dans la suite, on considère des densités de courant d'opération de 0 à $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Tableau 4-1 : Conditions d'opération de référence

Parameter	Symbol	Units	Value in H ₂ dead-end mode	Value in H ₂ flow-through mode
Anode inlet gas pressure	P_{an}^{in}	kPa	101.325	101.325
Cathode inlet gas pressure	P_{cat}^{in}	kPa	101.325	101.325
Cathode inlet gas temperature	T_{an}^{in}	K	333.15	333.15
Cathode inlet gas temperature	T_{cat}^{in}	K	333.15	333.15
Anode inlet relative humidity	RH_{an}^{in}	-	0	0.5
Cathode inlet relative humidity	RH_{cat}^{in}	-	0.5	0.5
Hydrogen stoichiometric ratio	SR_{H_2}	-	1	2
Oxygen stoichiometric ratio	SR_{O_2}	-	2	2
Hydrogen inlet molar fraction	$y_{H_2}^{in}$	-	1	1
Oxygen inlet molar fraction	$y_{O_2}^{in}$	-	0.21	0.21
Operating cell temperature	T_{op}	K	333.15	333.15

4.2.1. Influence de l'humidification des gaz d'entrée

L'humidification des gaz d'entrée a évidemment une influence majeure sur l'état de l'humidification interne de la cellule. Cependant, ces effets dépendent de la configuration du canal anodique (canal fermé ou canal ouvert). Ainsi, on étudie les deux cas distinctement.

Canal anodique fermé

La figure 4-4 présente la densité de courant critique i_{cr} ($A \cdot cm^{-2}$) pour différentes humidités relatives à la cathode HR_{cat}^{in} et à l'anode HR_{an}^{in} .

1	>1	1	0.78	0.52	0.26	0.04	0.005	0.005	<0.005	<0.005	<0.005			
0.9	>1	>1	0.82	0.54	0.3	0.04	0.005	0.005	<0.005	<0.005	<0.005			
0.8	>1	>1	0.88	0.58	0.34	0.04	0.005	0.005	<0.005	<0.005	<0.005			
0.7	>1	>1	0.92	0.64	0.38	0.06	0.02	0.01	0.005	0.005	<0.005			
0.6	>1	>1	0.98	0.7	0.4	0.1	0.02	0.005	0.005	0.005	<0.005			
0.5	>1	>1	1	0.72	0.44	0.14	0.02	0.005	0.005	0.005	<0.005			
0.4	>1	>1	>1	0.76	0.48	0.16	0.02	0.005	0.005	0.005	<0.005			
0.3	>1	>1	>1	0.8	0.52	0.18	0.04	0.005	0.005	0.005	<0.005			
0.2	>1	>1	>1	0.84	0.54	0.2	0.04	0.005	0.005	0.005	<0.005			
0.1	>1	>1	>1	0.88	0.58	0.24	0.04	0.005	0.005	0.005	<0.005			
0	>1	>1	>1	0.94	0.6	0.3	0.04	0.005	0.005	0.005	<0.005			
			0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	
			Cathode inlet relative humidity											

Figure 4-4: Densité de courant critique ($A \cdot cm^{-2}$) pour différentes humidifications des gaz d'entrée (canal anodique fermé)

On observe sur la figure 4-4 trois différentes zones. Pour les faibles humidités relatives à la cathode, la densité de courant critique est supérieure à $1 A \cdot cm^{-2}$ quelque soit l'humidité relative à l'anode. La cellule est donc toujours sous humidifiée (pour des courants considérés qui sont inférieurs à $1 A \cdot cm^{-2}$). Pour des valeurs élevées d'humidités relative à la cathode, la densité de courant critique tend vers 0. La cellule est donc toujours sur humidifiée (pour des courants supérieurs à $0.005 A \cdot cm^{-2}$). Une zone intermédiaire existe où la densité de courant critique varie de 0 à $1 A \cdot cm^{-2}$ dépendant des humidifications des gaz. Pour un couple d'humidités relatives dans cette zone, le courant d'opération peut être choisi afin d'atteindre les conditions optimales internes. Inversement, pour tout courant d'opération, les humidités relatives des gaz d'entrée peuvent être choisies dans cette zone de manière à atteindre les conditions optimales.

De plus, d'après la figure 4-4, l'humidité relative à la cathode a beaucoup plus d'influence sur le courant critique que l'humidité relative à l'anode. Effectivement, l'humidification de la cathode a une forte influence sur le profile interne de la pression de la vapeur d'eau (figure 4-5) contrairement à l'humidification de l'anode (figure 4-6).

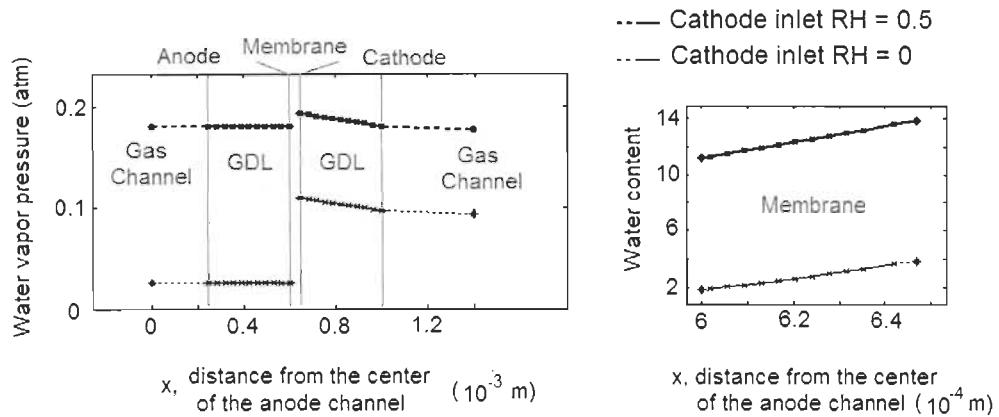


Figure 4-5: Influence de l'humidification de la cathode sur le profil du contenu en eau dans la cellule (cas sans humidification de l'anode)

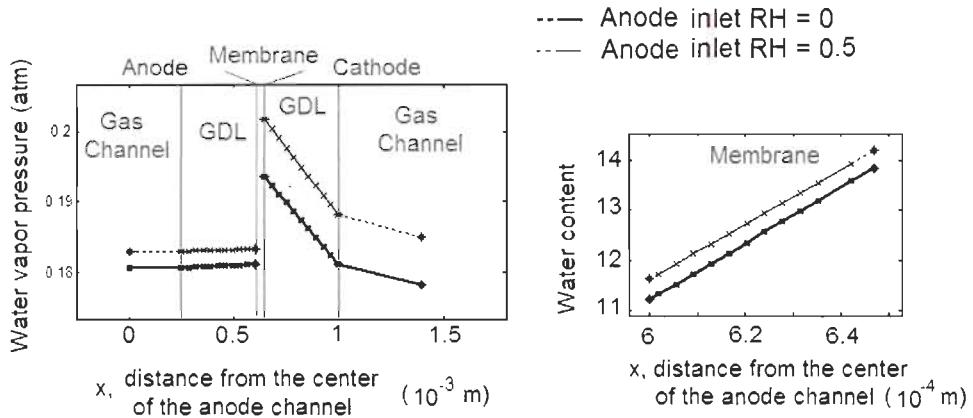


Figure 4-6: Influence de l'humidification de l'anode sur le profil du contenu en eau dans la cellule (humidification de la cathode : 0,5)

L'influence faible de l'humidité relative à l'anode est due à la configuration en canal fermé. Dans une telle configuration, l'eau s'accumule à l'anode jusqu'à une certaine quantité qui crée un gradient dans la membrane (donc un flux diffusif N_w^{diff}) permettant d'équilibrer le flux électro-osmotique N_w^{osmo} et le flux total N_w^{tot} dans la membrane comme le montre l'équation IV.1 (noter que dans cette discussion, le flux convectif n'est pas pris en compte puisque les pressions totales sont choisies égales entre l'anode et la cathode). Ainsi, le contenu en eau à l'anode ne dépend pas directement de l'humidification du gaz en entrée de l'anode.

$$N_w^{tot} = N_w^{osmo} + N_w^{diff} \Leftrightarrow N_w^{diff} = N_w^{tot} - N_w^{osmo} \quad (\text{IV.1})$$

Cependant, le flux total dans la membrane est du à l'humidification de l'anode. En effet, l'eau

introduite à l'anode doit être évacuée de la cellule à la sortie de la cathode (la sortie anodique étant fermée) et ainsi, l'eau introduite à l'anode traverse la membrane, ce qui crée le flux total dans la membrane en régime permanent.

Sans humidification à l'anode, le flux total dans la membrane est nul (de l'eau ne peut pas être évacuée à la sortie anodique). Avec une anode humidifiée, le flux total dans la membrane n'est pas nul. Cependant, pour les températures de fonctionnement classique (60°C), l'humidification anodique résulte en un flux dans la membrane qui est particulièrement plus faible que le flux électro-osmotique pour une membrane bien humidifiée et que la production d'eau (moins de 4% du flux osmotique et moins de 11% de la production d'eau pour une humidification à l'anode de 50% à 1 atm et 60°C). Par conséquent, l'humidification anodique a peu d'influence sur le gradient en eau de la membrane et sur le contenu en eau à la cathode. Avec ou sans humidification à l'anode, l'eau à l'anode s'accumule donc pour atteindre le régime permanent au même niveau approximativement.

Il n'est donc pas nécessaire d'humidifier l'anode en régime permanent dans une configuration de canal anodique fermé.

Canal anodique ouvert

La figure 4-7 présente encore la densité de courant critique i_{cr} pour différentes humidifications des gaz (cathode et anode) mais pour une configuration en canal anodique ouvert.

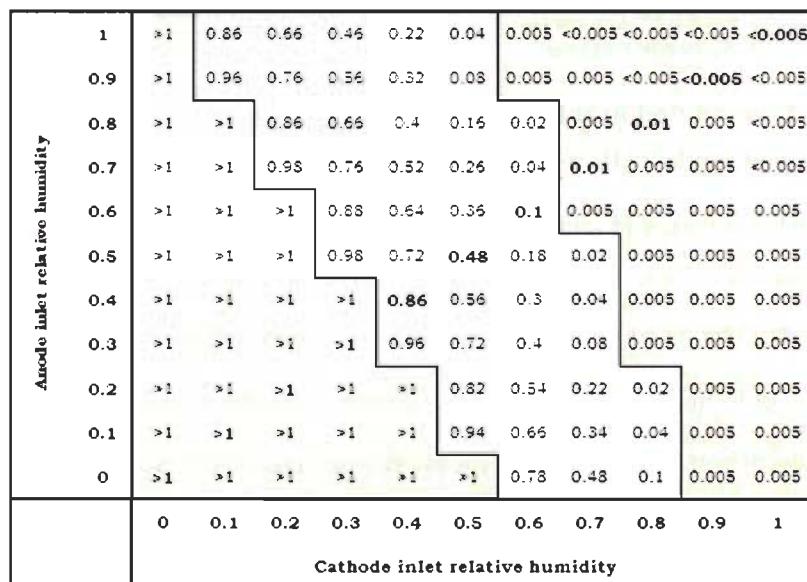


Figure 4-7: Densité de courant critique ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) pour différentes humidifications des gaz d'entrée (canal anodique ouvert)

De même que dans le cas du canal fermé, trois zones apparaissent sur la figure 4-7. Le courant critique est ici aussi fortement dépendant de l'humidité relative du gaz à la cathode. Pour des humidités relatives faibles à la cathode, la cellule est sous humidifiée et tend à s'assécher quelque soit le courant. Au contraire, de hautes humidités relatives à la cathode conduisent à une cellule sur humidifiée quelque soit la densité de courant. Finalement, une troisième zone existe permettant d'atteindre les conditions optimales d'humidification interne.

Bien que l'humidification de l'anode a plus d'influence en canal ouvert qu'en canal fermé, cette influence reste néanmoins limité par rapport à celle de l'humidification de la cathode. Cette dissymétrie entre humidification cathodique et anodique est due au flux électro-osmotique orienté de l'anode vers la cathode et à la production d'eau côté cathode.

Enfin, on constate que, à l'exception des cas très fortement humidifiés à l'anode (humidité relative supérieure à 90%), la densité de courant critique est supérieure dans les cas d'un canal ouvert comparativement aux cas en canal fermé. Par conséquent, les modes en canal ouvert tendent à décroître l'humidification interne de la pile en facilitant l'évacuation de l'eau de la cellule pour les humidités relatives anodiques inférieures à 90%. Pour les autres cas (humidité à l'anode supérieure à 90%), la densité de courant critique est légèrement inférieure en canal ouvert qu'en canal fermé suggérant une humidification interne de la pile plus importante dans le cas ouvert à cause de l'eau apporté dans la pile au travers de l'humidification anodique.

4.2.2. Influence du rapport stoechiométrique

Les rapports stoechiométriques influencent l'évacuation de l'eau des électrodes. Ainsi, ils influencent la densité de courant critique. Dans cette section, les cas canal anodique ouvert ou fermé sont étudiés séparément car on ne peut faire varier le rapport stoechiométrique de l'hydrogène qu'en canal ouvert.

Canal fermé

La figure 4-8 présente l'influence du rapport stoechiométrique d'oxygène sur la densité de courant pour différentes humidifications à la cathode (cf. tableau 4-1 pour les autres paramètres de simulation).

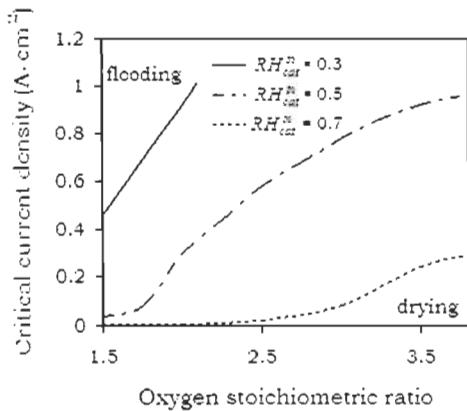


Figure 4-8: Influence du rapport stoechiométrique d'oxygène sur la densité de courant critique

La densité de courant critique dépend du rapport stoechiométrique d'oxygène. Pour une humidité relative de 50% à la cathode, le rapport stoechiométrique d'oxygène peut être ajusté afin d'atteindre les conditions critiques quelque soit la densité de courant d'opération (entre 0 et $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Cependant, ce n'est pas le cas avec d'autre humidification à la cathode. Pour une faible humidification de la cathode, 30% par exemple, la densité de courant critique est toujours supérieure à $0,4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ quelque soit le rapport stoechiométrique. Ceci implique que pour les faibles densités de courant (inférieures à $0,4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), la cellule est toujours sous humidifiée quelque soit le rapport stoechiométrique. Pour les humidifications cathodiques élevées, par exemple 70%, la densité de courant critique est toujours inférieure à $0,3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ quelque soit la stoechiométrie. Ainsi, pour ces cas, la cellule est toujours sous humidifiée quelque soit la stoechiométrie.

Par conséquent, ajuster le rapport stoechiométrique d'oxygène n'est pas toujours suffisant pour atteindre les conditions optimales d'humidification.

Canal anodique ouvert

La figure 4-9 présente l'influence des rapports stoechiométriques d'hydrogène et d'oxygène sur la densité de courant critique en canal anodique ouvert. L'influence de la stoechiométrie de l'oxygène en canal fermé est aussi reportée à titre de comparaison. (cf. le tableau 4-1 pour les autres paramètres de fonctionnement).

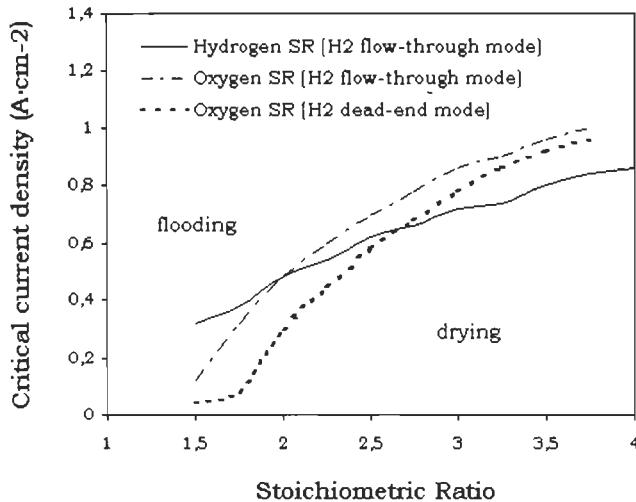


Figure 4-9: Influence des rapports stoechiométriques

Tout d'abord, on constate que le rapport stoechiométrique en oxygène a approximativement la même influence sur la densité de courant critique en canal ouvert ou fermé. En effet, augmenter la stoechiométrie d'oxygène a pour principal effet d'améliorer l'évacuation de l'eau de l'électrode, et cet effet est le même peu importe la configuration du canal anodique.

Ensuite, il apparaît que la stoechiométrie en hydrogène a moins d'influence sur la densité de courant critique que la stoechiométrie en oxygène (la pente est plus faible). Ainsi, ajuster le rapport stoechiométrique de l'hydrogène pour atteindre les conditions critiques est moins efficace que l'ajustement du rapport stoechiométrique de l'oxygène en terme d'humidification optimale de la cellule.

4.2.3. Influence de la température

La pression de saturation de la vapeur d'eau est thermo dépendante. Aussi, l'humidification interne de la cellule dépend fortement de la température. Par conséquent, la densité de courant critique dépend aussi de la température. Cette dépendance n'étant pas influencée par le mode d'opération à l'anode (canal ouvert ou fermé), on considère seulement le cas d'un canal anodique fermé pour cette section. L'influence de la température sur la densité de courant critique est présentée sur la figure 4-10 pour différentes humidifications à la cathode (cf. tableau 4-1 pour les autres paramètres d'opération).

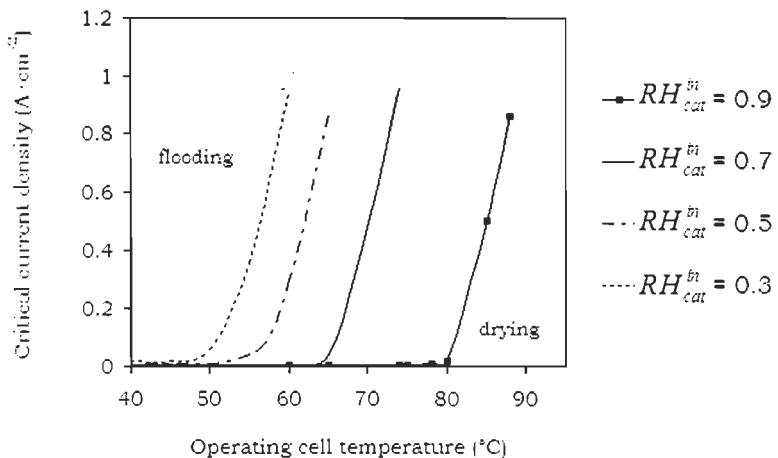


Figure 4-10: Influence de la température sur la densité de courant critique

D'après la figure 4-10, la densité de courant critique est extrêmement dépendante de la température. Ceci est du à la dépendance exponentielle à la température de la pression de saturation de la vapeur d'eau (équation II.3) ce qui influence les niveaux de condensation de l'eau vapeur. On constate que la densité de courant critique varie de 0 à $1 A \cdot cm^{-2}$ en une très faible plage de variation de la température (en une variation de $10^{\circ}C$). Aussi, un changement de température, pour une densité de courant d'opération donnée, peut résulter en un changement drastique de l'humidification interne de la pile, passant ainsi du noyage à l'assèchement ou inversement. Par conséquent, le contrôle de la température peut constituer un moyen efficace de contrôler l'humidification interne de la cellule.

4.2.4. Influence de la pression totale

La pression est un autre paramètre qui est susceptible d'influencer la densité de courant critique. Encore une fois, l'influence de la pression est approximativement la même pour les deux configurations du canal à l'anode. Aussi, on ne considère que le canal fermé dans cette analyse. On considère ici des pressions maximales de 200 kPa puisque la plus part des piles à combustibles opèrent proche de la pression atmosphérique afin de limiter les pertes dues à la consommation d'énergie par le compresseur d'air. De plus, pour cause de durabilité de la membrane, les piles à combustible fonctionnent principalement avec la même pression à la cathode et à l'anode. Ainsi, on considère ici une pression totale égale à la cathode et à l'anode.

La figure 4-11 met en évidence l'influence de la pression totale d'opération à l'anode et à la cathode sur la densité de courant critique.

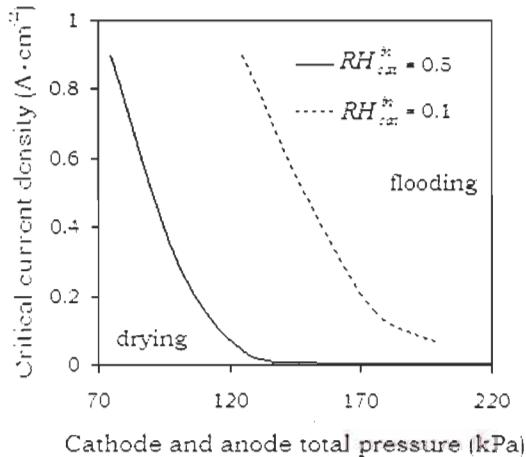


Figure 4-11: Influence de la pression totale d'opération sur la densité de courant critique

La décroissance de la densité de courant critique en fonction de la pression totale s'explique via la vitesse d'écoulement du gaz à la cathode. En effet, considérons deux conditions d'opération où seules les pressions totales diffèrent. Tout d'abord, un changement de la pression totale ne conduit pas à un changement de la pression partielle de vapeur d'eau en entré de la cathode puisque cette dernière ne dépend que de l'humidité relative et de la température comme exprimé par l'équation IV.2 (la pression de saturation ne dépend uniquement de la température et non de la pression totale) :

$$P_2^m = HR_{in} \times P_{sat}(T_{op}) \quad (\text{IV.2})$$

De plus, l'augmentation de pression ne conduit pas non plus à un changement de la production d'eau $N_{H_2O}^{prod}$:

$$N_{H_2O}^{prod} = \frac{i}{2F} \quad (\text{IV.3})$$

Par conséquent, l'apport d'eau dans le système n'est pas affecté par le changement de pression totale. D'un autre côté, le taux d'évacuation de l'eau est altéré par un changement de pression. En effet, le débit total dans le canal cathodique est donné par :

$$Q_{tot} = \frac{P_{tot}}{R T_{op}} v_{tot} A_{ch} \quad (\text{IV.4})$$

Ainsi, la vitesse du gaz dans le canal cathodique est :

$$v_{tot} = \frac{Q_{tot}}{P_{tot}} \frac{R T_{op}}{A_{ch}} \quad (\text{IV.5})$$

Par conséquent, une pression totale élevée résulte en une faible vitesse des gaz à la cathode (le débit molaire est approximativement le même puisque le rapport stoechiométrique est gardé constant). Finalement, l'eau évacuée de la cellule par l'air est donnée par :

$$Q_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{R T_{op}} v_{tot} A_{ch} \quad (\text{IV.6})$$

Vu qu'en régime permanent, le débit molaire d'eau en sortie est le même dans les deux cas de pression, la faible vitesse du gaz résulte en une pression partielle de vapeur d'eau plus élevée. Ceci explique finalement pourquoi la densité de courant critique diminue avec une augmentation de pression totale.

4.3. Discussion sur différentes stratégies d'humidification

Afin d'obtenir une bonne humidification de la membrane, il est souvent considéré que l'hydrogène doit être humidifié et que le canal anodique doit être ouvert (You et Liu, 2002). Cependant, les résultats précédents suggèrent qu'une bonne hydratation de la membrane peut aussi être obtenue dans une configuration en canal anodique fermé. Ainsi, la présente section compare les différents modes de fonctionnement (canal ouvert ou fermé et humidification ou non à l'anode).

Pour une densité de courant de $0,3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, la figure 4-12 établit le profil du contenu en eau dans la membrane au centre de la cellule le long de la direction des canaux pour les différentes conditions d'humidification correspondantes à des conditions optimales. Les autres paramètres d'opération sont donnés dans le tableau 4-1.

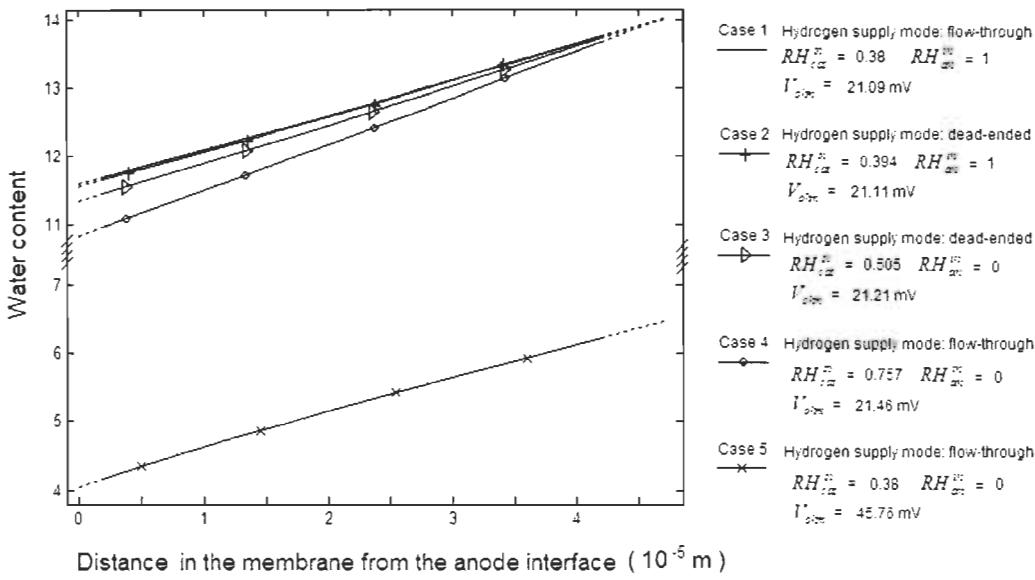


Figure 4-12: Profil du contenu en eau dans la membrane pour différentes stratégies d'humidification

Pour les cas 1 à 4, le courant d'opération correspond au courant critique, c'est-à-dire au courant optimal de fonctionnement pour les conditions d'opération fixées. Ceci est la conséquence du choix de l'humidité relative en entrée de la cathode. Ainsi, les quatre cas sont des cas optimaux de fonctionnement pour quatre stratégies d'humidification différentes : canal ouvert avec hydrogène pleinement humidifié, canal ouvert sans humidification de l'hydrogène, canal fermé avec hydrogène pleinement humidifié et canal fermé sans humidification de l'hydrogène.

Les cas avec de l'hydrogène pleinement humidifié (cas 1 et 2) conduisent à une meilleure humidification de la membrane. Cependant, les profils de ces cas sont très proches des cas sans humidification à l'anode. Les pertes ohmiques sont donc très proches pour les quatre cas. Les différences sont en fait moins de 2%. Ainsi, pour les quatre cas, l'humidification de la membrane est pratiquement la même. Même pour les hautes densités de courant, ces différences entre les pertes ohmiques sont minimes entre les quatre cas (moins de 5% à $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Les performances de la cellule pour les différentes stratégies d'humidification (canal ouvert ou fermé et hydrogène humidifié ou non) sont donc approximativement les mêmes. Il peut donc être conclu que l'humidification de l'anode n'est pas primordiale. Ainsi, au lieu de travailler en canal ouvert avec de l'hydrogène humidifié, ce qui nécessite un système d'humidification et de recirculation de l'hydrogène, une configuration en canal fermé sans humidification à l'anode peut être utilisée avec pratiquement les mêmes performances. On comprend que ce résultat est d'intérêt par le fait qu'il résulte en une simplification importante du système de pile à combustible. Il est quand

même à noter qu'avec cette configuration, des purges devront être réalisées à l'anode et aussi être optimisées. Cette stratégie en canal fermé sans humidification à l'anode a déjà été utilisée dans l'industrie. C'est par exemple le cas de la NEXA de Ballard.

Habituellement, il est considéré que l'humidification de l'anode permet d'avoir une meilleure humidification de la membrane (You et Liu, 2002) et ainsi, il est considéré qu'il faut humidifier l'anode. Ceci semble en contradiction avec la conclusion dégagée. Cependant, il est à noter que, quand l'on dit que l'humidification de l'anode permet d'avoir une meilleure humidification de la membrane, on compare implicitement deux cas avec la même humidification du côté cathodique. Ce résultat est bien sur vrai et vérifié par le modèle. En effet, le cas 5, similaire au cas 1, même humidification de la cathode, mais sans humidification de l'anode, résulte en une membrane nettement moins hydratée que le cas 1 où l'anode est humidifiée (cf. figure 4-11). Cependant, il est à noter que ce résultat n'est pas en contradiction avec la conclusion de l'analyse précédente. En effet, dans la précédente discussion, l'humidification de la cathode entre les différents cas n'est pas constante, contrairement aux cas 1 et 5, car elle est ajustée afin d'aboutir aux conditions optimales de fonctionnement. Ceci explique pourquoi, contrairement à la pensée habituelle raisonnant seulement sur l'humidification de l'anode, on arrive à conclure, en raisonnant sur le couple de l'humidification à l'anode et à la cathode, que l'humidification à l'anode n'est pas indispensable.

4.4. Étude du transitoire de l'humidification de la pile

On cherche ici non pas à faire une étude détaillée des transitoires de l'humidification interne de la pile mais à présenter les ordres de grandeurs de ces temps de réponse.

Ainsi on réalise une simulation pour laquelle, la densité de courant, l'humidité relative en entrée de la cathode, le rapport stoechiométrique d'oxygène ainsi que la température de la cellule varient les uns après les autres. La séquence de variation des paramètres d'opération est décrite par le tableau 4-2. En ce qui concerne les autres paramètres de la simulation, on utilise les valeurs des tableaux 3-1 et 3-2.

Tableau 4-2 : Séquence des variations des paramètres d'opération

t (s)	i (A/cm ²)	HR cat	RS O ₂	Top (°C)
0	0.1	0.1	2	60
600	0.1	0.1	2	60
600.1	0.3	0.1	2	60
1000	0.3	0.1	2	60
1000.1	0.8	0.1	2	60
1400	0.8	0.1	2	60
1400.1	0.3	0.1	2	60
1800	0.3	0.1	2	60
1800.1	0.3	0.8	2	60
2000	0.3	0.8	2	60
2000.1	0.3	0.8	4	60
2200	0.3	0.8	4	60
2200.1	0.3	0.8	4	80
2400	0.3	0.8	4	80

Afin de déterminer les temps de réponse d'humidification interne de la pile, on analyse les réponses transitoires de la teneur en eau dans la membrane aux interfaces anodique et cathodique (cf. figure 4-12).

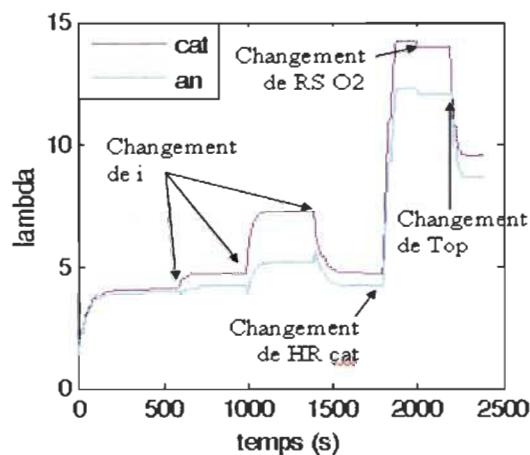


Figure 4-13 : Réponse des teneurs en eau dans la membrane aux interfaces anodique et cathodique

Pour le calcul des temps de réponse, on considère le temps de réponse à 0.1%. En d'autres termes, les temps de réponse présentés par la suite correspondent aux temps entre le changement de la condition d'opération et le moment où l'écart relatif entre la valeur de la teneur en eau du transitoire et la valeur du régime permanent devient inférieur à 0.1%. Les temps de réponse des 6 variations sont alors présentées dans le tableau 4-3.

Tableau 4-3: Les temps de réponse de la teneur en eau dans la membrane

Créneau	Temps de réponse à 0,1%
Augmentation du courant de 0.1 à 0.3 A/cm ²	174s
Augmentation du courant de 0.3 à 0.8 A/cm ²	173s
Diminution du courant de 0.8 à 0.3 A/cm ²	241s
Augmentation de l'humidification de la cathode	85s
Augmentation du rapport stoechiométrique	10s
Augmentation de la température	93s

Le tableau 4-3 indique que les temps de réponse pour une variation de courant sont les mêmes à faible et forte densité de courant, mais diffèrent entre l'augmentation et la diminution de la densité. L'hydratation de la membrane est plus rapide que l'assèchement. Ensuite, il apparaît que la membrane réagit plus rapidement, environ deux fois plus rapidement, à une augmentation de l'humidification en entrée de la cathode qu'à une variation de courant. La réponse au créneau de débit est encore plus rapide, mais la variation subséquente de la teneur en eau est très faible comme on peut le voir sur la figure 4-12, ce qui rend la comparaison délicate. Le temps de réponse à la variation de la température est quant à lui comparable à celui relatif à la variation de l'humidité relative.

Pour conclure, les temps de réponse de la membrane sont de l'ordre de la centaine de secondes et peuvent atteindre les 300 secondes. Par conséquent, dans des applications où des changements de régimes fréquents existent, telle que l'automobile, on comprend que l'on sera très rarement en régime permanent. De plus, ces résultats permettent de prendre du recul sur l'étude précédente du courant critique optimal (en régime permanent). Effectivement, même si les conditions d'opération imposées correspondent aux conditions optimales calculées dans le sous-chapitre 4.2, l'humidification interne de la pile n'atteint pas immédiatement l'optimal. Ainsi, il apparaît judicieux de prendre en considération cette dynamique lors de l'établissement de la stratégie de contrôle.

Conclusion

Un modèle dynamique et orienté contrôle d'une cellule de pile à combustible a été développé dans le cadre ce travail de maîtrise. Ce modèle décrit le transport de masse au sein de la cellule. On considère les transports couplés de trois espèces gazeuses (le réactif, la vapeur d'eau et un gaz inerte) pour les deux électrodes constituées d'une GDL (électrode poreuse) et d'un canal (plaqué bipolaire). En ce qui concerne le canal anodique, les configurations fermées aussi bien qu'ouvertes ont été modélisées. On détermine aussi le transport de l'eau au sein de la membrane. Enfin, on calcule le potentiel de la cellule à partir des différents paramètres déterminés par la résolution des équations relatives au transport de masse dans la cellule.

Dans le cadre du développement de cette modélisation, l'analyse de la littérature a permis de choisir de manière pertinente les hypothèses utilisées pour l'établissement des équations. Une attention particulière a aussi été portée sur le choix des corrélations pour les différentes constantes des équations.

Finalement, 4 programmes, correspondant au calcul du transport de masse dans les canaux, dans la GDL et dans la membrane, ainsi qu'au calcul du potentiel de la cellule, ont été réalisés en langage C. Ces 4 modules ont alors été couplés sous Matlab-Simulink afin de réaliser le modèle complet de la cellule de la pile à combustible.

Les différents modules, ainsi que le modèle complet, ont été validés numériquement en régime permanent et dynamique. À la suite de cette première étape de validation, le transport des gaz dans l'électrode cathodique (GDL+ canal) a été validé expérimentalement. Pour ce faire, on a réalisé expérimentalement un créneau du débit d'air et un créneau de la pression totale en entrée de la cathode. On a alors comparé la réponse du voltage des cellules d'un empilement à la réponse calculée par le modèle. Une bonne corrélation entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux a pu être observée. En ce qui concerne la validation du transport de masse complet, il a été décidé d'utiliser la spectroscopie d'impédance afin de mener la comparaison entre simulation et expérimental, non pas seulement sur le voltage, mais aussi sur la résistance de la membrane. Ainsi, une collaboration avec le Integrated Energy System Institute of Victoria (IESVic) a été développée afin de pouvoir utiliser un équipement spécifique à la spectroscopie non disponible à l'IRH. Des tests expérimentaux ont alors été menés. Un nouvel étudiant en maîtrise sera en charge de mener à terme la validation du modèle en comparant les résultats expérimentaux obtenus aux résultats du modèle.

Finalement, une étude sur l'humidification interne de la cellule a été menée à partir du modèle développé et partiellement validé. Conséquemment à une analyse des phénomènes d'humidification interne et de l'effet de cette dernière sur les performances de la pile, un critère permettant de déterminer les conditions optimales de fonctionnement a été établi. Il a été considéré que l'apparition de l'eau liquide à l'interface réactionnelle cathodique au niveau du milieu de la cellule le long de la direction du canal correspond à l'état d'humidification interne optimal. Grâce à ce critère, on a alors pu calculer les courants optimaux d'opération pour un ensemble de conditions d'opération données. L'influence des différents paramètres de fonctionnement (humidités relatives des gaz d'entrée, température de la cellule, rapports stoechiométriques des réactifs, ainsi que les pressions totales) a alors été étudiée. En particulier, les modes de fonctionnement en canal anodique fermé et ouvert ont été comparés.

Une influence majeure de la température d'opération sur l'humidification interne de la pile a alors été mise en évidence. La température de la cellule apparaît donc comme un paramètre clé pour le contrôle de l'humidification interne de la cellule. D'un autre côté, les résultats obtenus suggèrent que le rapport stoechiométrique a des effets limités sur l'humidification interne de la pile et ne permet donc pas un contrôle efficace de cette dernière en tout temps.

Un autre paramètre clé pour le contrôle du niveau d'hydratation de la cellule est l'humidification des gaz d'entrée. Cependant, il apparaît que l'humidification de l'anode a peu d'influence. En particulier, l'humidification de l'anode n'a quasi aucune incidence sur l'humidification interne dans le cas d'un canal anodique fermé. Il a aussi été établi que, de par un ajustement de l'humidification de la cathode pour atteindre les conditions optimales d'opération, des modes d'opération en canal fermé ou ouvert et avec ou sans humidification à l'anode peuvent aboutir aux mêmes niveaux d'humidification interne de la cellule. Ainsi, au lieu d'opérer une pile à combustible avec un canal anodique ouvert et une humidification à l'anode, une configuration plus simple en canal fermé sans humidification de l'anode peut être choisie. Ce choix résultera alors en une simplification du système de pile à combustible de par l'absence du système de recirculation de l'hydrogène et du système d'humidification de l'anode. Cependant, il est à noter que des purges seront à réaliser côté anode.

Finalement, le travail effectué durant cette maîtrise est d'intérêt car il a permis de développer une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans les phénomènes d'humidification interne d'une cellule de pile à combustible et, car l'influence des différents paramètres d'opérations sur cette humidification a été quantifiée. Le modèle développé est aussi d'intérêt en terme de contrôle car il permet de simuler différentes stratégies d'humidification.

Dans la continuité de cette maîtrise, il sera tout d'abord nécessaire de finaliser la validation expérimentale du modèle comme cité auparavant. Il sera aussi nécessaire de compléter le modèle en implémentant le transport de l'eau liquide dans les électrodes, élément indispensable à la bonne modélisation des phénomènes de noyage. Il sera alors possible d'approfondir l'analyse des phénomènes de transport de masse interne à la cellule. En particulier, on pourra de nouveau calculer les conditions optimales de fonctionnement de la pile sans utiliser le critère utilisé dans le cadre de ce travail. Effectivement, pour un paramètre donné, il suffira par exemple de tracer l'évolution du voltage en fonction de ce paramètre et d'observer pour quelle valeur du paramètre le voltage est maximisé. De plus, on pourra mener une étude complète des transitoires du système.

En parallèle de ces éléments, il sera indispensable de modéliser les différents auxiliaires utilisés pour le fonctionnement d'une pile à combustible. On cherchera notamment à calculer la consommation énergétique des différents éléments. Ainsi, avec ce nouveau modèle, il sera possible de calculer l'efficacité du système complet de pile à combustible quelques soient les conditions d'opération. Utilisant alors une méthode de recherche multivariable, les conditions d'opération optimales du système de pile à combustible pour une demande donnée seront calculées. Ceci pourra constituer une première approche Off-line pour le contrôle effectif de ce genre de système.

Références

- Adzakpa, K. P., Ramousse, J., Dubé, Y., Akremi, H., Agbossou, K., Dostie, M., Poulin, A., et Fournier, M., 2008, Transient air cooling thermal modeling of a PEM fuel cell: Journal of Power Sources, v. 179, p. 164-176.
- Agbossou, K., Doumbia, M. L., et Anouar, A., 2005, Optimal hydrogen production in a stand-alone renewable energy system, Industry Applications Conference, 2005. Fourtieth IAS Annual Meeting. Conference Record of the 2005, p. 2932-2936 Vol. 4.
- Agbossou, K., Dube, Y., Adzakpa, K. P., et Hassanaly, N., 2006, Overview of Fuel Cell Modeling and Control for Distributed Power Systems, CHA workshop.
- Agbossou, K., Kolhe, M. L., Hamelin, J., Bernier, E., et Bose, T. K., 2004, Electrolytic hydrogen based renewable energy system with oxygen recovery and re-utilization: Renewable Energy, v. 29, p. 1305-1318.
- Al-Baghdadi, M. A. R. S., et Al-Janabi, H. A. K. S., 2007, Modeling optimizes PEM fuel cell performance using three-dimensional multi-phase computational fluid dynamics model: Energy Conversion and Management, v. 48, p. 3102-3119.
- Bao, C., Ouyang, M., et Yi, B., 2006, Modeling and control of air stream and hydrogen flow with recirculation in a PEM fuel cell system--I. Control-oriented modeling: International Journal of Hydrogen Energy, v. 31, p. 1879-1896.
- , 2006, Modeling and optimization of the air system in polymer exchange membrane fuel cell systems: Journal of Power Sources, v. 156, p. 232-243.
- Barbir, F., 2005, PEM Fuel Cells: Theory and Practice: New York, Elsevier Academic Press.
- Bevers, D., et Wohr, M., 1997, Simulation of a polymer electrolyte fuel cell electrode: JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, v. 27, p. 1254-1264.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., et Lightfoot, E. N., 1960, Transport phenomena: New York, John Wiley & sons.
- Bultel, Y., Wiezell, K., Jaouen, F., Ozil, P., et Lindbergh, G., 2005, Investigation of mass transport in gas diffusion layer at the air cathode of a PEMFC: Electrochimica Acta, v. 51, p. 474-488.
- Ceraolo, M., Miulli, C., et Pozio, A., 2003, Modelling static and dynamic behaviour of proton exchange membrane fuel cells on the basis of electro-chemical description: Journal of Power Sources, v. 113, p. 131-144.
- Chang, M.-H., Chen, F., et Teng, H.-S., 2006, Effects of two-phase transport in the cathode gas diffusion layer on the performance of a PEMFC: Journal of Power Sources, v. 160, p. 268-276.
- Corbeau, A. S., 2005, Les piles à combustibles, www.annso.freesurf.fr.
- Costamagna, P., 2001, Transport phenomena in polymertic membrane fuel cells: Chemical Engineering Science, v. 56, p. 323-332.
- Dunbar, Z., et Masel, R. I., 2007, Quantitative MRI study of water distribution during operation of a PEM fuel cell using Teflon® flow fields: Journal of Power Sources, v. 171, p. 678-687.

- Eaton, B. M., 2001, One Dimensional, Transient Model of Heat, Mass, and Charge Transfer in a Proton Exchange Membrane.
- ETH, E. T. H. Z., 2005, Powertrain and Control. www.paccar.ethz.ch.
- Fournier, M., Agbossou, K., Poulin, A., Dubé, Y., et Simard, G., 2006, Dynamic model of a PEMFC stack suitable for component level modeling of a fuel cell based generator, 16th World Hydrogen Energy Conference: Lyon France.
- Franchi, J. R., 2004, Energy: Technology and directions for the future: London, Elsevier Academic Press
- Fuller, T. F., et Newman, J., 1993, Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells: Journal of The Electrochemical Society, v. 140, p. 1218-1225.
- Guvelioglu, G. H., et Stenger, H. G., 2005, Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells: Journal of Power Sources, v. 147, p. 95-106.
- Hassanaly, N., Agbossou, K., Dube, Y., et Adzakpa, K. P., 2007, Air Supply State Model For a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Control, Electrical and Computer Engineering, 2007. CCECE 2007. Canadian Conference on, p. 1511-1514.
- Hinatsu, J. T., Mizuhata, M., et Takenaka, H., 1994, Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor: Journal of The Electrochemical Society, v. 141, p. 1493-1498.
- Hirschenhofer, J. H., 1998, Fuel Cell Handbook, Fossil Energy Technology Center
- Jang, J.-H., Yan, W.-M., et Shih, C.-C., 2006, Effects of the gas diffusion-layer parameters on cell performance of PEM fuel cells: Journal of Power Sources, v. 161, p. 323-332.
- Jeng, K. T., Lee, S. F., Tsai, G. F., et Wang, C. H., 2004, Oxygen mass transfer in PEM fuel cell gas diffusion layers: Journal of Power Sources, v. 138, p. 41-50.
- Karnik, A. Y., Stefanopoulou, A. G., et Sun, J., 2007, Water equilibria and management using a two-volume model of a polymer electrolyte fuel cell: Journal of Power Sources, v. 164, p. 590-605.
- Latham, R. A., 2004, Algorithm Development for Electrochemical Impedance Spectroscopy Diagnostics in PEM Fuel Cells: Victoria, Universitu of Victoria.
- Le Canut, J.-M., Latham, R. A., Merida, W., et Harrington, D., 2008, Impedance Study of Membrane Dehydration and Compression in PEM Fuel Cells, v. J. Power Sources (submitted)
- Lee, C.-I., et Chu, H.-S., 2006, Effects of cathode humidification on the gas-liquid interface location in a PEM fuel cell: Journal of Power Sources, v. 161, p. 949-956.
- , 2007, Effects of temperature on the location of the gas-liquid interface in a PEM fuel cell: Journal of Power Sources, v. 171, p. 718-727.
- Manolis M. Tomadakis, S. V. S., 1993, Ordinary and transition regime diffusion in random fiber structures, p. 397-412.
- Mathis, P., 2004, Les énergies renouvelables ont-elles un avenir ?: Paris, Le Pommier
- McDowall, W., et Eames, M., 2007, Towards a sustainable hydrogen economy: A multi-criteria sustainability appraisal of competing hydrogen futures: International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p. 4611-4626.

- Meng, H., 2007, A two-phase non-isothermal mixed-domain PEM fuel cell model and its application to two-dimensional simulations: *Journal of Power Sources*, v. 168, p. 218-228.
- Mérida Donis, W. R., 2002, Diagnosis of PEMFC Stack Failures via Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Mechanical Engineering*: Victoria University of Victoria.
- Motupally, S., Becker, A. J., et Weidner, J. W., 2000, Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes: *Journal of The Electrochemical Society*, v. 147, p. 3171-3177.
- Nam, J. H., et Kaviany, M., 2003, Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium: *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 46, p. 4595-4611.
- Nifenecker, H., 2003, L'énergie nucléaire a-t-elle un avenir ?: Paris, Le Pommier.
- ObservateurOCDE, 2002, L'asphyxie des transports. www.observateurocde.org.
- Owejan, J. P., Trabold, T. A., Gagliardo, J. J., Jacobson, D. L., Carter, R. N., Hussey, D. S., et Arif, M., 2007, Voltage instability in a simulated fuel cell stack correlated to cathode water accumulation: *Journal of Power Sources*, v. 171, p. 626-633.
- Pasaogullari, U., et Wang, C.-Y., 2004, Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells: *Journal of The Electrochemical Society*, v. 151 p. A399-A406.
- Ramousse, J., 2005, Transferts couplés masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère.
- Ramousse, J., Deseure, J., Lottin, O., Didierjean, S., et Maillet, D., 2005, Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell: *Journal of Power Sources*, v. 145, p. 416-427.
- Reeves, H., et Lenoir, F., 2005, Mal de Terre, Éditions du Seuil.
- Shan, Y., et Choe, S.-Y., 2005, A high dynamic PEM fuel cell model with temperature effects: *Journal of Power Sources*, v. 145, p. 30-39.
- Shimpalee, S., et Dutta, S., 2000, Numerical prediction of temperature distribution in PEM Fuel Cells: *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, v. 38, p. 111-128.
- Slade, R. C. T., Hardwick, A., et Dickens, P. G., 1983, Investigation of H⁺ motion in NAFION film by pulsed ¹H NMR and A.C. conductivity measurements: *Solid State Ionics*, v. 9-10, p. 1093-1098.
- Song, D., Wang, Q., Liu, Z.-S., et Huang, C., 2006, Transient analysis for the cathode gas diffusion layer of PEM fuel cells: *Journal of Power Sources*, v. 159, p. 928-942.
- Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., et Gottesfeld, S., 1991, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model: *Journal of The Electrochemical Society*, v. 138, p. 2334-2342.
- Sun, H., Liu, H., et Guo, L.-J., 2005, PEM fuel cell performance and its two-phase mass transport: *Journal of Power Sources*, v. 143, p. 125-135.
- Sun, H., Zhang, G., Guo, L.-J., Dehua, S., et Liu, H., 2007, Effects of humidification temperatures on local current characteristics in a PEM fuel cell: *Journal of Power Sources*, v. 168, p. 400-407.
- SunLine, T. A., 2008, Hydrogen Fuel Cell Hybrid Electric Bus. www.sunline.org.
- Techeblog, 2006, Samsung Unveils Fuel Cell Laptop Dock: One Month of Power. www.techeblog.com.

- TechLuver, 2007, India's Tata Motors and ISRO Team to Launch Hydrogen Car in '08.
www.TechLuver.com.
- Tuber, K., Pocza, D., et Hebling, C., 2003, Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell: *Journal of Power Sources*, v. 124, p. 403-414.
- Verbrugge, M. W., 1989, Methanol Diffusion in Perfluorinated Ion-Exchange Membranes: *Journal of The Electrochemical Society*, v. 136, p. 417-423.
- Vorobev, A., Zikanov, O., et Shamim, T., 2007, A computational model of a PEM fuel cell with finite vapor absorption rate: *Journal of Power Sources*, v. 166, p. 92-103.
- W.M. Kays, M. E. C., 1993, Convective Heat and Mass Transfer: New York, McGraw-Hill.
- Wang, Z. H., Wang, C. Y., et Chen, K. S., 2001, Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells: *Journal of Power Sources*, v. 94, p. 40-50.
- Weber, A. Z., et Newman, J., 2004, Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells: *Chem. Rev.*, v. 104, p. 4679-4726.
- Wikipedia, 2008, Platine fr.wikipedia.org.
- Yan, Q., Toghiani, H., et Causey, H., 2006, Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes: *Journal of Power Sources*, v. 161, p. 492-502.
- Yan, W. M., Soong, C. Y., Chen, F., et Chu, H. S., 2004, Effects of flow distributor geometry and diffusion layer porosity on reactant gas transport and performance of proton exchange membrane fuel cells: *Journal of Power Sources*, v. 125, p. 27-39.
- You, L., et Liu, H., 2002, A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells: *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 45, p. 2277-2287.
- , 2006, A two-phase flow and transport model for PEM fuel cells: *Journal of Power Sources*, v. 155, p. 219-230.
- Zawodzinski, J. T. A., Springer, T. E., Davey, J., Jestel, R., Lopez, C., Valerio, J., et Gottesfeld, S., 1993, A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes: *Journal of The Electrochemical Society*, v. 140, p. 1981-1985.
- Zawodzinski, T. A., Davey, J., Valerio, J., et Gottesfeld, S., 1995, The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes: *Electrochimica Acta*, v. 40, p. 297-302.
- Zawodzinski, T. A., Neeman, M., Sillerud, L. O., et Gottesfeld, S., 1991, Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes, p. 6040-6044.

