



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Electrique



MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de

MASTER EN ELECROTECHNIQUE

Spécialité : Energies renouvelables

Présenté par

NEMOUS Sabria

YAHIA PACHA Fouzia

Modélisation et simulation de la pile combustible type « PEMFC »

Soutenu le

devant le jury composé de :

Président :	Mr M.Benyamina	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	Mr M.Bendaha	MAA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Mme H.Neddar	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

Remerciement

*Nous tenons à remercier **Allah***

Pour nous avoir donné la volonté et le courage et la santé pour arriver à terminer nos études et réaliser ce modeste travail.

*Nos vifs remerciements s'adressent, en premier lieu, à **Mme NEDDAR** qui a bien voulu nous encadrer. Elle nous a laissé libre de choisir les directions vers lesquelles notre travail s'est orienté et la manière de l'aborder ; elle a toujours su nous témoigner une grande confiance et elle nous a conseillé et encouragé aux moments décisifs.*

*Nous exprimons notre sincère gratitude et nos remerciements au **Monsieur Président et les membres du jury** pour avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*Nous tenons à exprimer notre sincère remerciement à **nos enseignants** pour la qualité De leurs enseignements et leurs conseils durant toutes les 05 années d'études*

*Nous ne pourrons terminer ce remerciement sans y associer le groupe **GISB** de stage notamment **Mr FAROUK***

Nous tenons ensuite à remercier tous ceux et toutes celles qui nous ont apporté l'aide de près et de loin.

Merci ...

Dédicace

Je dédie ce présent mémoire à

Tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de cette modeste recherche à :

❖ *Mes chères parentes* : Mon père et ma Mère, et qui ont tout sacrifié pour moi, et qui m'ont guidé durant les moments les plus pénible de ce long chemin.

Ma mère qui a été à mes coté et ma soutenu durant toute ma vie.

Mon père qui a sacrifié toute sa vie a fin de me voir devenir ce que je suis, merci mes parents.

❖ Je ne saurais oublier *mes sœurs* ainsi que *mes frères* Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

❖ A celui qui m'a encouragé tout au long de cette période *Benameur Rachida*

❖ Je dédie également ce travail à tous *mes amis* et tous *mes camarades*.

❖ A mon binôme « *YAHIA PACHA FOUZIA* » à qui je souhaite beaucoup de bonheur et réussite dans sa vie.

Sabria

Dédicace

Tout d'abord, je rends grâce à Allah pour toutes ses bénédictions et la grâce de la réussite.

- Je dédie cet ouvrage

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise je ne saurais point te remercier comme il se doit ton affection me couvre ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager que ce travail traduit ma gratitude et mon affection

- **A mes sœurs « Salima, mansouria, hadil » et mon cher frère « soufien »** en témoignage de l'amour et de l'affection qui m'attachent
- **Mes neveux « ghofran, rahaf, alaa »**

Je dédie ce travail **A ma famille, mes proches, mes amis** et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité

- **A ma chère binôme « NEMOUS SABRIA »** Je voudrais te remercier pour ton entente et ta sympathie et je souhaite de bonheur et plus de succès dans ta vie

Fouzia

Résumé

L'étude et la modélisation d'une pile à combustible (PAC) est un thème d'actualité. Parmi les différents types de pile à combustible existants, la pile à membrane échangeuse de protons PEMFC (proton exchange membrane fuel cell), qui sera retenue dans le domaine des transports, pour les applications portables et le stationnaire. Pour ces applications, la maîtrise de leur gestion présente un défi qui est très complexe, car elle est influencée par la gestion simultanée des transferts de réactifs (hydrogène et oxygène), de l'eau (produite par la réaction) et de la chaleur pour mieux comprendre certains effets et phénomènes dans le système PAC, une modélisation sous Matlab/Simulink a été notre objectif.

Mots clés : Pile à combustible, modélisation, hydrogène, oxygène, dynamique, énergie.

Abstract

The study and modelling of a fuel cell (PAC) are currently trending topics. Among the various types of existing fuel cells, the proton exchange membrane cell (PEMFC) is particularly suited for applications in the field of transportation, as well as for portable and stationary use. However, managing these applications presents a complex challenge due to the simultaneous control of reactant transfers (hydrogen and oxygen), water produced by the reaction, and heat within the core of the stack. To better understand specific effects and phenomena within the fuel cell system, we employ modelling in Matlab/Simulink.

Keywords: Fuel cell, modelling, hydrogen, oxygen, dynamics, energy.

الملخص

دراسة ونمذجة خلية الوقود (PAC) هو موضوع الساعة. ومن بين الأنواع المختلفة من خاليا الوقود الحالية، نجد خلية ذات غشاء تبادل البروتونات (PEMFC) التي ستعتمد في مجال النقل، التطبيقات النقالة وكذا الثابتة. في هذه التطبيقات، يمثل التمكن من إدارتها تحديا جد معقد لأنه يتأثر في آن واحد بعملية انتقال المتفاعلات الهيدروجين والأكسجين والمياه التي ينتجها التفاعل وكذا الحرارة من أجل فهم أفضل لبعض الآثار والظواهر في خلية الوقود (PAC) فإننا نلجأ الاستخدام النمذجة في

Matlab/Simulink

كلمات مفتاحية: خلية الوقود، النمذجة، الهيدروجين، الأكسجين، ديناميكية، الطاقة

Liste des figures

Figure I.1 : Historique de la pile à combustible .	7
Figure I.2 : Francis Thomas Bacon et sa pile à combustible	7
Figure I.3 : Quelques prototypes de véhicules fonctionnant avec une pile	8
Figure I.4 : Catalyseur du côté cathode.	9
Figure I.5 : Vue éclatée d'une pile à combustible.	10
Figure I.6 : Schéma de principe de fonctionnement d'une pile à combustible	11
Figure I.7 : Principe de la réaction catalytique dans l'électrode volumique.	11
Figure I.8 : Les différents types de réservoirs gazeux	15
Figure I.9 : Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide (LINDE)	16
Figure I.10 : Développement du stockage solide depuis 50 ans	16
Figure I.11 : Principe de la pile à combustible alcaline	18
Figure I.12 : Principe de la pile à combustible MCFC	19
Figure I.13 : Principe de la pile à combustible SOFC	20
Figure I.14 : Principe de la pile à combustible à acide phosphorique.	21
Figure I.15 : Principe de la pile à combustible DMFC	21
Figure I.16 : Ordinateur portable avec une pile à combustible	23
Figure I.17 : Exemple Pile MCFC. Mise en place par Dalkia	23
Figure I.18 : L'utilisation de la pile à combustible aux transports.	24
Figure II.1 : Assemblage membrane-électrodes de sept couches de la compagnie 3M.	27
Figure II.2 : Membrane DuPont	28
Figure II.3 : Plaques bipolaire de pile PEM.	28
Figure II.4 : Principe d'une pile PEM	30
Figure II.5 : Schéma des différentes dégradations de la pile PEM	31
Figure II.6 : Phénomènes thermiques au sein d'une cellule électrochimique type PEM	35
Figure III.1 : Caractéristique tension-courant de la PEMFC	40
Figure III.2 : Courbe de polarisation typique des piles à combustible.	41

Figure III.3: modèle électrochimique simplifié de pile à combustible PEM	43
Figure III.4: Résumé graphique des modèles statiques.....	50
Figure IV.1 : Modèle général de la pile de type PEMFC	58
Figure IV.2 : Schéma de le montage PAC-charge.....	59
Figure IV.3 : Paramètres du modèle pile à combustible PEM	59
Figure IV.4 : courbe de polarisation de la pile à combustible	60
Figure IV.5 : Fonctionnement à tension et courant nominaux	61
Figure IV.6 : Effet de PH ₂ sur la tension et sur le courant.....	62
Figure IV.7 : Effet de PO ₂ sur la tension et sur le courant.....	63
Figure IV.8 : Effet de la température sur la tension et sur le courant.....	64
Figure IV.9 : Schémas de montage pour l'analyse du régime dynamique.....	65
Figure IV.10 : Tension et courant de la PAC	66
Figure IV.11 : Zoom sur la Tension et courant en régime dynamique.....	67
Figure IV.12 : Schémas de montage d'un hacheur boost.....	68
Figure IV.13 : Montage pour l'analyse du régime dynamique avec utilisation de l'hacheur boost.....	68
Figure IV.14 : Courant et tension de la PAC.....	69
Figure IV.15 : Courant et tension de la charge.....	69

Listes des tableaux

Tableau I.1 : Différents types de piles à combustible.	22
--	----

Liste des abréviations

- PAC :** Pile à combustible.
MCFC : Pile à combustible à carbonate fondu.
SOFC : Pile à combustible à oxyde solide.
AFC : Pile à combustible alcaline.
DMFC : Pile à combustible à méthanol direct.
PEMFC : Pile à combustible à membrane d'échange de protons.
PAFC : Pile à combustible à acide phosphorique.
Convertisseur DC-DC : convertisseur courant continue – continue

Symboles :

- Eth:*** Potentiel théorique fonction de la température et de la pression
- η_{act} :** Pertes par activation.
- η_{conc} :** Pertes par diffusion
- η_{ohmc} :** les pertes ohmiques
- ΔG :** La variation d'enthalpie libre ou encore appelée variation d'énergie libre de Gibbs
- ne:*** nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique élémentaire, dans le cas la réaction oxygène - hydrogène,
- F :*** constante de faraday
- E :*** force électromotrice (f.e.m.) de la pile
- V_F :** Tension de sortie de la pile à combustible.
- E_{NL} :** Pas de tension de charge de la pile à combustible.
- V_{RA} :** Chute de tension due à la perte d'activation.
- V_{RC} :** Chute de tension due à une perte de concentration.
- V_{RO} :** Chute de tension due à une perte ohmique.
- P1 :*** Pression partielle d'hydrogène.
- P2 :*** Pression partielle d'oxygène.
- T :*** température de cellule.
- x_{H_2O} :** est la fraction molaire de saturation de l'eau dans le gaz humidité et supposée $\approx 50\%$,
- P_{node} :** est la pression de hydrogène à l'anode est

ξ_1, ξ_2, ξ_3 et ξ_4 : coefficients paramétriques appropriés à chaque modèle physique de PAC

A_{fc} : Surface active de la pile à combustible (cm²)

CH_2 : Représente les concentrations d'hydrogène (mol/cm³).

Co_2^* : Représente les concentrations de l'oxygène (mol/cm³).

P_{cath} : Pression de l'oxygène à la cathode.

R_c : la résistance équivalente de contact à la conduction des électrons.

R_m : la résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons.

l : Épaisseur de la membrane (μm).

rm : Résistance spécifique de la membrane (ohm.cm).

T : la température de la pile (Kelvin).

Est le taux d'hydratation (teneur en eau dans la membrane)

rM : est la résistance spécifique de la membrane

J : est la densité de courant du fonctionnement permanente (A/ cm²),

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

E_0 : Tension réversible sans pertes de la pile à combustible,

I : Courant délivré par la pile,

i_0 : Courant de l'échange à laquelle la surtension commence à se déplacer à partir de zéro,

A : Pente de la droite de Tafel,

i_{lim} : Courant limite,

B : Constante de transfert de masse,

i_n : Courant interne,

U : taux d'utilisation

N_0 : nombre de cellules en série

K_r : la constante de modélisation.

V_{stack} : Tension de l'assemblage

Table des matières

Introduction Générale	2
<i>Chapitre I : Recherche bibliographique sur la pile à combustible</i>	
I.1 Introduction	6
I.2 Définition.....	6
I.3 Historique	6
I.4 Structure de la pile à combustible.....	8
I.4.1. Électrodes.....	8
I.4.2. L'électrolyte.....	9
I.4.3. Plaques bipolaires	9
I.5 Fonctionnement d'une pile à combustible.....	10
I.5.1. Alimentation des piles en combustible	12
I.6 Procédés de production d'hydrogène	12
I.6.1. La production à partir d'énergies fossiles.....	12
I.6.2. Production d'hydrogène à partir d'énergies renouvelables	13
I.7 Stockage de l'hydrogène	15
I.7.1. Le stockage sous pression.....	15
I.7.2. Le stockage liquide	15
I.7.3. Le stockage solide.....	16
I.8 Différents types de piles à combustibles	17
I.8.1. Pile Alcaline AFC	17
I.8.2. Pile à carbonate fondus (MCFC)	18
I.8.3. Pile à oxyde solide (SOFC)	19
I.8.4. Pile à acide phosphorique (PAFC).....	20
I.8.5. Pile à méthanol direct (DMFC)	21
I.9 Domaines d'application.....	22
I.9.1. Applications portables	22

I.9.2. Applications stationnaires	23
I.9.3. Application transport	23
I.10 conclusion	24

Chapitre II : La pile à combustible type PEMFC

II.1 Introduction	26
II.2 Construction de pile à combustible de type PEM	26
II.2.1. Assemblage membrane-électrodes	26
II.2.1.1. Electrodes	27
II.2.1.2. Electrolyte	27
II.2.1.3. Plaque bipolaire	28
II.2.2. Humidificateur	29
II. 3 Le principe de fonctionnement de la PEMFC	29
II .4 Système pile à combustible PEM	30
II.4.1. Système auxiliaire	30
II.4.2. Alimentation de pile à combustible de type PEM	30
II.4.2.1. Circuit d'alimentation en hydrogène	30
II.4.2.2. Circuit d'alimentation en air	31
II.5 Dégradation de la pile PEM	31
II.5.1. Les défauts de la pile PEM	32
II .5.1.1. Dégradations liées à la gestion de l'eau	32
II .5.1.2. Dégradations liées à une mauvaise gestion des débits, des pressions, des températures et de l'humidité relative des gaz	32
II.5.1.3. Contamination par les réactifs	33
II.5.1.4. Vieillessement naturel	33
II.6 Description du Stack de type PEM	33
II.7 Phénomènes de la pile PEM	33
II.7.1. Phénomènes fluidiques	33

II.7.1. Phénomènes fluidiques.....	33
II.7.2. Diffusion des gaz.....	34
II.7.3. Phénomènes électrochimiques.....	34
II.7.4. Phénomènes ohmiques : circulation de protons.....	34
II.7.5. Transport d'eau.....	35
II.7.6. Phénomènes thermiques.....	35
II.8. Rendement de pile à combustible.....	36
II.8.1. Rendement matière - Quantités de combustibles.....	36
II.8.2. Rendement thermodynamique.....	36
II.8.3. Rendement voltaïque.....	37
II.8.4. Rendement global.....	37
II.9 Conclusion.....	37

Chapitre III : Modélisation de la pile à combustible type PEMFC

III.1 Introduction.....	39
III.2 Tension à vide E de la PAC.....	39
III. 2.1. Courbe de polarisation (I-V) de la PEMFC.....	41
III. 3 La modélisation de la pile à combustible.....	43
III.3.1. Modèle physique.....	43
III.3.2. Modèle mathématique.....	43
III.3.3. Modèle statique.....	44
III.3.3.1 Modèle d'Amphlett et al.....	44
III.3.3.2. Model de Larminie-Dicks.....	49
III.3.3.3. Modèle de Chamberlin-Kim.....	51
III.4 Les caractéristique des modèles.....	52
III.4.1. Le débit d'hydrogène et d'oxygène à l'entrée.....	52
III.4.2. La résistance interne.....	52

III.4 Les caractéristique des modèles.....	52
III.4.1. Le débit d'hydrogène et d'oxygène à l'entrée.....	52
III.4.2. La résistance interne.....	52
III.4.3. Les pertes ohmiques.....	52
III.4.4. La surtension d'Activation.....	53
III.4.5. Résistance d'activation R_a	53
III.4.6. La constante de modélisation K_r	53
III.4.7. La pression de l'hydrogène.....	53
III.4.8. Pression d'oxygène P_{O_2}	54
III.4.9. Pression de l'eau.....	55
III.4.10. Potentiel thermodynamique.....	55
III.5 Conclusion.....	56

Chapitre IV : Simulation de la pile à combustible type PEMFC

IV.1 Introduction.....	58
IV.2 Présentation du modèle Simulink de la pile PEMFC.....	58
IV.3 Fonctionnement nominal.....	58
IV.3.1. Caractéristique courant-tension et courbe de puissance.....	59
IV.4 Effet de la pression de l'hydrogène.....	61
IV.5 Effet de la pression de l'air (oxygène).....	63
IV.6 Effet de la température.....	64
IV.7 Régime Dynamique.....	65
IV.7.1. Cas d'une charge RL connectée directement à la pile à combustible.....	65
IV.7.2. Cas d'une charge RL connectée à la pile à combustible par l'intermédiaire d'un hacheur boost (élevateur).....	67
IV.8 Conclusion.....	70

IV.8 Conclusion	70
Conclusion générale.....	72
Références Bibliographies	74

Introduction Générale

Introduction Générale

Les questions énergétiques recouvrent à l'heure actuelle deux enjeux. L'un est lié au risque d'épuisement des ressources fossiles et fissiles, l'autre est environnemental. Les sources utilisées aujourd'hui sont en effet à réserves finies, aussi bien pour les combustibles fossiles (hydrocarbures, charbon...) que pour les combustibles fissiles (uranium).

L'utilisation de ces sources d'énergie engendre en outre des effets secondaires indésirables : émission de gaz à effet de serre dans le cas des hydrocarbures, et production de déchets difficiles à traiter dans le cas du nucléaire. Face à la diminution des ressources énergétiques, il est devenu indispensable de trouver des alternatives énergétiques possédant les mêmes propriétés que les hydrocarbures en termes de stockage et de transport.

Dans ce contexte, l'hydrogène s'avère être un candidat très sérieux, même s'il ne constitue qu'un vecteur énergétique et non une ressource primaire. De plus, l'hydrogène peut apporter une réponse aux enjeux climatiques en permettant de rationaliser l'utilisation des énergies renouvelables par nature dispersées et aléatoires.

L'hydrogène, qui n'existe pas à l'état naturel, peut en effet être synthétisé à partir des énergies renouvelables. Outre sa fonction de vecteur énergétique, est alors exploité son caractère stockable permettant d'une part, de s'affranchir du côté aléatoire de ces modes de production, et d'autre part, de répondre aux exigences fixées par les consommateurs d'énergie.

Les piles à combustible sont présentées comme l'énergie de demain, en parallèle avec l'hydrogène.

Pourtant, elles ne sont pas une technologie nouvelle, puisque leur principe de fonctionnement a été découvert en 1839...

Une pile à combustible utilise l'énergie chimique de l'hydrogène et de l'oxygène pour produire de l'électricité, sans pollution. Les autres produits sont simplement de l'eau pure et de la chaleur. Les scientifiques ont déjà et continuent à développer différents types de piles à combustible, caractérisés par la nature des gaz et de l'électrolyte utilisé, déterminant ainsi ses caractéristiques de fonctionnement.

Parmi toutes les familles existantes de piles à combustible, nous intéresserons qu'aux piles à basses températures à membranes polymères échangeuses de protons (PEM), cette technologie semble effectivement être la plus mûre et la plus proche du stade commercial.

Ce type de piles domine le marché puisqu'elles conviennent à de nombreuses applications portables et stationnaires, elles possèdent de bonnes performances et

offrent des conditions de fonctionnement moins contraignantes que les autres familles de PAC.

Elles peuvent être utilisées dans plusieurs domaines comme le transport automobile (Train *Coradia iLint* est entré en service en Allemagne en 2018 les voitures hybrides électriques à hydrogène commercialisées depuis 2016 sont Toyota, Hyundai et Honda.) les application stationnaires (Énergie verte du *Gyeonggi* Novembre 11,2011.) et les applications portables (téléphones, ordinateurs portables).

Bien que les PAC de type PEM (pile à membrane échangeuse de protons) représentent de composantes majeures capables de provoquer l'évolution du domaine énergétique, il reste néanmoins de nombreux problèmes à résoudre avant d'envisager leur développement et leur commercialisation à grande échelle. Le caractère très fortement couplé des phénomènes physicochimiques se produisant dans le cœur de la pile (réactions électrochimiques, phénomènes hydrauliques, thermiques, mécaniques, électriques...) rend cette dernière très complexe et difficile à maîtriser. En particulier, la gestion d'eau dans la membrane est l'un des problèmes les plus délicats qui affectent les performances de la PAC. Dans ce contexte, la modélisation mathématique et la simulation se positionnent comme des outils précieux pour la compréhension, la prédiction et l'amélioration du comportement des systèmes PAC.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous avons effectué une recherche bibliographique approfondie sur le principe de fonctionnement de pile à combustible. Par la suite, il sera exposé les autres types de PAC existant ainsi que les différentes applications offertes par de telles piles

Le deuxième chapitre sera consacré Choisir la pile à combustible de type PEMFC parmi les autres, selon certains critères, où nous exposons son principe de fonctionnement et nous donnons les différentes expressions des rendements de la pile à combustible PEMFC.

Dans le troisième chapitre, nous abordons la partie de la modélisation et d'identification des modèles de la pile à combustible connus. Ce chapitre vise à évaluer les différents modèles d'analyse sont utilisés pour la pile à combustible de type PEMFC.

Grâce à l'analogie entre les domaines électrique et dynamique, cette manière constitue un outil simple, évolutif et efficace. Grâce à cette modélisation, une simulation regroupe des résultats a été effectuée dans le but d'obtenir les différentes caractéristiques et l'influence des paramètres et les performances de la pile à combustible PEMFC.

Dans le dernier chapitre, nous effectuons quelques simulations de la pile à combustible de type PEMFC en utilisant le modèle d'Amphlet disponible sous MatLab/Simulink. Nous commençons par une présentation du modèle, ensuite nous analysons les effets respectifs de la pression de l'hydrogène, de la pression de l'oxygène et de la température sur le fonctionnement en régime établi et nous terminons par quelques simulations en régime dynamique.

Enfin, une conclusion générale permettra de clôturer ce manuscrit en résumant les travaux de ce mémoire.

Chapitre 01

Recherche bibliographique sur la pile à combustible

I.1 Introduction

La pile à combustible est-elle une source d'énergie compatible avec le développement durable ? Les piles à combustibles sont souvent présentées comme la solution du futur dans les domaines de production d'énergie électrique. On ne peut plus entrer dans l'ère de l'écologie sans parler ou entendre de la pile à combustible et du potentiel de cette technologie.

La pile à combustible est une bonne alternative à l'énergie fossile (une conversion énergétique 3 fois plus importante que celle de l'essence) une diminution des pertes due à la conversion importante. et aujourd'hui les piles à combustible sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les automobiles, les engins spatiaux, les communications. L'avantage d'une pile à combustible est que son efficacité n'est pas soumise à la loi de Carnot, c'est-à-dire qu'elle est indépendante de la température du réservoir. Elle a un rendement plus élevé à charge partielle par rapport aux moteurs à combustion interne. Elles sont classées soit par le type d'électrolyte utilisé, soit par le type de combustible. Le présent chapitre résume une étude théorique bibliographique sur la pile à combustibles.

I.2 Définition

Une pile à combustible est un générateur d'énergie électrique. Elle transforme directement l'énergie chimique du combustible en énergie électrique. C'est un système qui ne produit pratiquement pas de nuisances sonores, puisqu'il ne comporte pas de composants mécaniques en mouvement, comme les turbines et les moteurs. De plus, le courant électrique est produit tant que la pile est alimentée conjointement en combustible (hydrocarbures, alcools, biomasse, gaz naturel, hydrogène) et en comburant (oxygène de l'air). C'est ce qui la différencie des batteries, accumulateurs et autres piles. [1].

I.3 Historique

La flèche chronologique de l'historique de la pile à combustible est représentée en (**figure I.1**) :

1802 : La découverte du principe de fonctionnement de la **PAC** par *Sir Henri David* (*production de l'énergie électrique par l'électrolyse inverse de l'eau*),

1838 : le Suisse *Christian Schönbein* découvre l'effet de la **PAC**.

1845 : *L'Anglais William Grove* et le Suisse *Christian Schönbein* ont pu créer un premier prototype en, prenant le nom de « *Gas Battery* ».

1889, *Ludwig Mond* et son assistant *Charles Langer* créent la pile à combustible avec des électrodes en platine perforées développant une tension de 0,75 V pour une densité de flux (quantité de chaleur passant par unité de surface) d'environ **2 A/m²**, d'où le nom de « *Fuel Cell* ».

1921, le Suisse *Emil Baur* améliore le rendement de la pile à combustible en faisant fonctionner cette dernière à haute température (**1000 °C**).

1932 : l'Anglais *Francis Thomas Bacon*, de l'université de Cambridge, reprend les travaux de Mond et Langer en remplaçant les éléments de platine par du nickel et de l'acide phosphorique par de l'hydroxyde de sodium. Il s'agira de la première pile de type alcaline (*AFC, Alkaline Fuel Cell*).

1933, *Emile Baur* arriva à la conclusion que la configuration optimale de la pile est l'association de l'hydrogène comme combustible et d'un composé alcalin comme électrolyte.

Dans les années 60, la pile à combustible de *M. Bacon* est utilisée par la **NASA** comme générateur pour leurs engins spatiaux habités.[2].

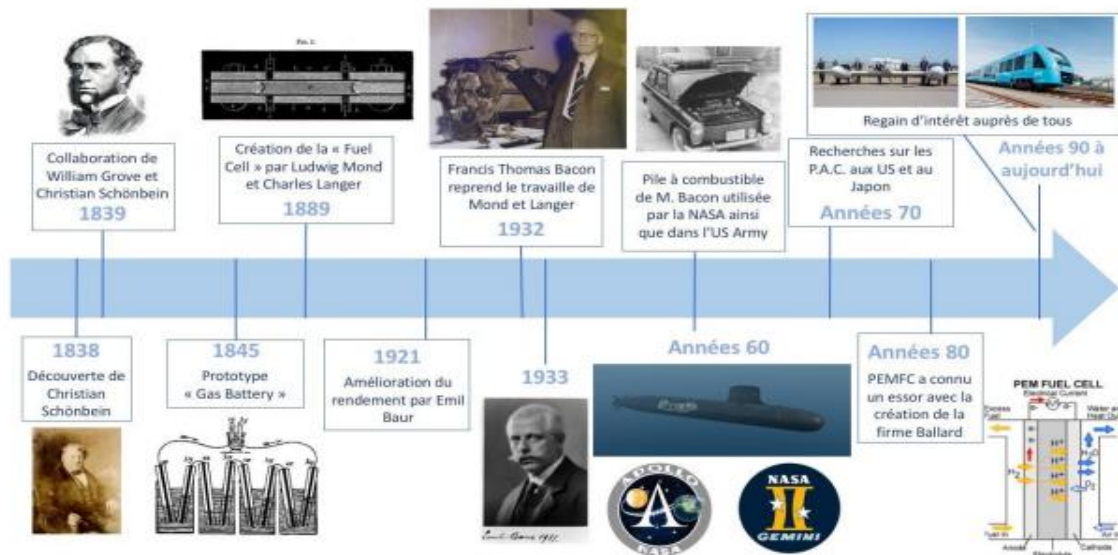


Figure I.1 : Historique de la pile à combustible [2].



Figure I.2 : Francis Thomas Bacon et sa pile à combustible [3]

Parmi les premiers prototypes de véhicules fonctionnant avec une pile : un tracteur électrique et une voiture Austin A40 (cette dernière a une autonomie de 300 km, et a parcouru pendant 3 ans un total de 16 000 km) (**figure I.3**).



Tracteur électrique

Austin A40

Figure I.3 : Quelques prototypes de véhicules fonctionnant avec une pile.[4]

Pendant les années **70**, de plus en plus de recherches sur les piles à combustible (*Etats-Unis et Japon*) ont été effectuées. Dans les années **80**, dû au coût de fabrication des matériaux mais aussi de son volume et de son poids cela rend difficile son intégration à des systèmes de petite taille. Cependant elle se poursuit au Japon et en Amérique. A partir des années **1990** les piles à combustibles connaissent un regain d'intérêt auprès de tous.

I.4 Structure de la pile à combustible

La pile à combustible se compose de deux électrodes (anode et cathode). Chaque type de pile a sa structure géométrique propre, cependant les composants principaux restent les mêmes. Le cœur de la pile est constitué : d'une anode (électrode chargée positivement) et une cathode (électrode chargée négativement), séparées par un électrolyte (un matériau qui bloque le passage des électrons). L'assemblage de ces composants ainsi que leur nature dépendent du type de pile. Ils ont cependant le même rôle.

I.4.1. Électrodes

Les électrodes sont le lieu des réactions d'oxydation de l'hydrogène à l'anode et de réduction de l'oxygène à la cathode. Elles doivent assurer le transfert des protons issus de l'oxydation de l'hydrogène, des sites catalytiques de l'anode vers les sites catalytiques de la cathode via la membrane. D'autre part les électrons produits à l'anode doivent être redistribués à la cathode par l'intermédiaire du circuit externe. Par conséquent, les électrodes doivent être à la fois conducteur électrique et protonique. En plus, elles doivent aussi permettre le passage des gaz jusqu'aux catalyseurs. Les électrodes sont généralement structurées en deux parties : une première partie constituant la zone active, lieu des réactions électrochimiques et une seconde partie constituant la zone diffusion elle qui assure l'approvisionnement de la zone active en gaz.

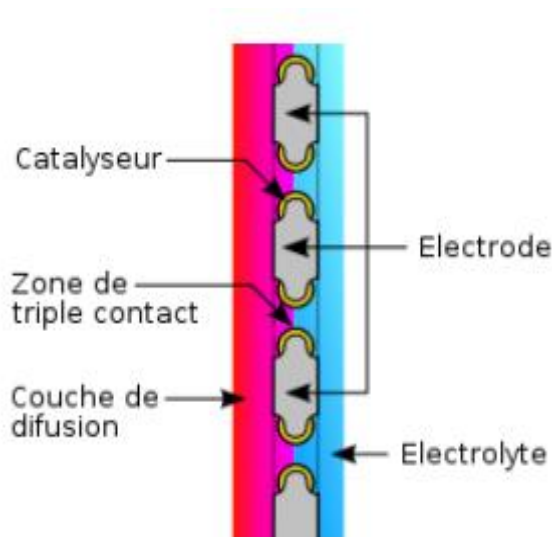


Figure I.4 : Catalyseur du côté cathode.

I.4.2. L'électrolyte

L'électrolyte varie en fonction du type de pile il autorise les espèces ioniques (pas les électrons) à passer de l'anode à la cathode.

En solution ou à l'état liquide, l'électrolyte est conducteur et se dissocie en anions et en cations par l'action d'un courant électrique. L'électrolyte est un élément de l'électrolyse.

I.4.3. Plaques bipolaires

Ces plaques sont collées aux supports de l'anode et de la cathode. Elles permettent de :

- Canaliser les gaz venant de l'extérieur
- Collecter le courant
- Gérer les flux

Généralement en graphite, ces plaques doivent conduire le courant, mais aussi permettre de diffuser des gaz jusqu'aux électrodes (pour les piles de type PEMFC). Elles doivent résister aux agressions du milieu (acide ou basique) et aussi être imperméables aux gaz réagissant (sous peine de provoquer un court-circuit chimique). Situées au cœur des piles à combustible, les plaques bipolaires assurent la conduction des électrons, ce qui permet l'alimentation en gaz et l'évacuation de l'eau formée.

Des canaux sont gravés dans ces plaques pour permettre le passage des réactifs

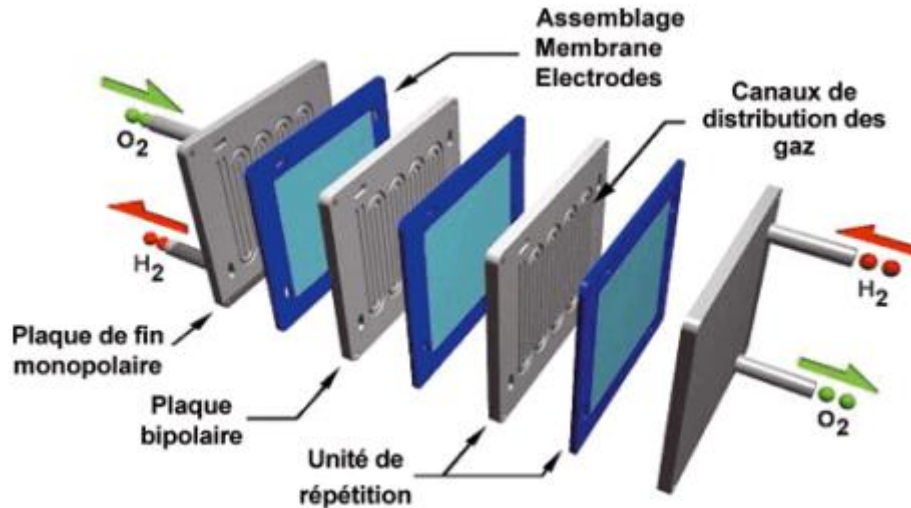


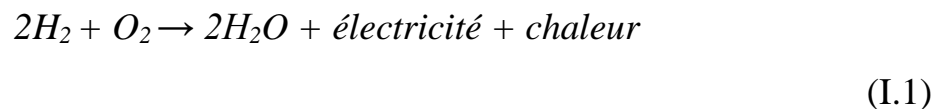
Figure I.5 : Vue éclatée d'une pile à combustible.

Pour le bon fonctionnement de la pile, il est indispensable d'ajouter d'autres composants. Il s'agit :

- Des réservoirs pour l'hydrogène et l'eau,
- Du compresseur pour l'air,
- De l'humidificateur,
- Des échangeurs de chaleur pour refroidir la pile et
- L'onduleur pour transformer le courant continu en sortie de pile. [5] [6].

I.5 Fonctionnement d'une pile à combustible

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible est décrit par une relation chimique est une oxydoréduction. Elle fait réagir l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'électricité, de l'eau et de la chaleur, selon la réaction chimique globale suivante : [7]

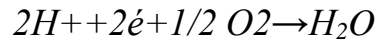


Cette réaction s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) qui seront les conducteurs électroniques, séparées par un électrolyte solide qui sera le conducteur protonique. Plus précisément, les réactions suivantes interviennent aux deux électrodes :

A l'anode : couple H⁺/H₂ (électrolyte acide) :



A la cathode : couple O₂/H₂O



(I.3)

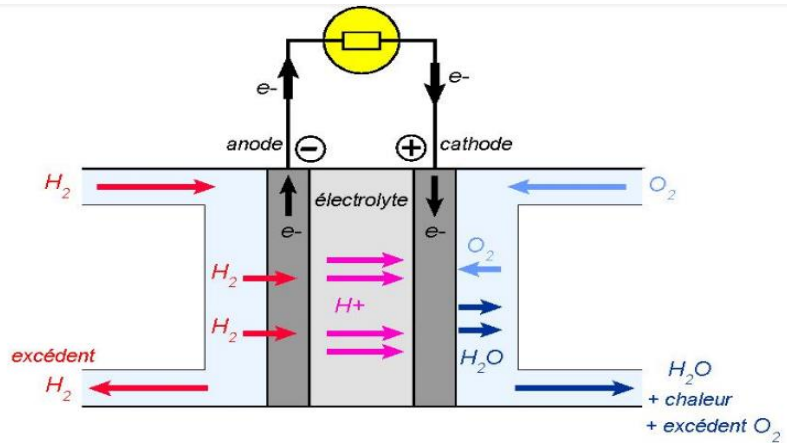


Figure I.6 : Schéma de principe de fonctionnement d'une pile à combustible

Ces réactions d'oxydation de l'hydrogène (à l'anode) et de réduction de l'oxygène (à la Cathode) s'effectuent à l'interface électrolyte/électrode en présence d'un catalyseur (platine), en des points appelés « points triples » Voir (**figure I.7**) en ces points, on trouve, autour de la particule de catalyseur :

- Une continuité physique avec l'électrolyte pour assurer la conduction des protons H⁺.
- Une continuité physique avec le conducteur électronique qu'est l'électrode, pour assurer la conduction des électrons e⁻.
- Une structure poreuse capable d'assurer la diffusion de l'hydrogène ou de l'oxygène moléculaire.
- Une structure hydrophobe pour assurer l'élimination de l'eau formée, dans le cas de la Cathode
- Une structure thermiquement conductrice pour assurer l'évacuation de la chaleur de réaction [8].

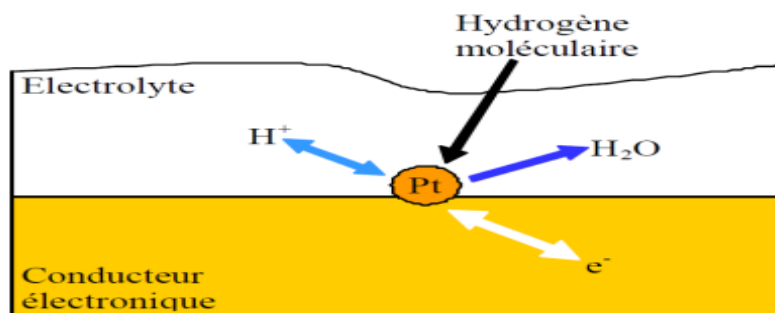


Figure I.7 : Principe de la réaction catalytique dans l'électrode volumique. [8]

I.5.1. Alimentation des piles en combustible

Les piles fonctionnent essentiellement par l'hydrogène comme combustible, ou dans certains cas avec un mélange hydrogène monoxyde de carbone. L'intégration d'une unité de reformage dans le système, permettrait l'utilisation d'autres combustibles, tels que le gaz naturel et des hydrocarbures légers. L'unité de reformage permet de produire un gaz riche en hydrogène à partir d'un composé hydrocarboné (méthanol, éthanol, méthane, essence ...) et d'air et/ou d'eau. On distingue deux systèmes de production de l'hydrogène au sein d'une pile, soit le reformage interne pour les piles fonctionnant à haute température, MCFC et SOFC, soit le reformage externe pour les piles fonctionnant à des basses et moyennes températures, PEMFC et PAFC [9].

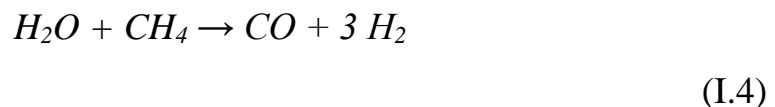
I.6 Procédés de production d'hydrogène

I.6.1. La production à partir d'énergies fossiles

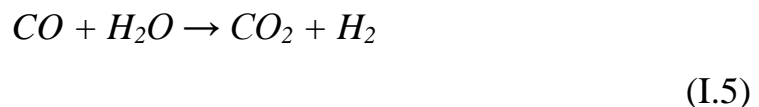
Actuellement, 95 % de l'hydrogène consommé à l'échelle mondiale est produit à partir de gaz naturel ou de charbon [10].

- **Vaporeformage des hydrocarbures**

Le vaporeformage, ou reformage à la vapeur, consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau et en présence d'un catalyseur à base de nickel, à haute température (840 à 950°C) et à pression modérée (20 à 30 bar).



Le gaz de synthèse obtenu n'est pas un mélange simple d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Du fait des différentes réactions mises en jeu,



il contient également du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau ($H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O$) ainsi que des hydrocarbures résiduels. Le vaporeformage est généralement effectué à partir de gaz naturel. Il peut également être à partir de méthane ou de naphta [11].

- **L'électrolyse d'eau**

L'électrolyse est l'action de décomposer l'eau sous l'effet d'un courant électrique. Ce phénomène résulte des réactions chimiques d'oxydo-réduction qui surviennent lorsque deux électrodes, reliées à un générateur de courant électrique continu et séparées par un électrolyte (substance conductrice du courant électrique) sont plongées dans l'eau. Dans le but de déterminer un sens de circulation du courant

et des électrons, les deux électrodes sont appelées cathode et anode, auxquelles sont respectivement attribuées les réactions de réduction et d'oxydation. Trois types d'électrolyseurs à eau ont été développés

➤ **Electrolyseurs alcalins**

C'est le procédé le plus utilisé en industrie et donc mature. Il utilise un électrolyte liquide d'hydroxyde de potassium, mais des travaux de R&D étudient son remplacement par des membranes solides conductrices d'ions OH⁻.

➤ **Electrolyseurs PEM**

(Proton Exchange Membrane) : Cette technologie utilise un électrolyte solide à membrane polymère PEM, conductrice de protons. L'utilisation d'un électrolyte solide fiabilise le procédé, d'autant plus que l'électrolyte liquide de prédilection (potasse) est corrosif. L'électrolyse membrane acide adaptée aux petites capacités est déjà mature, car utilisée depuis plusieurs dizaines d'années pour des applications sous-marines et spatiales.[12].

➤ **Electrolyseurs à haute température**

L'électrolyse de l'eau à haute température ou EHT (entre 700 et 1000°C) est une technique similaire à l'électrolyse alcaline, mais qu'elle utilise de la vapeur d'eau au lieu de l'eau liquide. La vapeur d'eau est dissociée à la cathode ou à l'anode selon la nature de l'électrolyte [13].

1.6.2. Production d'hydrogène à partir d'énergies renouvelables

• **Gazéification de la biomasse :**

La production d'hydrogène à partir de la biomasse repose principalement sur le procédé de gazéification thermique par lequel des composés organiques tels que le bois, les produits agricoles, les déchets urbains, se décomposent principalement en hydrogène et monoxyde de carbone. Le terme gazéification décrit le processus thermo-chimique se déroulant à température élevée (800-1100°C) entre la biomasse et un réactif gazeux (air, oxygène, vapeur d'eau) pour produire un gaz de synthèse riche en CO et H₂. La différence par rapport à la combustion se situe dans la quantité suffisante pour conduire à l'oxygène utilisée (oxygène de l'air, oxygène de la vapeur) qui n'ait pas en quantité suffisante pour conduire à l'oxydation totale de la biomasse (combustion). Le procédé de production d'hydrogène par gazéification de la biomasse comporte quatre principales étapes [14] :

- Production du gaz de synthèse,
- Purification du gaz de synthèse par élimination des impuretés (H₂S, NH₃, ...),

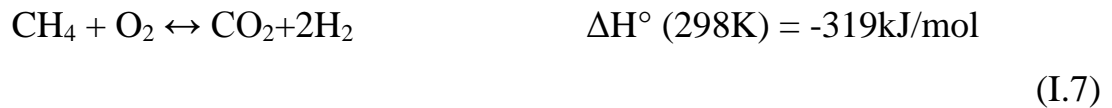
- Réaction de water-glas-shift (WGS) en vue de convertir le monoxyde de Carbone contenu dans le gaz de synthèse en hydrogène en présence de la vapeur d'eau,
- Purification et production d'hydrogéné à grande pureté.[15].

• **Procède biologiques de production d'hydrogène**

L'innovation majeure de la production de l'hydrogène par les sources biologique, repose sur l'utilisation d'organismes vivants capables, grâce à leur pouvoir de conversion photochimique de convertir l'énergie solaire en hydrogène. La production biologique de l'hydrogène est définie comme le résultat du métabolisme d'un organisme vivant qui libère, dans des conditions données, de l'hydrogène gazeux comme métabolite primaire. [16].

• **L'hydrogène à partir de l'oxydation partielle**

On peut synthétiser l'hydrogène par l'oxydation des hydrocarbures en présence d'air ou d'oxygène pur, cette procédure appelée l'oxydation partielle qui est également un processus de production maîtriser. Dans le cas du méthane l'oxydation partielle de ce dernier peut être décrite par les équations suivantes :



Ces types des réactions sont exothermiques et se déroulent (en général) sans catalyseur. Mais l'oxydation partielle du gaz naturel qui est composé essentiellement de méthane subit aux deux réactions suivantes :



Le bilan des deux réactions est :



La première réaction est exothermique et se caractérise par un rapport H₂/CO de l'ordre de 2 et la deuxième réaction est également exothermique et presque

complète. Pour le bilan des deux réactions, le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au méthane est de : $6/16 = 0,375$ ou 37,5%. [17].

I.7 Stockage de l'hydrogène

Une fois produit, l'hydrogène doit être stocké pour pouvoir ensuite être distribué. Il peut être stocké de trois manières différentes : gazeux, liquide ou solide. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumiques et gravimétriques et aussi par leurs aspects sécuritaires et leurs coûts.

I.7.1. Le stockage sous pression

Le stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse est une technologie mature et aussi la méthode la plus commune. Pour augmenter la densité.

Le stockage sous forme comprimée est le plus utilisé actuellement. L'hydrogène peut se stocker à température ambiante et sous pression de 200 à 700 bars, il est alors à l'état gazeux et sa densité est faible. Toutefois la compression de l'hydrogène est consommatrice d'énergie ($\approx 10\%$ de l'énergie de combustion de l'hydrogène). L'hydrogène peut être stocké dans des petites bouteilles de 10 L et jusqu'à des grands réservoirs de 10 000 L, il existe des réservoirs ronds ou cylindrique, le réservoir est fait d'alliages métalliques très résistants à la corrosion. L'intérêt de stocker l'hydrogène sous pression réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide, cette technique [18] présente des inconvénients comme : ϖ La faible densité volumétrique. ϖ La nécessité de concevoir des réservoirs résistants aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées

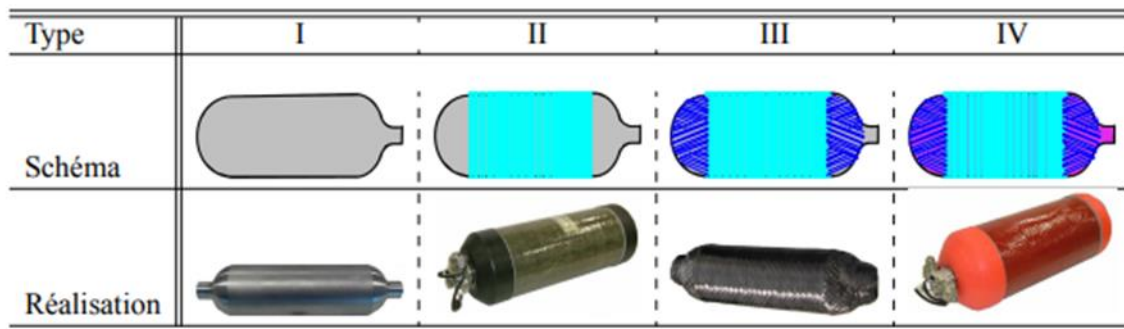


Figure I.8 : Les différents types de réservoirs gazeux

I.7.2. Le stockage liquide

Ce modèle de stockage est une solution très attractive, l'hydrogène est refroidi à -253°C et devient liquide, ce qui lui confère une densité plus élevée. Ce mode de stockage nécessite une grande quantité d'énergie de refroidissement (25 % de l'énergie de combustion de l'hydrogène). La maîtrise du stockage de l'hydrogène à des températures aussi basses a conduit à des évolutions technologiques majeures. L'hydrogène est stocké dans des réservoirs de double paroi, entre ces

dernier un espace contenant des super isolant ou d'air liquide son but est de limiter les échanges thermiques. Les réservoirs sont en acier ou en matériaux composites pour réduire leur masse (**figure I.9**). La densité de l'hydrogène à l'état liquide à une température de 20K et une pression de 1 bar est de 71,1 kg/m³ (i.e. 1 kg d'hydrogène occupe un volume de 13 L), ce qui est bien supérieure à celle de l'hydrogène gazeux sous pression. Finalement, la capacité volumique est 2 à 3 fois supérieure à celle de l'hydrogène gazeux.

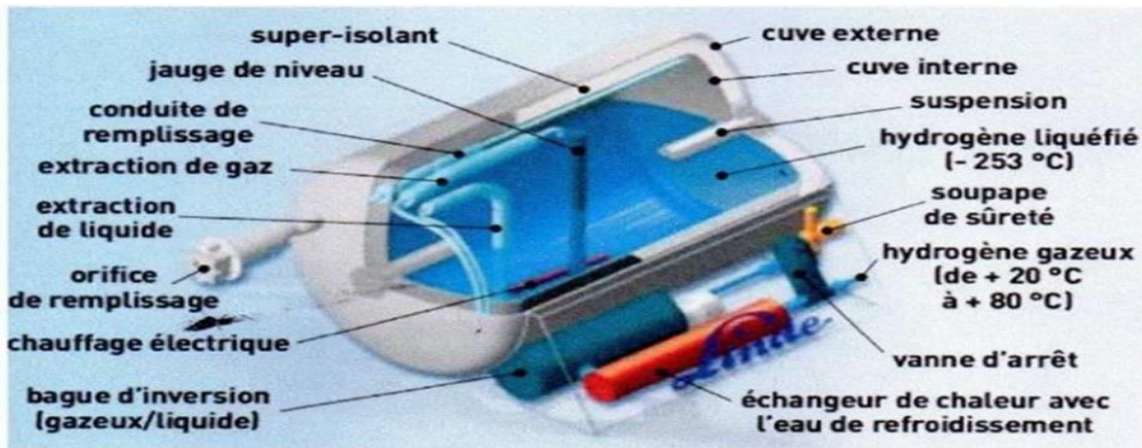


Figure I.9 : Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide (LINDE)

I.7.3. Le stockage solide

L'hydrogène peut être stocké dans des hydrures métalliques avec différents types de poudres métalliques ce qui crée un stockage solide à basse pression. Certains éléments comme les métaux et alliages ont la propriété de formés des liaisons (covalente ou ionique) avec l'hydrogène réagissant de manière réversible avec eux. Le stockage dans les hydrures utilise un réservoir rempli de certains métaux (Pd, Mg, etc.) ou composés intermétalliques qui peuvent stocker des atomes d'hydrogène dans leurs réseaux et créer des liaisons chimiques (**figure I.10**) [19].

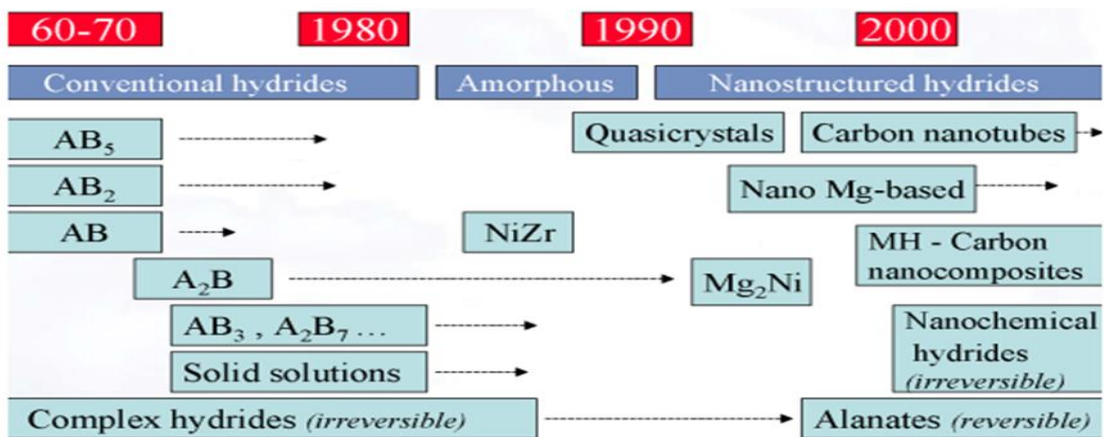


Figure I.10 : Développement du stockage solide depuis 50 ans

I.8 Différents types de piles à combustibles

On distingue plusieurs types de piles à combustible et on les classifie selon la nature de l'électrolyte utilisé. Celui-ci détermine en même temps la température de fonctionnement.

- **AFC** : Pile alcaline (Alkaline Fuel Cell)
- **MCFC** : Pile à carbonate de fondu (Molten Carbonate Fuel Cell)
- **SOFC** : Pile à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell)
- **PAFC** : Pile à acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cell)
- **PEMFC** : Pile à membrane polymère échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
- **DMFC** : Pile alimentée directement par méthanol (Direct Methanol Fuel Cell) [20].

I.8.1. Pile Alcaline AFC

Les piles alcalines sont des piles à combustible qui ont été développées au début des années 1960

Des travaux à des températures plus basses (60 à 80 degrés Celsius) ont été utilisés Les programmes spatiaux de la NASA utilisent généralement un électrolyte liquide

Hydroxyde de potassium (KOH) qui a l'avantage d'accélérer le processus de réduction de l'oxygène.

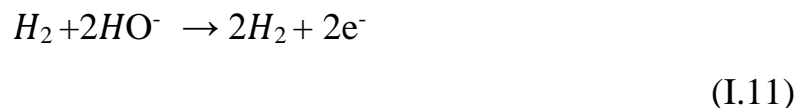
Cependant, cela ne fonctionne correctement que lorsque l'hydrogène est utilisé

L'oxygène pur est du dioxyde de carbone

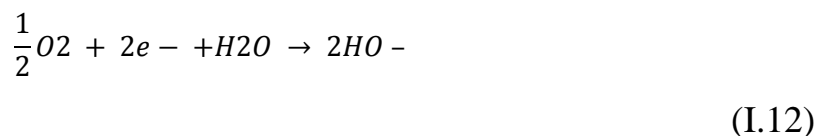
Le carbone de ce dernier réagit avec l'électrolyte KOH et forme du carbonate Potassium, qui réduit le mouvement des ions. Cette pile a un grand avantage en termes de convivialité variété de catalyseurs et a la meilleure efficacité de toutes les piles à combustible.

Les réactions qui ont lieu à l'anode et à la cathode sont les suivantes :

À l'anode, avec un catalyseur au nickel, ou au platine-palladium, on a :



À la cathode, avec un catalyseur à l'oxyde de nickel, à argent ou au platine-or, on a



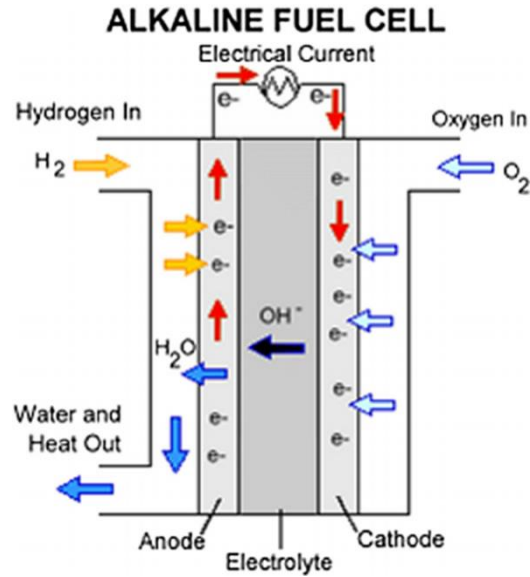


Figure I.11 : Principe de la pile à combustible alcaline

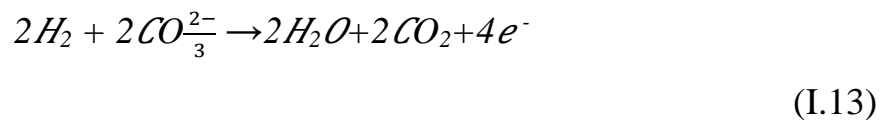
I.8.2. Pile à carbonate fondus (MCFC)

Elles sont des piles de seconde génération, car sont apparues bien après les piles fonctionnant à basses températures. Ces piles fonctionnent à des températures élevées (600°C à 700°C) elles sont insensibles aux polluants, et peuvent même consommer du CO comme carburant

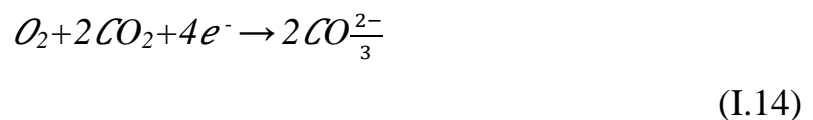
L'électrolyte est constitué d'un mélange de carbonates de métaux alcalins (carbonates de lithium, de potassium et de sodium) retenu par une matrice céramique d'oxyde d'aluminium et de lithium (LiAlO₂). Les plaques bipolaires sont faites d'acier inoxydable recouvert de nickel. Le choix des matériaux est important, en raison de la température de fonctionnement élevée et de la nature hautement corrosive de l'électrolyte

Les réactions ayant lieu dans ce type de piles sont les suivantes :

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



Et à la cathode, avec un catalyseur d'oxyde de nickel, on a:



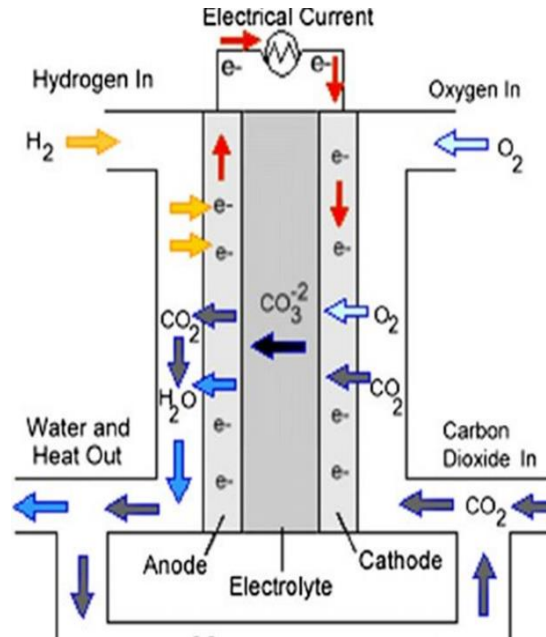


Figure I.12 : Principe de la pile à combustible MCFC.

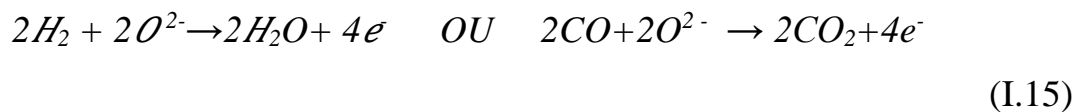
I.8.3. Pile à oxyde solide (SOFC)

La caractéristique principale de cette pile est qu'elle fonctionne à haute température qui est de l'ordre de 850 °C à 1000 °C. Cette température est obligatoire pour permettre à l'électrolyte de posséder une conductivité protonique suffisante.

L'électrolyte est solide, habituellement du Zircon (Zr₂) dopé avec de l'ytterbium (Y³⁺), lequel joue le rôle de conducteur pour l'anion oxygène (O²⁻). Contrairement aux autres technologies, la pile à oxyde solide peut être de forme tubulaire ou planaires

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

À l'anode, avec un catalyseur au cermet de zirconium et nickel on a la réaction:



Et à la cathode, dans les deux cas, à l'aide d'un catalyseur au manganite de lutétane dopé au strontium, on a la réaction:



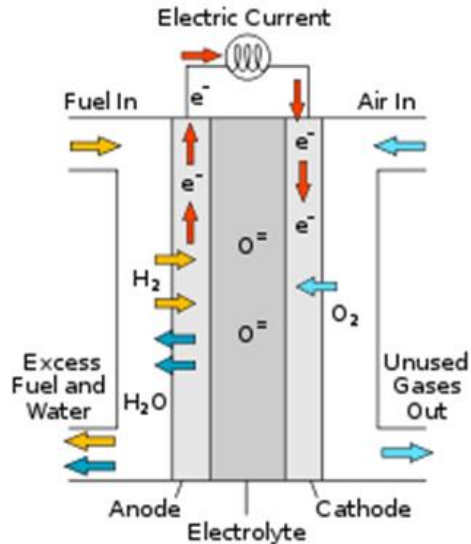


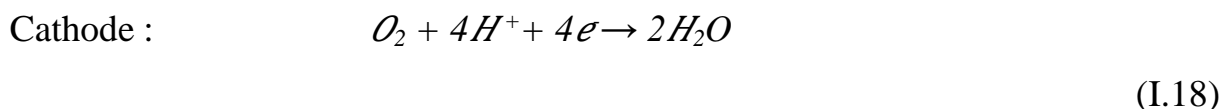
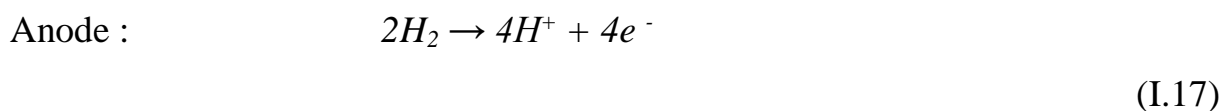
Figure I.13 : Principe de la pile à combustible SOFC

I.8.4. Pile à acide phosphorique (PAFC)

Pile à combustible acide La phosphorylation est le système le plus avancé dans le Développement et commercialisation Avec l'électrolyte est sous la forme liquide. L'acide est généralement stabilisé dans une matrice à base de SiC. La forte concentration en acide augmente la conductivité de l'électrolyte et réduit la corrosion du support d'électrode en carbone. Le catalyseur est à base de platine. Les plaques bipolaires sont deux plaques poreuses séparées par une mince feuille de graphite pour former un substrat dans lequel l'électrolyte est stocké.

Elles fonctionnent à une température égale à 210 °C, pour des pressions allant jusqu'à 6 atmosphères. La PAFC est peu sensible au CO : la pile admet jusqu'à 1% en volume. Le combustible le plus souvent utilisé est un mélange riche en hydrogène, issu du reformage du gaz naturel, au moyen de techniques conventionnelles

Les réactions qui se produisent dans une PAFC sont les mêmes que dans températures variant de (150 à 220°C)



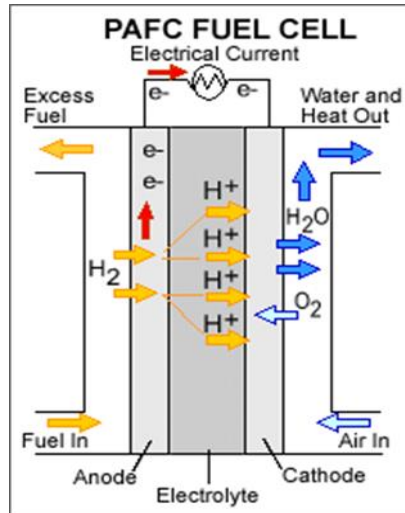


Figure I.14 : Principe de la pile à combustible à acide phosphorique.

I.8.5. Pile à méthanol direct (DMFC)

Une pile qui utilise du méthanol et l'eau comme combustible directement sur l'anode. Elle utilise un électrolyte polymérique échangeur d'ions qui se présente sous forme de membrane.

Le catalyseur à l'anode est composé d'un mélange de ruthénium et de platine qui empêche l'empoisonnement par le monoxyde de carbone, les réactions suivantes se produisent à des températures de fonctionnement ne dépassant jamais 80°C:

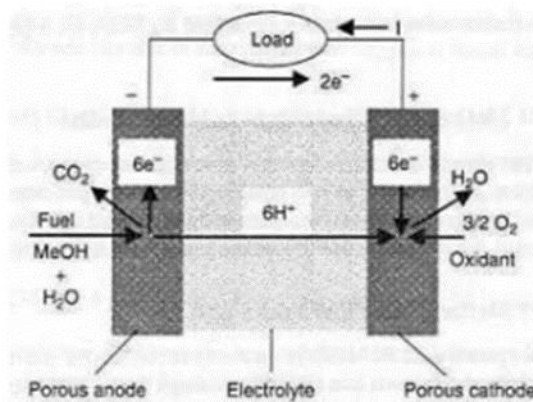
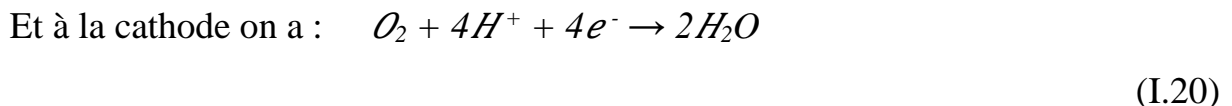
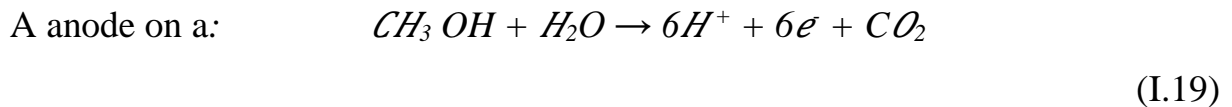


Figure I.15 : Principe de la pile à combustible DMFC

Le tableau ci-dessous résumé les différents types de piles à combustible

Tableau I.1 : Différents types de piles à combustible. [21]

	AFC	PAFC	PEMFC	DMFC	MCFC	SOF
	Basse température			Haute température		
Température	50 à 250°C	150 à 220°C	70à100°C → 200°C	70-90°C	600 à 800°C	700 à 1050°C
Electrolyte	Potasse(KO H) liquide	Acide phosphorique liquide	Membrane en Polymère solide	Membrane en polymère solide	Sel de Carbonate fondu liquide	Céramique Solide
Combustibles Possibles	Hydrogène	Hydrogène Gaz naturel (reformage)	Hydrogène	Méthanol	Hydrogène, Gaz naturel, Méthanol	Hydrogène, Gaz naturel, Méthanol
Gamme de Puissance	1W à 100KW	200 KW à 100 MW	1W à 10MW	1W à Plusieurs KW	500 KW à 10 MW	1 KW à 100 MW
Rendement Electrique	55-60%	35-45% +75% en cogénération	30-45%	20 -30 %	50-60%	50-55% 70% en cogénération
Applicat-ions	Spatial Défense, Equipement s portables	Stationnaire, Cogénération transport	Spatial transport, Stationnaire, Equipement portable	Transport Equipements portable	Stationnaire Transport, Cogénération,	Stationnaire cogénération
Etat du marché	Commercia-lisée	Commercia-lisée	Commercia-lisée R&D	Commercia-lisée R&D	R&D	R&D exrémentale

I.9 Domaines d’application

Les marchés potentiels des piles à combustible apparaissent aujourd’hui multiples, ils sont généralement classés en trois grandes familles d’application : portables, stationnaires et transport

I.9.1. Applications portables

Pour des applications portables, les piles à combustible sont en concurrence avec les batteries. On espère gagner en temps d’autonomie et pouvoir recharger plus vite des réserves d’énergie épuisées. Les piles utilisées dans ce domaine doivent être extrêmement robustes et peu sensibles aux conditions extérieures, seulement deux types de piles sont susceptibles d’avoir des applications portables, les PEMFC et DMFC, qui sont caractérisées par leur faible température de fonctionnement variable entre 60 et 80°C, ce qui diminue les problèmes de gestion thermique et fonctionnent à température ambiante.

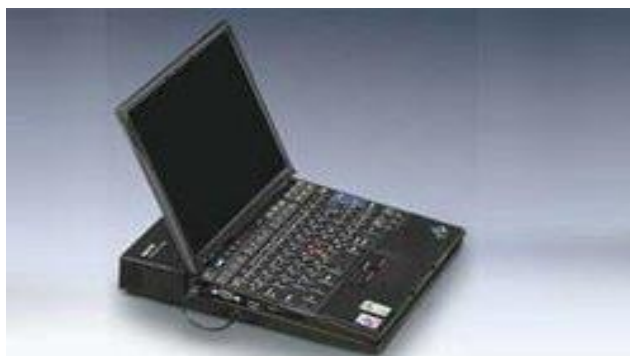


Figure I.16 : Ordinateur portable avec une pile à combustible

I.9.2. Applications stationnaires

L'avantage des piles à combustible dans ce domaine est la production simultanée de l'électricité et de la chaleur, les types SOFC et MCFC sont mieux adaptées à la cogénération d'électricité et de chaleur. La pile à combustible commence à intéresser de nombreux industriels de ce secteur, en particulier en France, Japon, Etats-Unis, etc. L'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications :

- La production collective (200 kW à quelques MW)
- La production domestique ou individuelle (2 à 7 kW) .



Figure I.17 : Exemple Pile MCFC. Mise en place par Dalkia

I.9.3. Application transport

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible à partir du début des années 90. Compte tenu de la contrainte de coût, particulièrement forte dans ce secteur, et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteur thermique), il faut distinguer deux sous-familles assez différentes dans leurs besoins, suivant qu'il s'agit d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd. Il est demandé au véhicule léger quelque 3 000 h de fonctionnement pour une dizaine d'années de durée de vie alors qu'un véhicule lourd (transport de passagers ou de marchandises) exige une durée de fonctionnement 100 fois plus longue. Il est évident que la technologie et la durée d'amortissement (donc les coûts admissibles) ne seront pas du tous les mêmes. [22]



Figure I.18 : L'utilisation de la pile à combustible aux transports.

I.10 conclusion

La pile à combustible offre un système énergétique à faible coût entrant dans le domaine de l'énergie renouvelable. Elle présente des moyens par excellence d'utilisation du vecteur énergétique hydrogène pour produire de l'électricité. Ce « background » bibliographique sert d'apport pour notre travail. Le prochain chapitre sera donc consacré à la présentation de la pile à combustible de type PEM (pile à combustible à membrane échangeuse de protons).

Chapitre 02

La pile à combustible type

PEMFC

II.1 Introduction

Les différents types de PàC sont généralement répertoriés et classés en fonction soit de la nature de l'électrolyte utilisé dans les empilements, soit de la température de fonctionnement.

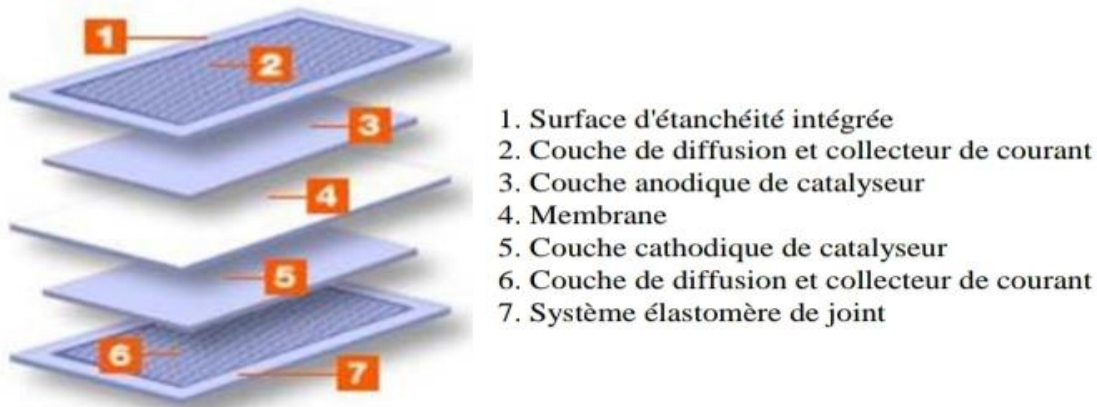
Parmi toutes les familles existantes de PàC, nous ne nous intéresserons dans le choix technologique qu'aux piles PEM. Actuellement, cette technologie apparaît effectivement comme la meilleure alternative pour les applications transports car elle comporte deux avantages majeurs. Le premier provient de l'utilisation d'une membrane solide qui contrairement aux électrolytes liquides doit garder une meilleure stabilité de fonctionnement lorsque le stack est soumis à diverses vibrations mécaniques. Le second point fort de la technologie PEM provient de sa basse température de fonctionnement.

II.2 Construction de pile à combustible de type PEM

Beaucoup de cellules sont reliées électriquement en série pour former le stack. Chaque cellule se compose d'un assemblage membrane-électrodes qui constitue l'anode, la cathode et l'électrolyte serré entre deux plaques en graphite. Les plaques dirigent le carburant et l'air des deux côtés opposés de l'assemblage. Un système de refroidissement est utilisé pour régler la température de fonctionnement de la pile à combustible. Pour faciliter cela, des circuits de refroidissement par cellule ou par groupe de cellules permettent d'absorber ou de fournir (au démarrage) la chaleur. Les joints entre les plaques en graphite s'assurent que l'oxydant, le carburant et le liquide de refroidissement ne se mélangent jamais dans la pile à combustible. Aux extrémités du stack se trouvent les connexions électriques, les bornes d'alimentation des gaz et de départ des gaz non utilisés et les bornes d'arrivée et de départ du fluide de refroidissement. Soit au total huit bornes où circulent constamment des fluides. La conception d'une pile à combustible vise à utiliser au mieux la surface de la membrane et joue sur le compromis surface de la membrane-nombre de cellule pour obtenir la puissance désirée. Les points critiques sont les joints, les tolérances des circuits de distribution des fluides et l'alignement des cellules. Comme pour tout produit commercial, la conception résultante doit être fiable, simple à fabriquer, économiquement viable et avoir une durée de vie acceptable.

II.2.1. Assemblage membrane-électrodes

L'assemblage membrane-électrodes est le cœur de la pile à combustible. Il se compose d'une membrane d'électrolyte de polymère solide serrée entre deux électrodes de carbone poreuses. Un catalyseur à base de platine est intégré entre la membrane et les électrodes. Les électrodes incluent souvent des joints améliorant le contact avec les composants adjacents et évitant les fuites. A titre d'exemple, la (**figure II.1**) présente l'assemblage membrane-électrodes de sept couches de la compagnie 3M.



1. Surface d'étanchéité intégrée
2. Couche de diffusion et collecteur de courant
3. Couche anodique de catalyseur
4. Membrane
5. Couche cathodique de catalyseur
6. Couche de diffusion et collecteur de courant
7. Système élastomère de joint

Figure II.1 : Assemblage membrane-électrodes de sept couches de la compagnie 3M.

II.2.1.1. Electrodes

Les électrodes fournissent l'interface entre les gaz réactifs et l'électrolyte. Elles doivent permettre le passage du gaz humide, fournir une surface de réaction où les gaz entrent en contact avec l'électrolyte, être conductrices aux électrons libres et assurer le passage des ions vers la membrane. Du papier en fibre de carbone est typiquement utilisé pour cet objectif parce qu'il est poreux, hydrophobe (non-mouillable), conducteur et non-corrosif. Le matériau d'électrode est très mince pour faciliter le transport des gaz et de l'eau. Un catalyseur est ajouté à la surface de chaque électrode où il est en contact de l'électrolyte afin d'augmenter l'efficacité de la réaction chimique. Le catalyseur améliore la réaction chimique en fournissant les sites de réaction mais n'est pas consommé dans le procédé. Le platine est typiquement utilisé en raison de sa haute activité, sa stabilité et sa conductivité électrique. Le platine était onéreux, la quantité utilisée (exprimée en mg.cm^{-2}) est un facteur significatif dans le coût d'une pile à combustible. Les concepteurs de pile à combustible essaient de minimiser la quantité de platine utilisée tout en maintenant le bon fonctionnement des cellules. [23]

II.2.1.2. Electrolyte

L'électrolyte en polymère solide est la caractéristique distinctive d'une pile à combustible de type PEM. L'électrolyte est une membrane mince d'une épaisseur de 50 à 175 μm . Tous les électrolytes acides en polymère solide exigent la présence de molécules d'eau pour conduire les ions d'hydrogène, les ions d'hydrogène se déplaçant ainsi que des molécules d'eau pendant la réaction d'échange ionique. La proportion d'eau par rapport aux ions d'hydrogène pour obtenir une conductivité efficace est typiquement dans un rapport de 3 pour 1. Pour cette raison, les gaz en contact avec une membrane doivent être saturés en eau pour assurer un fonctionnement efficace. Les membranes doivent être conductrices pour les protons, isolantes pour les électrons et imperméables aux gaz. De plus elles doivent avoir une bonne tenue mécanique et être stables. L'intégration dans un assemblage membrane-électrodes leur apporte une structure

facilitant leur intégration dans les cellules. Un certain nombre de membranes commerciales sont disponibles comme le Nafion, produit par Dupont (**figure II.2**). En outre, certains fabricants de piles à combustible comme Ballard ont développé leurs propres membranes.[23]



Figure II.2 : Membrane DuPont

II.2.1.3. Plaque bipolaire

Les plaques bipolaires dirigent le carburant et l'oxydant des deux côtés opposés des assemblages membrane-électrodes. Chaque plaque contient des canaux de conception sinueuse qui maximise la répartition des gaz (**figure II.3**). La forme des canaux de gaz est un paramètre important pour la production uniforme d'électricité, un fonctionnement stable des cellules et la gestion de l'eau. Des conceptions différentes des plaques bipolaires sont adaptées aux diverses applications de pile à combustible. Chaque plaque doit être électriquement conductrice pour que le courant issu de la réaction électrochimique puisse passer d'une cellule à l'autre, et finalement aux bornes électriques. Les plaques sont typiquement faites de graphite les canaux étaient usinés ou pressés. Le graphite est le matériau préféré en raison de sa conductivité excellente, sa neutralité et son coût relativement bas. Les plaques de refroidissement placées entre les cellules ou les groupe de cellules sont de conception similaire, les canaux de refroidissement étant conçus pour maximiser les échanges thermiques. Les plaques bipolaires de refroidissement comportent les entrées et sorties de fluides et assurent la liaison avec les plaques voisines. Des joints entre les plaques s'assurent que les flux de carburant, d'oxydant et de liquide de refroidissement ne se mélangent pas.

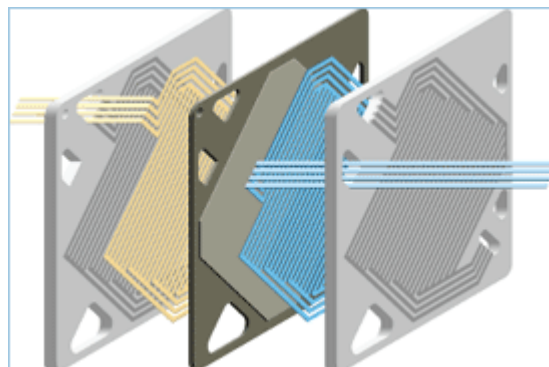


Figure II.3 : Plaques bipolaire de pile PEM.

II.2.2. Humidificateur

L'humidification des gaz réactifs est un aspect important du fonctionnement des piles PEM. Sans une bonne humidification de la membrane, la conduction des ions ne peut pas se produire et des dommages de la pile à combustible peuvent résulter. La quantité d'eau qu'un gaz peut absorber dépend fortement de la température d'humidification, en particulier à basse pression. Sur certains stacks, des humidificateurs sont intégrés au stack lui-même. Sur d'autres, les humidificateurs sont des composants externes.

II. 3 Le principe de fonctionnement de la PEMFC

Une pile à combustible fonctionne sur le principe inverse de l'électrolyse de l'eau. Des réactifs chimiques permettent la production d'énergie électrique [24].

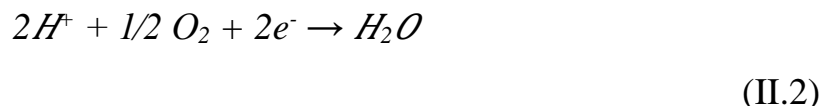
Afin de mieux comprendre le mécanisme de fonctionnement d'un générateur PEM, les deux demi-réactions redox se produisant aux électrodes sont d'abord traitées séparément. A l'anode se produit une réaction d'oxydation du combustible, l'hydrogène traverse l'électrode poreuse et arrive en contact avec l'électrolyte où l'hydrogène se décompose selon la demi réaction et deux électrons sont libérés et circulent dans le circuit électrique extérieur (HOR ; Hydrogène Oxydation Réaction). Les ions hydrogènes H^+ (protons) vont migrer vers la cathode à travers l'électrolyte

Oxydation à l'anode :

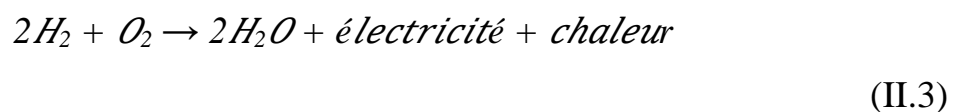


Les électrons passent ensuite par le circuit extérieur et arrivent à la cathode. Ils réagissent au niveau de l'interface triple électrolyte/électrode/gaz avec l'oxygène et les protons H^+ qui ont traversé l'électrolyte selon la demi-réaction (ORR ; Oxygène Reduction Réaction)

Réduction à la cathode :



Le bilan de ces deux demi-réactions produit de l'électricité, l'eau et libère l'énergie sous forme de chaleur.



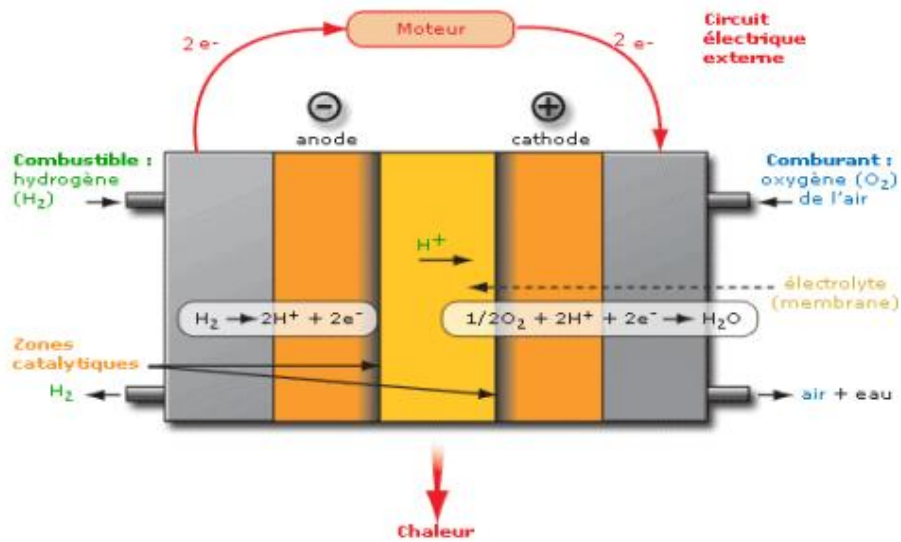


Figure II.4 : Principe d'une pile PEM [25]

II.4 Système pile à combustible PEM

Un stack de pile à combustible nécessite pour son fonctionnement l'ajout de plusieurs appareils auxiliaires destinés à l'alimentation et au conditionnement des gaz, à la gestion de l'humidification de la membrane et au contrôle de la température de fonctionnement du système

II.4.1. Système auxiliaire

Les systèmes auxiliaires (refroidissement, contrôle et régulation des flux de gaz et de la pression) assurent le bon fonctionnement de la pile à combustible. En effet, les variations de pression, d'humidité des gaz entrants, ou simplement de leur débit ont une influence majeure sur les performances de la pile. Un système de recirculation de l'hydrogène non consommé du côté anodique peut être intéressant, pour des raisons de coût et de stockage de l'hydrogène (un des problèmes de la pile à combustible). Des humidificateurs sont souvent nécessaires pour humidifier les gaz en entrée, et diminuer en conséquence la résistance ohmique de la membrane.[21][26]

II.4.2. Alimentation de pile à combustible de type PEM

II.4.2.1. Circuit d'alimentation en hydrogène

Pour une pile fonctionnant à l'hydrogène direct, un circuit simple assure l'approvisionnement en hydrogène. L'hydrogène est généralement stocké sous forme gazeuse dans des réservoirs à haute pression (300 à 700 bars). Une régulation mécanique de pression par détendeur est utilisée dans ce cas pour amener l'hydrogène à une pression convenable (1 à 3 bars). L'hydrogène non consommé peut être ensuite recyclé moyennant l'utilisation d'une pompe de recirculation ou d'un dispositif passif (Venturi) afin d'éviter un gaspillage du combustible. L'anode peut également fonctionner en régime fermé et dans ce cas

une purge occasionnelle contrôlée par une valve doit être effectuée pour éviter l'accumulation de l'azote diffusé à travers la membrane électrolytique. Dans ce cas le résidu d'hydrogène peut être consommé dans un petit brûleur catalytique.

Eventuellement, l'hydrogène entrant dans le réacteur peut être humidifié avec de l'eau ionisée au moyen d'un système d'humidification à la membrane [21][27]

II.4.2.2. Circuit d'alimentation en air

L'oxygène alimentant la pile à combustible est généralement prélevé dans l'air ambiant afin d'éviter le stockage de l'oxygène. Cependant, l'air ne contient que 21% d'oxygène. Afin d'augmenter la concentration d'oxygène, il est parfois nécessaire (pour les puissances élevées) de comprimer l'air. Dans certains cas, l'énergie disponible dans les gaz de sortie (air appauvri en oxygène) de la pile peut être récupérée par une turbine. Pour les petites puissances, une soufflante peut suffire. L'utilisation d'un compresseur n'est pas sans conséquences sur le rendement global du système. Celui-ci est alimenté par la pile à combustible et lui prélève une puissance non négligeable qui peut représenter jusqu'à 25% de la puissance électrique délivrée par la pile. Le compresseur est donc un auxiliaire très important dans la pile et de nombreux verrous technologiques sont à lever dans ce domaine : il doit permettre l'alimentation en air, l'évacuation de l'eau produite sans assécher la membrane de la pile et assurer une bonne dynamique du système (c.-à-d., répondre en temps réel aux sollicitations du système).[27]

II.5 Dégradation de la pile PEM

Il y a différentes manières de classer les défauts qui peuvent survenir au niveau du Stack. Comme la pile fait intervenir plusieurs phénomènes multi-physiques, on peut se baser sur la nature physique des phénomènes à l'origine de défauts : origines mécanique, thermique, ou électrochimique.[28]

Ce schéma montre les différentes dégradations de la pile PEM :

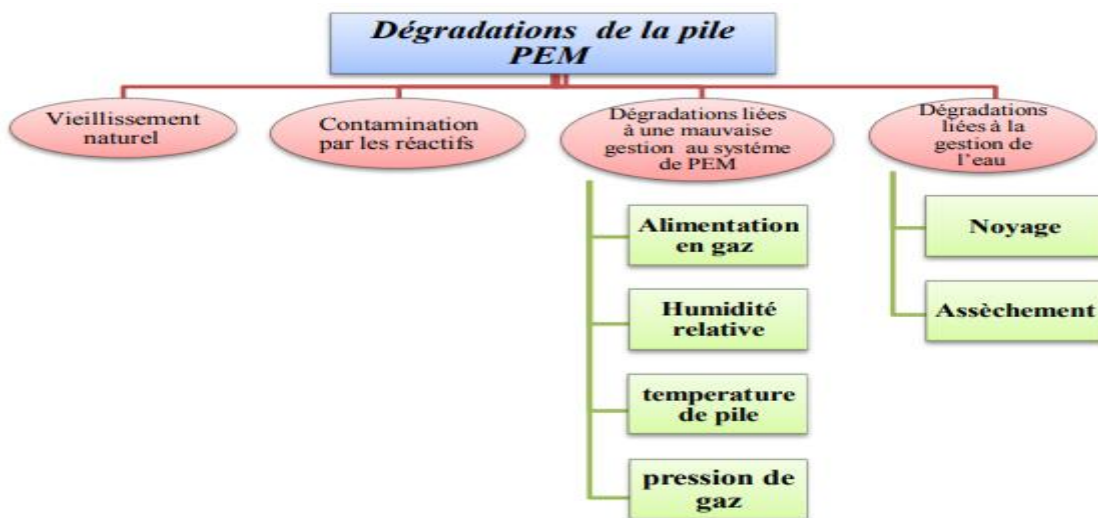


Figure II.5 : Schéma des différentes dégradations de la pile PEM.[28]

II.5.1. Les défauts de la pile PEM

II .5.1.1. Dégradations liées à la gestion de l'eau

Certaines conditions opératoires appliquées à la pile à combustible peuvent donner lieu à deux types de défauts antagonistes : les noyages et les assèchements.

➤ **Noyage :**

Un noyage peut provoquer une accumulation d'eau liquide au sein d'une PEMFC. Différents moyens de corrections sont possibles :

- Augmentation des débits des gaz,
- Diminution du courant demandé à la pile quand l'application le permet,
- Diminution de l'hygrométrie des gaz en entrée de pile.

➤ **Assèchement**

Un assèchement se produit lorsque l'hydratation des membranes devient insuffisante pour assurer une bonne conductivité ionique.

Afin de réhydrater la membrane, les actions possibles sont :

- Diminution des débits des gaz,
- Augmentation du courant demandé à la pile si l'application le permet.[28]

II .5.1.2. Dégradations liées à une mauvaise gestion des débits, des pressions, des températures et de l'humidité relative des gaz

Les défauts qui apparaissent au niveau du stack ont souvent un lien direct avec la gestion des systèmes placés autour de la pile et qui ont pour rôle de fournir des conditions opératoires nécessaires au bon fonctionnement de la pile.

➤ **Alimentation en gaz**

Les débits des gaz réactifs doivent être réajustés pour fournir la quantité de réactifs anode /cathode nécessaires pour débiter le courant demandé par la charge. Dans le cas où ces quantités ne sont pas suffisantes, la pile se retrouve dans un état d'appauvrissement en réactifs qu'on appelle aussi sous stœchiométrie.

➤ **Pression des gaz**

Les membranes sont des dispositifs fragiles (épaisseur de l'ordre 25 – 100 um), un fort gradient de pression entre l'anode et la cathode peut endommager la membrane.

➤ **Température de la pile**

La température est une condition opératoire déterminante pour les performances de la pile. La température constitue un paramètre très critique à surveiller : une température

Trop élevée peut provoquer un assèchement et /ou dégradation de la membrane, tandis qu'une température basse favorise la formation d'eau liquide à l'intérieur de la pile.

➤ **Humidité relative**

Une baisse de la valeur de l'humidité relative des réactifs en amont de la pile multiplie la valeur de la résistance de la membrane par un facteur de plusieurs centaines, occasionnant ainsi une forte diminution des performances de la pile.[28]

II.5.1.3. Contamination par les réactifs

Les membranes et les couches actives peuvent être affectées par des contaminants tels que le monoxyde et le dioxyde de carbone, le soufre, et le NH₃. Cela conduit à la diminution des surfaces actives dans les assemblages membrane – électrodes.

II.5.1.4. Vieillessement naturel

Une pile à combustible fonctionnant avec des conditions opératoires nominales et stables sera affectée par un processus de vieillissement naturel des composants qui la constituent à savoir les membranes, les électrodes, les couches de diffusion, les plaques bipolaires et les joints d'étanchéité. Cela aura pour effet une diminution des performances de la pile : diminution des propriétés liées aux transports des réactifs, diminution des propriétés électriques des matériaux, diminution de l'activité catalytique ainsi que l'apparition des phénomènes d'inétanchéité entre les différents compartiments du stack.[29][30].

II.6 Description du Stack de type PEM

Un stack de pile à combustible de type PEM produit pratiquement autant d'énergie thermique que d'énergie électrique. Cette énergie thermique peut être employée de différentes manières. Beaucoup de cellules sont reliées électriquement en série pour former le stack. Chaque cellule se compose d'un assemblage membrane-électrode qui constitue l'anode, la cathode et l'électrolyte serré entre deux plaques en graphite. Les plaques dirigent le carburant et l'air des deux côtés opposés de l'assemblage. Un système de refroidissement est utilisé pour régler la température de fonctionnement de la pile à combustible. [31]

II.7 Phénomènes de la pile PEM

II.7.1. Phénomènes fluidiques

Les gaz circulent dans les canaux, qui sont généralement graves dans les plaques bipolaires, pour atteindre le cœur de la cellule électrochimique. La conception des canaux est particulièrement importante pour assurer une répartition homogène des gaz sur toute la surface de l'électrode en minimisant les pertes de charge. Les gaz sont en général humidifiés avant d'être injectés dans les canaux, mais peuvent être

également humidifiées de façon interne grâce à la présence de l'eau. Ainsi, la pression partielle du gaz est généralement inférieure à la pression totale des gaz qui est régulée.

II.7.2. Diffusion des gaz

Les gaz sortant des canaux diffusent à travers une première partie de l'électrode, appelée « couche » ou « zone de diffusion ». Le matériau de l'électrode est un milieu poreux. Les pores de ce matériau sont partiellement remplis d'eau et opposent de fait une résistance à la diffusion des gaz. En effet, même si cette couche de l'électrode est hydrophobe, la présence d'eau l'état liquide est très probable en pratique, particulièrement coté cathode où l'eau est produite. Notons que la présence de cette eau peut être vue comme un noyage de la couche de diffusion de l'électrode ; elle réduit l'espace disponible pour une diffusion rapide des gaz, et augmente ainsi la résistance au transport des gaz. Ces phénomènes de diffusion ont pour conséquence de diminuer et limiter la concentration des gaz au niveau des sites réactifs de l'électrode.

II.7.3. Phénomènes électrochimiques

Les gaz ayant diffusé à travers la couche de diffusion atteignent alors la « couche » ou « zone active », ou encore « zone de catalyse », ou s'applique le mécanisme réactionnel des deux demi-réactions d'oxydoréduction. C'est ici que se produit la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. Des pertes dues à la cinétique chimique des réactions se manifestent malheureusement. La condition nécessaire à ce mécanisme réactionnel est la mise en présence au même point du gaz réactif, du proton, des électrons et du catalyseur (cas de la cathode). Ce lieu est appelé le lieu du « triple contact ». Cette condition est satisfaite si le catalyseur est recouvert d'électrolyte et si le gaz peut diffuser à travers ce dernier pour atteindre lui-même le catalyseur [32]

II.7.4. Phénomènes ohmiques : circulation de protons

Ces phénomènes sont liés à la circulation des protons de l'anode vers la cathode qui s'effectue par migration dans l'eau contenue dans l'électrolyte sous l'action du champ électrique anode-cathode. Les pertes sont liées à la conductivité protonique de l'électrolyte. Dans notre cas nous ne considérons que les électrolytes constitués d'une membrane en Nafion. La conductivité du Nafion dépend essentiellement de deux paramètres : la température et son taux d'hydratation (usuellement noté λ_m). Le Nafion a une base de Téflon, qui est un polymère fait de longues connexions carbone-fluor. Le Téflon est alors associé à des chaînes se terminant par des ions sulfonates SO_3^- – qui rendent un caractère hydrophile à la structure. Les molécules d'eau peuvent se rassembler autour des terminaisons sulfonates, et créer ainsi des sites où les protons peuvent « sauter » d'une chaîne à une autre. Le taux d'hydratation de la membrane est représentatif du nombre de

molécules d'eau présentes sur chaque site constitué par une terminaison sulfonate. [33] [34].

II.7.5. Transport d'eau

L'eau liquide est produite par la réduction de l'oxygène (côté cathode) et migre de part et d'autre de la zone de catalyse : à travers la zone de diffusion cathodique et à travers la membrane. Où il se trouve deux phénomènes antagonistes coexistent au niveau d'une membrane en Nafion, impactant sur l'hydratation :

- L'électro-osmose, phénomène qui se définit par un entrainement des molécules d'eau qui se trouvent autour des sites sulfonates, dans le sillage des protons migrant sous l'effet du champ électrique. Ce phénomène entraîne les molécules d'eau de l'anode à la cathode, et a, en particulier, tendance à dessécher la membrane côté anode.
- Le transport dû au gradient de concentration de molécules d'eau qui est plus important côté cathode lieu de la production d'eau. Ce phénomène entraîne les molécules de la cathode vers l'anode. La dominance de l'un ou de l'autre phénomène dépend du niveau de courant. [32] [34]

II.7.6. Phénomènes thermiques

Outre la chaleur de la réaction (réaction exothermique entre H₂ et O₂), les différents phénomènes décrits dans les paragraphes précédents participent à l'échauffement interne de la pile à combustible.

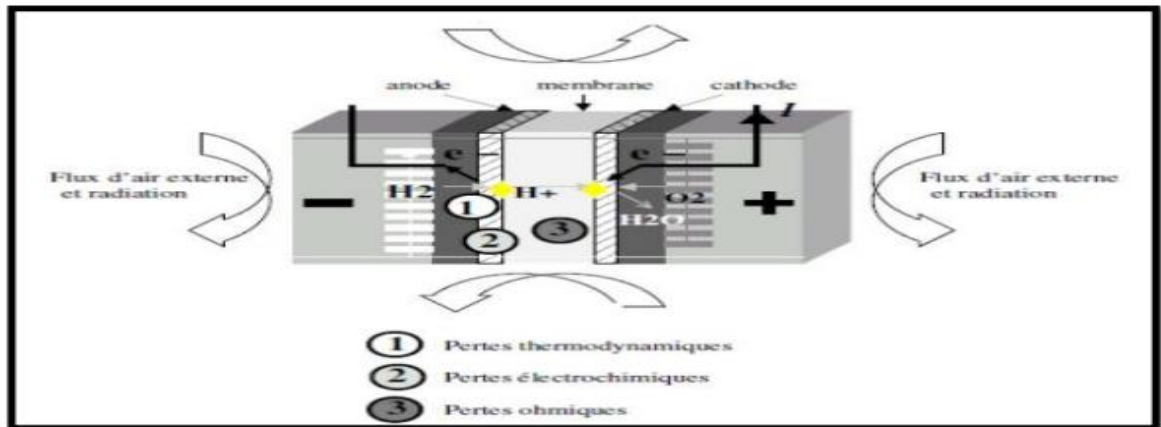


Figure II.6 : Phénomènes thermiques au sein d'une cellule électrochimique type PEM

Deux moyens classiques de refroidissement sont actuellement envisagés :

- Par voie naturelle, la chaleur est évacuée par radiation et convection au niveau des surfaces externes et par la circulation des gaz en excès à la cathode. La convection peut être améliorée par l'adjonction d'un refroidissement par air pulsé (ventilateurs) pour des piles à combustible de faible puissance.

- Circuit de refroidissement interne et dédié par air, eau ou fluide caloporteur. [35]

II.8. Rendement de pile à combustible

L'un des principaux avantages d'une pile à combustible est son rendement énergétique global. Celui-ci est théoriquement très supérieur à celui d'un moteur thermique classique.[26],[36]

II.8.1. Rendement matière - Quantités de combustibles

Pour les deux configurations décrites ci-dessus, on définit un rendement matière η_{mat} égale au rapport entre la quantité d'hydrogène consommée par la pile et la quantité produite par le reformeur suivant :

$$\eta_{mat} = \frac{M_{H_2}^{pile}}{m_{H_2}^R} = \frac{(M_{H_2}^R - M_{H_2}^{ex})}{M_{H_2}^R} \quad (\text{II.4})$$

Ce rendement concerne l'utilisation des réactifs au niveau des électrodes. En effet, dans une pile, chaque ensemble "membrane-électrodes" doit être alimenté de manière identique, ce qui suppose un même débit et des pressions partielles identiques. Ces ensembles étant en série, tout défaut pour l'un d'eux se répercute sur tous les autres. On définit un coefficient d'utilisation des gaz que l'on estime typiquement à 95% :

$$\eta_{matiere} = 95\% \quad (\text{II.5})$$

II.8.2. Rendement thermodynamique

On peut définir un rendement thermodynamique théorique maximal (dans les conditions standards) : il s'agit de comparer l'énergie électrique créée avec l'énergie calorifique de la réaction électrochimique :

$$\eta_{thermo} = \frac{\Delta G^{\circ}(T)}{\Delta H^{\circ}(T)} \quad (\text{II.6})$$

Pour la réaction de formation de l'eau, lorsque celle-ci est produite à l'état liquide à 25°C et sous une pression de 1bar, ces grandeurs valent :

- variation d'enthalpie libre standard : $\Delta G^{\circ} = -237 \text{ kJ/mol}$
- variation d'enthalpie standard : $\Delta H^{\circ} = -265.8 \text{ kJ/mol}$.

- Le rendement thermodynamique vaut alors :

$$\eta_{thermo} = 83\% \quad (\text{II.7})$$

II.8.3. Rendement voltaïque

Ce rendement se calcule par le rapport entre la tension de sortie de la pile et la tension E_0 à la température concernée :

$$\eta_{\text{voltaïque}} = \frac{V_{\text{pile}}}{1.23}$$

$$E_0 = 1,23\text{V}$$
(II.8)

II.8.4. Rendement global

Il s'agit de prendre en compte tous les rendements précédents :

$$\eta_{\text{global}} = \eta_{\text{thermo}} \times \eta_{\text{matière}} \times \eta_{\text{voltaïque}}$$
(II.9)

En pratique, la tension d'utilisation d'une cellule de PEM se situe autour de 0,7V. Nous pouvons alors calculer un rendement global approximatif :

$$\eta_{\text{global}} = 0,43$$
(II.10)

II.9 Conclusion

De toute la famille des piles à combustibles, il apparaît que les piles de type PEM peuvent devenir une solution technologique performante pour la production d'énergies thermique et électrique pour diverses applications. Le fonctionnement d'une pile PEMFC est gouverné par plusieurs phénomènes physicochimiques et de transferts se déroulant au sein d'une pile et qui influent la performance de la PAC (puissance et rendement) et sa durée de vie. Dans le chapitre suivant, nous aborderons cette problématique par la modélisation numérique qui est une approche efficace pour l'étude des effets des phénomènes dans la pile et l'influence des divers paramètres de fonctionnement.

Chapitre 03

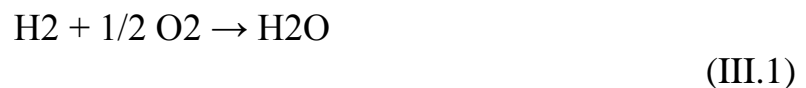
Modélisation de La pile à combustible type PEMFC

III.1 Introduction

La modélisation de la PAC correspond à une phase très importante des recherches pour une meilleure compréhension et représentation des phénomènes mis en jeu au sein de la PAC en général, de la PEMFC en particulier. Il existe ainsi un grand nombre de modèles de piles à combustible qui ont généralement chacun leurs propres spécificités et utilités suivant les phénomènes étudiés. L'utilisation d'un modèle électrique permettra de maîtriser et d'optimiser les performances de la PAC. Dans ce chapitre la modélisation de la tension de la pile à combustible est présentée en utilisant des équations empiriques et des lois de la physique. La tension est calculée en fonction du courant de la pile, de sa température, de la pression totale de la cathode, de la pression partielle des réactifs et de l'humidité de la membrane. L'intérêt principal consiste à analyser le comportement électrique subi lors de la variation de facteurs.

III.2 Tension à vide E de la PAC

Elle est calculée à partir du bilan énergétique produit par la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique.



Le travail maximal électrique que la pile peut fournir est égal :

$$\Delta H = ne FE = -\Delta G \quad (\text{III.2})$$

ΔG : La variation d'enthalpie libre ou encore appelée variation d'énergie libre de Gibbs

ne : nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique élémentaire, dans le cas la réaction oxygène - hydrogène, $nee = 2$.

F : constante de faraday

F = 96 485 C/mol

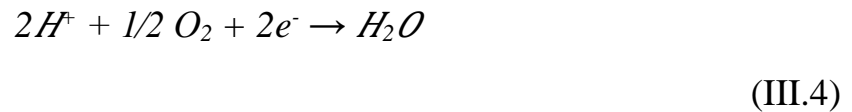
E : force électromotrice (f.e.m.) de la pile

Dans le cas particulier de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), les deux demi réactions sont :

Oxydation à l'anode :



Réduction à la cathode :



Les courbes de polarisation sont utiles car elles permettent d'évaluer rapidement les performances d'une composition particulière d'une cellule ou les effets de paramètres de fonctionnement particuliers et peuvent également être utilisées pour faire la distinction entre les pertes cinétiques, ohmiques et de transport de masse présente l'influence de la polarisation sur la tension et les pertes de tension engendrées par différents phénomènes physiques et électrochimiques dissipant l'énergie dans la pile.

- Polarisation d'activation due au transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte, dues la lenteur de la réaction chimique a la surface de l'électrode.
- Polarisation de résistance qui est la résultante de la résistance électrique des différents éléments de la pile et surtout de l'électrolyte

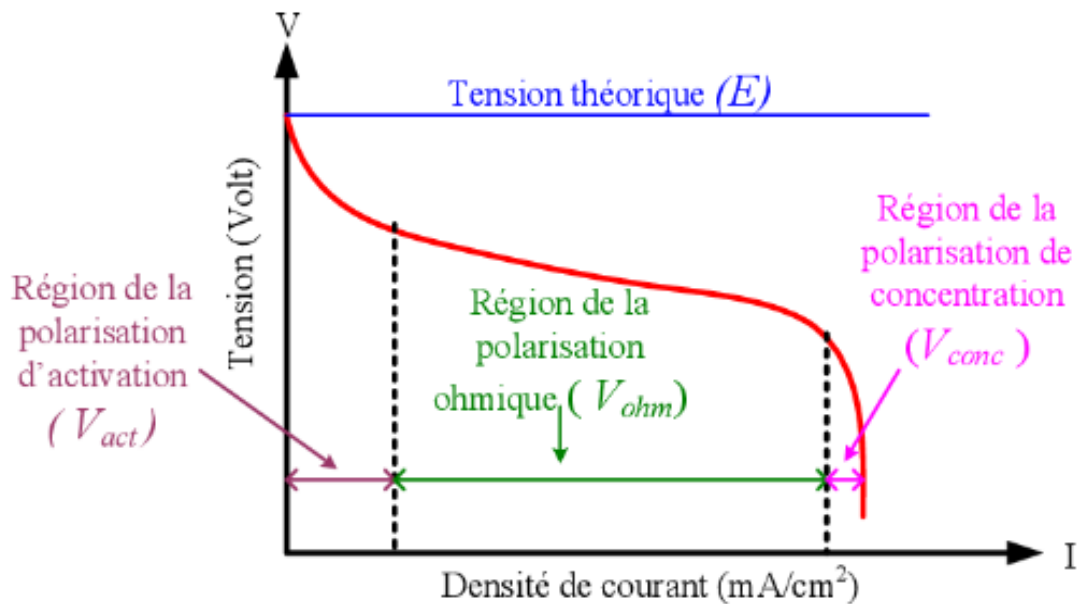


Figure III.1: Caractéristique tension-courant de la PEMFC

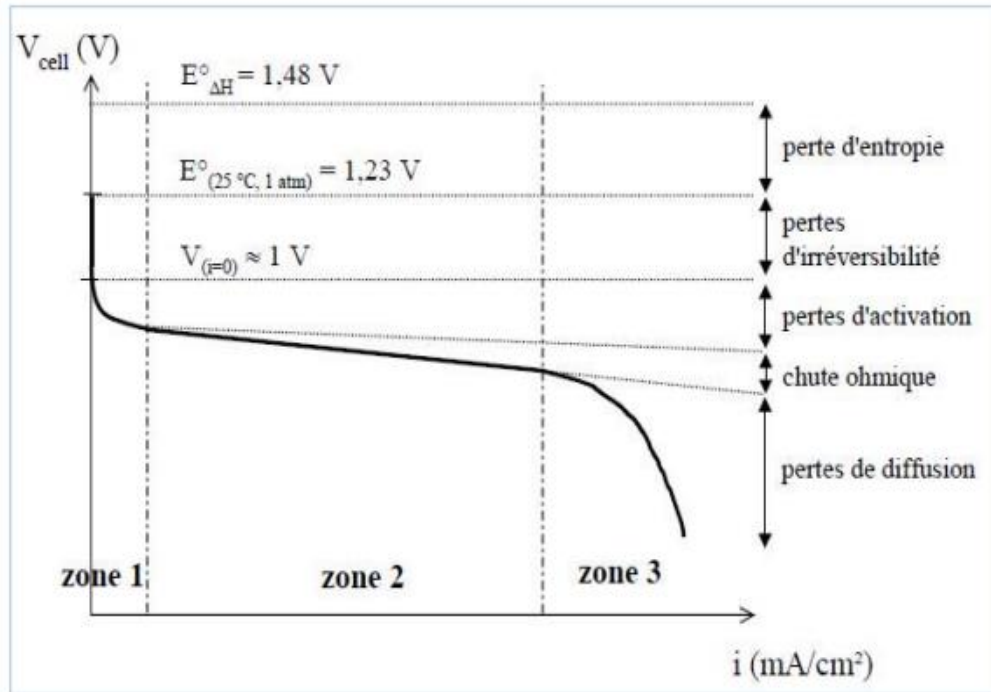


Figure III.2: Courbe de polarisation typique des piles à combustible.

III. 2.1. Courbe de polarisation (I-V) de la PEMFC

La courbe de polarisation (courant-tension) est une technique électrochimique standard utilisée dans la caractérisation de la performance de la PAC, ce graphe montre la variation de tension de cellule avec la densité de courant ou le courant. La courbe rapportant l'information sur des pertes électrochimiques provoquées dans la cellule ou la pile complète dans des conditions de fonctionnement telles que la composition, le débit, la température, et l'humidité relative des réactifs gazeux. Une bonne PAC devrait afficher une courbe de polarisation avec une forte densité de courant à haute tension de cellules, indiquant une puissance électrique élevée. De nombreuses sources contribuent à des pertes dans une pile à combustible.

Selon la densité du courant débité par la pile, le type de polarisation prédominant dans les pertes de tension irréversibles varie. **La figure (III.1)** montre l'évolution de la tension réelle d'une pile de type PEM en fonction du courant. Cette représentation est appelée courbe de polarisation.

On distingue trois sources qui contribuent aux pertes irréversibles dans une PAC selon la densité de travail. Les pertes s'appellent aussi « overpotential » ou surtension.

➤ **Polarisation d'activation« zone1 »**

Pour les faibles densités de courant, des contre réactions sur les électrodes génèrent des surtensions d'activation. Les pertes d'activation η_{act} sont liées aux résistances électroniques et ioniques internes (transfert de charge) dans n'importe quel matériau ou processus à une vitesse limitée qui diminuent la tension entre électrode. La surtension d'activation peut être dénoté ;

$$\eta_{act} = \eta_a + \eta_c \quad (III.5)$$

La polarisation d'activation est plus importante à la cathode, par suite de la cinétique de réduction de l'oxygène, plus lente que la réduction de l'hydrogène à l'anode. Cette polarisation peut être estimée en utilisant l'équation empirique dite Tafel [37].

➤ **Polarisation ohmique (de résistance) « zone2 »**

Pour des densités de courant moyennes, la chute de tension est principalement provoquée par résistance interne de l'électrolyte entraine une diminution de la tension aux bornes des électrodes. Cette résistance interne s'appelle la résistance ohmique ou surtension ohmique η_{res} fonction principalement de la résistance électrique R_e de l'électrolyte, dont on peut calculer la valeur par analogie avec la loi d'Ohm, soit :

$$\eta_{res} = R_e I \quad (III.6)$$

Dans la pile hydrogène-oxygène, la résistance à la migration des protons dans la membrane polymère (PEM) provient de la résistance ohmique dans la cellule. Dans cette région, le potentiel de travail dépend linéairement (légèrement convexe) de la densité de courant à cause des phénomènes de diffusion des espèces, notamment les protons. Le problème de sous-tension peut être résolu en réduisant l'épaisseur de l'électrolyte et en améliorant la conductivité ionique.

➤ **Polarisation de concentration « zone3 »**

Lorsque, à une électrode, il y a une perte de potentiel dû à l'incapacité du système à maintenir la concentration initiale des réactants, on a alors la formation d'un gradient de concentration. De nombreux facteurs peuvent contribuer à la polarisation de concentration : la faible diffusion du gaz à travers les électrodes poreuses, la dissolution des réactants ou des produits dans l'électrolyte, la diffusion des réactifs

ou des produits du site de la réaction vers l'électrolyte ou l'inverse. A des densités de courants élevées, la faible vitesse de transport des réactifs ou des produits vers le site de la réaction est la contribution majeure à la polarisation de concentration.

III. 3 La modélisation de la pile à combustible

III.3.1. Modèle physique

La PAC correspond à une source d'énergie, en fonction du besoin de la charge un point de fonctionnement (Tension / Courant) va s'établir. La quantité d'hydrogène consommée est proportionnelle à la quantité d'électricité absorbée par la charge [38].

III.3.2. Modèle mathématique

Le modèle mathématique de la pile à combustible PEM est illustré à la (**figure III.3**) Le modèle est utilisé pour analyser les caractéristiques statiques et dynamiques de la pile à combustible PEM [39]

Selon la loi de tension de Kirchhoff, la tension de sortie d'une seule pile à combustible PEM peut être trouvée par l'équation (III.7) :

$$V_F = E_{NL} - V_{RA} - V_{RC} - V_{RO} \quad (III.7)$$

Où :

V_F : Tension de sortie de la pile à combustible.

E_{NL} : Pas de tension de charge de la pile à combustible.

V_{RA} : Chute de tension due à la perte d'activation.

V_{RC} : Chute de tension due à une perte de concentration.

V_{RO} : Chute de tension due à une perte ohmique.

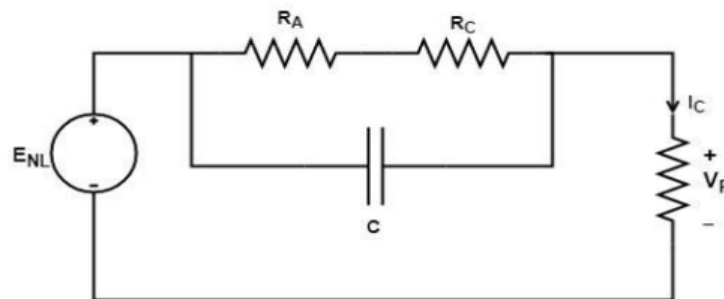


Figure III.3: modèle électrochimique simplifié de pile à combustible PEM

L'absence de charge de la pile à combustible définit sa tension réversible et est donnée par l'équation (III.8)

$$E_{NL} = 1.23 - 8.5 \times 10^{-3} \times (T - 298) + 4.31 \times 10^{-5} \times [\ln(P_1) + \frac{1}{2}(P_2)] \quad (III.8)$$

P₁ : Pression partielle d'hydrogène.

P₂ : Pression partielle d'oxygène.

T : température de cellule.

La chute de tension due à la perte d'activation est donnée par l'équation (III.9) :

$$V_{RA} = -[\ell_1 + \ell_2 \times T + \ell_3 \times T \times \ln(CO_2)] \quad (III.9)$$

Le bloc de pile à combustible Stack implémente un modèle générique paramétré pour représenter les types les plus populaires de piles à combustible alimentées en hydrogène et en air. Le bloc représente deux versions du modèle de pile : un modèle simplifié et un modèle détaillé. Nous pouvons basculer entre les deux modèles en sélectionnant le niveau dans le masque sous Niveau de détail du modèle dans la boîte de dialogue du bloc. [40]

III.3.3. Modèle statique

III.3.3.1 Modèle d'Amphlett et al

Le modèle doit permettre de tester différentes configurations ou choix des paramètres. Le modèle de stack de PàC retenu est celui présenté par (J.C.Amphlett et al .), ce modèle électrochimique semi-empirique simple et complet, peut être utilisé pour décrire le comportement dynamique d'un stack de PàC. Il permet de prendre en compte différents paramètres dont leurs définitions sont essentielles pour un bon résultat, la régulation des performances du stack en fonction de l'intensité de courant, et par conséquent décrire un comportement proche de la réalité. Le modèle présenté par Amphlett et al , qui est largement cité dans la littérature, est basé sur les équations de Nernst et de Tafel. [41] les paramètres physiques du système pris en compte sont :

Les pressions effectives de l'oxygène et de l'hydrogène ;

- la température au bord ;
- la concentration de l'oxygène ;
- la concentration de l'hydrogène.

En utilisant les valeurs thermodynamiques du changement d'entropie à l'état standard, la tension est donnée en ; avec la température T exprimée en Kelvin, et, les pressions partielles P_{H_2} et P_{O_2} . La tension réelle aux bornes d'une cellule est inférieure à la tension en boucle ouverte à cause des différents types de pertes. Le potentiel thermodynamique est défini par une équation de Nernst sous forme développée comme

$$E_{Nernst} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3}(T - 298.15) + 4.3085 \times [\ln(P_{H_2}) + 1/2 \ln(P_{O_2})] \quad (III.10)$$

Où :

T désigne la température de la cellule et est égale à 328K

P_{H_2} et P_{O_2} sont les pressions d'hydrogène et d'oxygène partielles(atm).

La tension en boucle ouverte de la PàC est calculée à partir du bilan énergétique entre l'énergie chimique des gaz réactifs et l'énergie électrique. En mode de fonctionnement, trois types de pertes principales (activations, ohmique, concentration) influencent la tension de sortie de la pile. La tension d'une cellule élémentaire de la PàC est alors, le potentiel réel de la PàC est diminué de son potentiel d'équilibre thermodynamique *Enerst* à cause des pertes irréversibles. Quand le courant passe, une déviation du potentiel thermodynamique est due à des travaux d'électricité effectués par la cellule., l'expression de la tension d'une cellule unique est :

$$V = E_{Nernst} - \eta_{act} \times \eta_{ohm} \times \eta_{con} \quad (III.11)$$

Enerst : est la tension théorique en boucle ouverte

η_{act} : représente les pertes d'activation

η_{ohm} : les pertes ohmiques

η_{con} : les pertes de concentration

La PàC comporte plusieurs cellules élémentaires placées en série, alors la tension aux bornes de la pile est la somme des tensions de ces cellules individuelles. En supposant que les cellules sont identiques, la tension de la pile peut être calculée en multipliant la tension d'une cellule par le nombre total N de cellule composant la pile

$$V_{st} = N \cdot V \quad (III.12)$$

N : nombre de cellules en série dans l'assemblage

V: Tension d'une cellule.

Les pertes, appelées souvent polarisation, proviennent principalement de trois sources :

- La polarisation d'activation (V_{act}),
- La polarisation ohmique (V_{ohm}) et
- La polarisation de concentration (V_{conc}).

Ces pertes entraînent, pour une pile de potentiel idéal Enernst, une chute de la tension :

$$V_{fc} = E_{ernst} - pertes \quad (III.13)$$

➤ Perte d'activation

Les pertes d'activation sont dues à la vitesse des réactions chimiques au niveau de la surface de réaction. Une partie de l'énergie est utilisée pour activer et accélérer les réactions chimiques, ce qui est à la base de cette chute de tension qui est fortement non linéaire. En d'autres termes, la polarisation d'activation est présente quand le taux d'une réaction électrochimique à la surface de l'électrode est contrôlé par le ralentissement de la cinétique pour cette électrode. Il existe aussi une autre raison de chute de tension qui est due aux courants de fuite (*Amphlett et al*)

La surtension d'activation est exprimée dans l'équation

$$\eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln((CO * 2)) + \xi_4 T \ln(I) \quad (III.14)$$

I est le courant de fonctionnement de la pile (A)

ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 et ξ_4 des coefficients paramétriques appropriés à chaque modèle physique de PàC, qui identifie les paramètres exactes utilisée pour notre système, qui sont donnés ci-dessous:

$$\xi_1 = -0.948$$

$$\xi_2 = k_{Cell} + 0.197 \times 10^{-3} (A_{fc}) + 4.3 \times 10^{-5} \ln(CH)$$

(III.15)

$$\xi_3 = 6.3 \times 10^{-5}$$

$$\xi_4 = 0.72 \times 10^{-4}$$

$C^*_{O_2}$ représente les concentrations de l'oxygène (mol/cm^3) dissout dans un film d'eau à l'interface de la membrane gaz/liquide sur la surface catalytique de la cathode, elle est exprimée en fonction de sa pression par la loi de Henry :

$$C^*_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{5.08 \times 10^{-6} e^{-\left(\frac{498}{T}\right)}} \quad (\text{III.16})$$

A des basses densités de courant, la forme de la courbe est principalement déterminée par la polarisation d'activation de la cathode. La cathode est généralement l'électrode qui limite la performance d'exécution de la PEMFC, car la densité de courant d'échange de la réaction de réduction de l'oxygène est basse, elle est approximativement de l'ordre 5 à 6 fois inférieure à celle de la réaction au niveau de l'anode.

$$P_{O_2}^* = P_{cath} \text{ath} [1 - X_{H_2O}^{Sat}] \quad (\text{III.17})$$

- P_{cath} est la pression de l'oxygène à la cathode,
 - $x_{H_2O}^{sat}$ est la fraction molaire de saturation de l'eau dans le gaz humidité et supposée $\approx 50\%$, on obtient alors :

$$P_{O_2}^* = \frac{1}{2} P_{cath} \quad (\text{III.18})$$

A l'anode, on utilise de l'hydrogène pur, qui ne contient pas du monoxyde de carbone

$$P_{H_2}^* = P_{anode} \left[1 - \frac{1}{2} X_{H_2O}^{Sat} \right] \quad (\text{III.19})$$

P_{anode} est la pression d'hydrogène à l'anode est ($X_{H_2O}^{Sat} = 0.5$), l'équation devient : [42]

$$P_{H_2}^* = \frac{3}{4} P_{anode} \quad (\text{III.20})$$

➤ **Pertes Ohmiques**

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance que rencontre le flux d'ions en traversant l'électrolyte et à la résistance que rencontrent les électrons dans les électrodes.

Cependant, les pertes apparaissant au niveau de l'électrolyte sont les plus importantes et peuvent être réduites en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte et en améliorant sa conductivité ionique. L'électrolyte et les électrodes obéissant à la loi d'Ohm, il s'agit, dans la membrane électrolyte polymère, d'une conduction ionique. Or, les ions ayant une mobilité bien plus faible que les électrons, la résistance de la membrane est bien plus grande. On peut exprimer les pertes ohmiques par l'équation suivante :

$$V_{ohm} = I. (R_m + R_c) \tag{III.21}$$

- R_c est la résistance équivalente de contact à la conduction des électrons,
- R_m est la résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons, elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$R_m = \frac{l}{\lambda} \tag{III.22}$$

Où

l est l'épaisseur de la membrane (μm)

λ est la résistance spécifique de la membrane (ohm.cm) [43], obtenue par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{[181.6 + [1 + 0.03(\frac{l}{Afc}) + 0.062(\frac{T}{303})^2(\frac{l}{Afc})^{2.5}]}{[\lambda_{H_2O/SO_2} - 0.634 - 3(\frac{l}{Afc})] \cdot \exp[4.18(\frac{T-303}{T})]} \tag{III.23}$$

Le terme $[181.6/\lambda_{H_2O}/ S_{O_2} - 0.634]$ représente la résistance spécifique de la membrane (ohm.cm) à $I = 0$ et à une température de 30°C ($T = 303\text{K}$).

Le terme exponentiel au dénominateur est le facteur de correction de la température si cette dernière n'est pas à 30°C

$y = \lambda$ est la teneur en eau dans la membrane, admettant une valeur minimale et maximale respectivement de 0 et de 22.

Afc est la surface active de la pile (cm^2) [44] .

➤ **Pertes de concentration**

Lorsque, à une électrode, il y a une perte de potentiel dû à l'incapacité du système à maintenir la concentration initiale des réactants, on a alors la formation d'un gradient de concentration. De nombreux facteurs peuvent contribuer à la polarisation de concentration : la faible diffusion du gaz à travers les électrodes poreuses, la dissolution des réactants ou des produits dans l'électrolyte, la diffusion des réactifs ou des produits du site de la réaction vers l'électrolyte ou l'inverse. Ces pertes sont données par la relation suivante :

$$V_{con} = -B (1 - J/J_{max}) \tag{III.24}$$

B est une constante empirique qui dépend du type de pile et de son état de fonctionnement, [39].

J est la densité de courant du fonctionnement permanente (A/cm^2),

J_{max} est la densité de courant maximale. [41]

II.3.3.2. Model de Larminie-Dicks

Le modèle de Larminie-Dicks est obtenu pour une grande variation des paramètres de charge. Dans ce modèle, la pile à combustible est représentée par sa caractéristique tension-courant obtenue en mode de fonctionnement statique. En fait, le modèle statique de Larminie-Dicks présente la tension de la pile à combustible en fonction de l'amplitude du courant. La courbe de polarisation obtenue est composée de trois régions principales correspondant à la prédominance des phénomènes d'activation électrochimique (région I), une partie linéaire (région II) où la chute de tension est principalement due aux résistances internes électroniques et ioniques et la dernière région où la diffusion la cinétique des gaz à travers les électrodes devient le facteur limitant (région III). Cette dernière zone est caractérisée par une chute de tension rapide. Il faut noter que cette courbe est commune à toutes les piles à combustible et par conséquent aucune unité n'y est représentée.

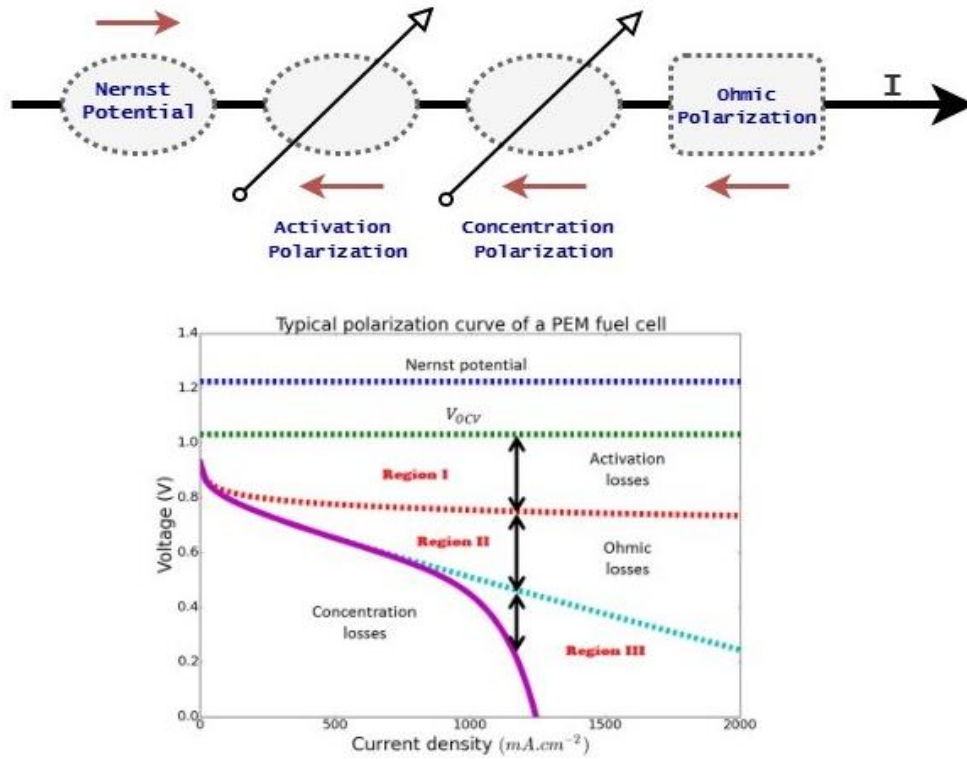


Figure III.4: Résumé graphique des modèles statiques

L'expression de la tension est la suivante :

$$v = E_0 - A \times \log \left(\frac{I + i_n}{i_0} \right) - R_m(I + i_n) - B \times \log \left(1 - \frac{I + i_n}{i_{lim}} \right) \quad (\text{III.25})$$

E_0 : Tension réversible sans pertes de la pile à combustible,

I : Courant délivré par la pile,

i_0 : Courant de l'échange à laquelle la surtension commence à se déplacer à partir de zéro,

A : Pente de la droite de Tafel,

i_{lim} : Courant limite,

B : Constante de transfert de masse,

i_n : Courant interne,

R_m : Résistance de la membrane et de contact.

Théoriquement, A et B sont données par :

$$A = \frac{R.T}{2.\alpha.F} \quad (III.26)$$

$$B = \frac{R.T}{2.F} \quad (III.27)$$

Avec,

R : Constante universelle des gaz,

T : Température (Kelvin),

F : Nombre de Faraday,

α : Coefficient de transfert de charge. Sa valeur dépend de la réaction mise en jeu et du matériau d'électrode, mais il doit être dans la gamme de 0 à 1. Pour l'électrode à hydrogène, la valeur est d'environ 0,5. Pour l'électrode à oxygène, il est compris entre 0,1 et 0,5.

II.3.3.3. Modèle de Chamberlin-Kim

En négligeant i_n (très petite valeur) et la combinaison i_0 de l'équation de Tafel avec le potentiel de Nernst, l'équation (III.21) se simplifie Le modèle de Chamberlin-Kim décrit la tension de cellule en fonction de la densité de courant, avec cinq paramètres (E_0 , b , R_s , m , n) comme indiqué dans l'équation (III.24).

$$V(J) = E_0 - b \times \ln(J) - R_s \cdot J - m \cdot \exp(n \cdot J) \quad (III.28)$$

Avec,

V: La tension de cellule (V)

J: La densité de courant ($A.cm^{-2}$),

E_0 : La tension en circuit ouvert (V),

b : Le paramètre de Tafel pour la réduction de l'oxygène (V)

R_s : La résistance,

« m , n » : Les paramètres de la diffusion (V et A^{-1}).

Chaque terme de l'équation (III.28) est dominant dans l'une des régions de la caractéristique ($V-J$). Dans le modèle de Chamberlin-Kim, les valeurs des constantes dans l'équation (III.28), (cinq paramètres : E_0 , b , R_s , m , n) varient en fonction de nombreux facteurs, y compris la composition des assemblées membrane-électrode, le combustible et le comburant utilisés, la température locale, la pression et l'humidité de la EME. Ils dépendent aussi de la pile elle-même.

III.4 Les caractéristique des modèles

III.4.1. Le débit d'hydrogène et d'oxygène à l'entrée

Les débits d'entrée de l'hydrogène H_2 , de l'oxygène O_2 (2) et l'eau H_2O , sont donnés par l'équation suivante [40] :

$$\dot{m}_{j,in} = \frac{N_0 \cdot I}{2 \cdot F \cdot U} \quad (III.29)$$

I: Courant électrique (A).

j: Représente l'élément (H_2O , H_2 , O_2).

U : taux d'utilisation

F : constante de faraday.

N_0 : nombre de cellules en série

III.4.2. La résistance interne :

Elle est donnée comme suit

$$R_{int} = 0.01605 - 3.5 * 10^{-5} \cdot T + 8 * 10^{-5} \cdot I \quad (III.30)$$

III.4.3. Les pertes ohmiques

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance qui oppose les électrodes et les plaques bipolaires à la circulation des électrons et l'électrolyte au passage des protons [45]. Elles sont données par l'équation suivante :

$$\eta_{ohmic} = R_{int} \cdot I \quad (III.31)$$

III.4.4. La surtension d'Activation

Les pertes d'activation sont dues au démarrage des réactions chimiques à l'anode et à la cathode.

Une partie de l'énergie disponible est utilisée pour briser et reformer les liaisons chimiques aux électrodes.

$$\eta_{act} = B * \log(C * I) \quad (III.32)$$

B : constante d'activation de tension (A^{-1})

C : facteur d'échelle. m/s

I: Courant électrique (A).

III.4.5. Résistance d'activation R_a

$$R_a = -\frac{\eta_{act}}{I} \quad (III.33)$$

III.4.6. La constante de modélisation K_r

C'est une constante supposée utilisée durant les calculs pour simplifier l'écriture des équations, elle est donnée par [46] :

$$K_r = \frac{N_0}{4.F} \quad (III.34)$$

III.4.7. La pression de l'hydrogène

La quantité d'hydrogène et de l'oxygène consommée dans la pile à combustible dépend des débits d'entrée et de sortie, de courant, et volume des électrodes, si les débits d'entrée et de sortie sont connus, la pression à l'anode peut être déterminée par La loi des gaz parfait [47] :

$$PV = nRT \quad (III.35)$$

Donc on obtient :

$$\frac{Va}{RT} \frac{dp_{H_2}}{dt} = \dot{m}_{H_2.in} - \dot{m}_{H_2.out} - 2 \cdot K_r \cdot I \quad (III.36)$$

$$\frac{dp_{H_2}}{dt} \frac{RT}{V_{an}} = (\dot{m}_{H_2.in} - \dot{m}_{H_2.out}) - 2 \cdot K_r \cdot I \quad (III.37)$$

$$\dot{m}_{H_2.out} = K_{H_2} \cdot P_{H_2} \quad (III.38)$$

On remplace (III.39) dans (III.38) on obtient :

$$\frac{dp_{H_2}}{dt} = \frac{RT}{V_{an}} (\dot{m}_{H_2.in} - 2 \cdot K_r \cdot I) - \frac{RT}{V_{an}} \cdot p_{H_2} \quad (III.39)$$

$$p_{H_2} = \frac{1}{K_{H_2}} (\dot{m}_{H_2.in} - 2 \cdot K_r \cdot I) - \frac{dp_{H_2}}{dt} \cdot \frac{V_{an}}{RTK_{H_2}} \quad (III.40)$$

$$t_{H_2} = \frac{V_{an}}{RTK_{H_2}} \quad (III.41)$$

Après simplifications, on aura :

$$t_{H_2} \frac{dp_{H_2}}{dt} + p_{H_2} = \frac{1}{K_{H_2}} (\dot{m}_{H_2.in} - 2 \cdot K_r \cdot I) \quad (III.42)$$

En appliquant la transformation de LAPLACE on aura :

$$p_{H_2} = \frac{1}{t_{H_2} \cdot s + 1} (\dot{m}_{H_2.in} - 2 \cdot K_r \cdot I) \quad (III.44)$$

III.4.8. Pression d'oxygène P_{O_2}

On procède de la même manière que précédemment pour calculer la pression de l'oxygène, cette pression est donnée par :

$$\frac{dP_{O_2}}{dt} = \frac{RT}{V_c} (\dot{m}_{O_2.in} - \dot{m}_{O_2.out}) - K_r \cdot I \quad (III.45)$$

Ce qui donne :

$$p_{O_2} = \frac{1}{t_{O_2 \cdot s} + 1} (\dot{m}_{O_2 \cdot in} - K_r \cdot I) \quad (III.46)$$

III.4.9. Pression de l'eau

Le calcul de la pression de l'eau se fait de la même manière que l'oxygène et l'hydrogène, la pression de l'eau est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{Va}{RT} \frac{dp_{H_2O}}{dt} = \dot{m}_{H_2O \cdot in} - \dot{m}_{H_2O \cdot out} - 2 \cdot K_r \cdot I \quad (III.47)$$

Après développement et simplification, on trouve :

$$p_{H_2O} = \frac{1}{t_{H_2O \cdot s} + 1} (2 \cdot K_r \cdot I) \quad (III.48)$$

I : courant électrique (A).

K_r : la constante de modélisation.

III.4.10. Potentiel thermodynamique

La tension réversible dépend en pratique des pressions et de la température de fonctionnement. Il s'agit de la loi de Nernst [47] :

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} * \log \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (III.49)$$

E_0 : est la tension (le « potentiel ») standard, calculé à partir de l'enthalpie libre standard définie pour 25°C et à 1 bar et sont respectivement les pressions relatives (bars) des gaz oxygène et hydrogène P_{H_2} , P_{O_2}

F : est la constante de Faraday (96485 C/mol).

R : constante des gaz parfaits. (8,314J/K/mol).

P : Pression en atmosphérique.

T : température de fonctionnement du composant (K)

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présente un modèle mathématique d'une pile à combustible de type PEM, en passant en revue les différentes équations mathématiques permettant une bonne compréhension des phénomènes qui se déroulent dans la pile à combustible. Après nous avons présenté trois modèles de la pile à combustible : le modèle d'Amphlett, le modèle de Larminie-Dicks et le modèle de Chamberlin-Kim. Le modèle d'Amphlett est plus compliqué car il tient compte de beaucoup de paramètres physiques et géométriques mais préférable car il est plus précis et permet pour manipuler plusieurs de ces des paramètres.

La modélisation électrique traduit les phénomènes électrochimiques de la pile. Le modèle électrique de la pemfc est basé sur la tension réversible de Nernst et les différentes chutes de tensions. Une simulation sous MATLAB/SIMULINK sera effectuée dans le chapitre suivant.

Chapitre 04

Simulation de La pile à combustible type PEMFC

IV.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre, une simulation du modèle sélectionnée de la pile combustible type PEMFC. Pour réaliser la simulation, les composants principaux ont été étudiés pour connaître leurs caractéristiques, les effets respectifs de la pression de l'hydrogène, de la pression de l'oxygène et de la température sur le fonctionnement en régime établi. Enfin, nous allons effectuer quelques simulations en régime dynamique avec et sans le convertisseur DC-DC à la sortie de la PAC

IV.2 Présentation du modèle Simulink de la pile PEMFC

Le modèle de Matlab/Simulink de la pile PEMFC est basé sur le modèle mathématique d'Amphlett. Il permet d'obtenir un fonctionnement dynamique et il permet aussi l'accès aux paramètres de la PAC comme la pression de l'air et de l'hydrogène ainsi que la température. Il se présente sous le nom Fuel cell stack.

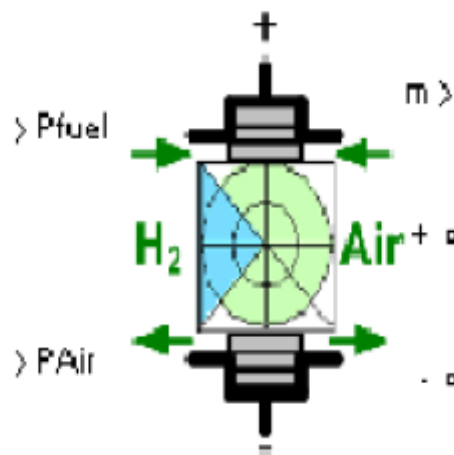


Figure IV.1 : Modèle général de la pile de type PEMFC

IV.3 Fonctionnement nominal

Le modèle que nous utilisons est celui d'une pile PEMFC constituée de 42 cellules et dont la puissance nominale est de 1.26 kW, avec le point de fonctionnement nominal correspondant à ($T_n = 55^\circ\text{C}$, $V_n = 24.23\text{ V}$, $I_n = 52\text{ A}$, $P_{H2} = 1.5\text{ Bar}$, $P_{O2} = 1\text{ Bar}$). Pour obtenir le point de fonctionnement nominal, nous avons utilisé une charge résistive pure $R = 0.4650\ \Omega$, (figure IV.2) ; (figure IV.5) montre les résultats obtenus pour le point nominal (tension et courant).

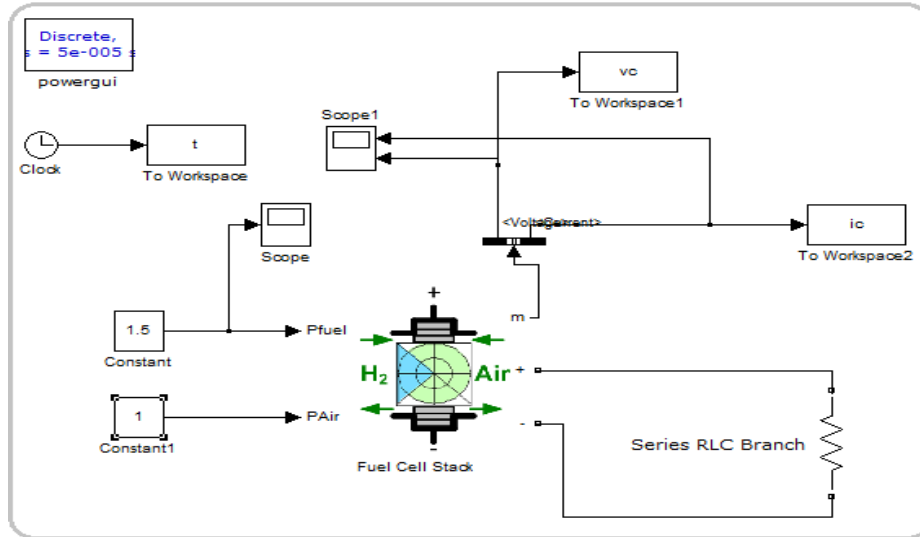


Figure IV.2 : Schéma de le montage PAC-charge

Fuel cell nominal parameters:
 Stack Power:
 -Nominal = 1259.96 W
 -Maximal = 2000 W
 Fuel Cell Resistance = 0.061871 ohms
 Nerst voltage of one cell [En] = 1.115 V
 Nominal Utilization:
 -Hydrogen (H2)= 99.92 %
 -Oxidant (O2)= 1.813 %
 Nominal Consumption:
 -Fuel = 15.22 slpm
 -Air = 36.22 slpm
 Exchange current [i0] = 0.027318 A
 Exchange coefficient [alpha] = 0.308

Fuel cell signal variation parameters:
 Fuel composition [x_H2] = 99.95 %
 Oxidant composition [y_O2] = 21 %
 Fuel flow rate [FuelFr] at nominal Hydrogen utilization:
 -Nominal = 12.2 lpm
 -Maximum = 23.46 lpm
 Air flow rate [AirFr] at nominal Oxidant utilization:
 -Nominal = 2400 lpm
 -Maximum = 4615 lpm
 System Temperature [T] = 328 Kelvin
 Fuel supply pressure [Pfuel] = 1.5 bar
 Air supply pressure [PAir] = 1 bar

Figure IV.3 : Paramètres du modèle pile à combustible PEM

IV.3.1. Caractéristique courant-tension et courbe de puissance

Les différentes mesures de la tension de la pile à combustible pour une variation de courant permis de calculer la puissance de cette dernière, les résultats obtenus sont représentés en (figure IV.4)

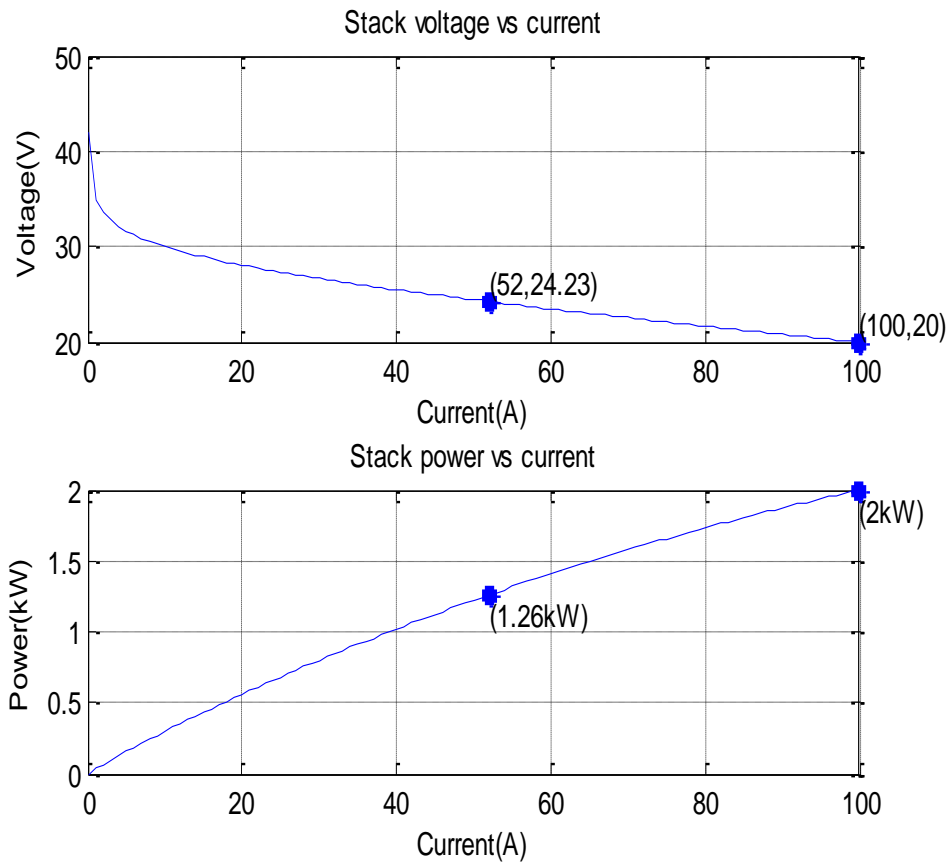


Figure IV.4 : courbe de polarisation de la pile à combustible

➤ **Interprétation des courbes séparément**

En ce qui concerne la première courbe, Plus la densité de courant augmente. En raison des caractéristiques inverses de la pile à combustible, provoque une chute de tension accrue en raison de l'augmentation des pertes chimiques internes.

2 -ème courbe La puissance P croît d'une manière linéaire, elle atteint un maximum. On remarque que plus la densité de courant augmente, plus il y'a amélioration de la densité de puissance de la pile à combustible, donc amélioration de sa puissance de sortie jusqu'à l'atteinte de la valeur crête.

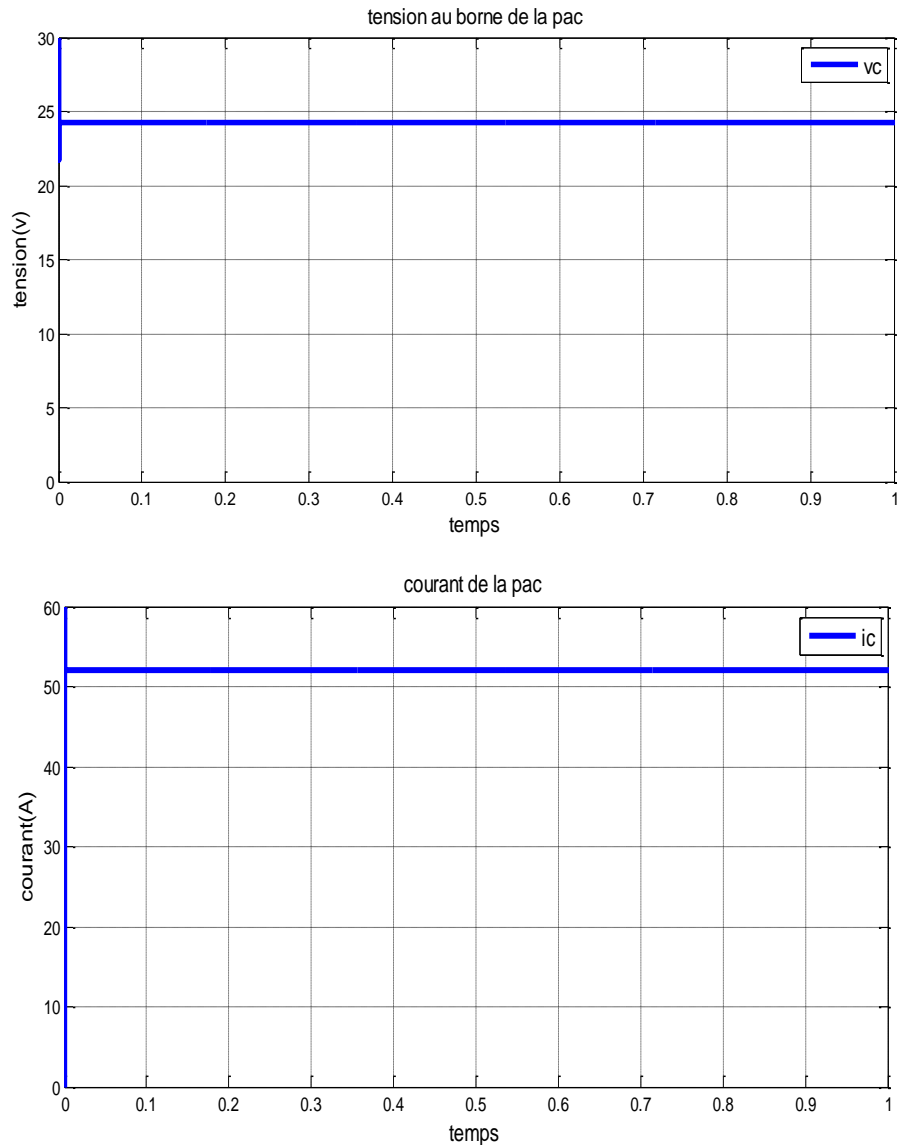


Figure IV.5 : Fonctionnement à tension et courant nominaux

IV.4 Effet de la pression de l'hydrogène

La tension et le courant obtenus sont donnés en (**figure IV.6**) pour observer l'effet de la pression du fuel (Hydrogène) en gardant la charge constante (nominale), et nous avons comparé le régime statique pour différentes valeurs de la pression P_{H_2} ($P_{H_2} = 0.5, 1.5$ puis 3 Bars).

D'après les courbes, on remarque que les valeurs de tension et de courant augmentent lorsque la pression d'hydrogène augmente $P_{H_2}=3$ Bars, comme le montre la courbe en rouge, et diminuent lorsqu'elle $P_{H_2}=0.5$ Bars diminue, comme le montre la courbe en vert.

Nous remarquons aussi que les augmentations du courant et de la tension ne sont pas linéaires avec l'augmentation de la pression car l'augmentation de la pression entre 0.5 et 1.5 Bars provoque des augmentations du courant et de la tension supérieures à celles obtenues lorsque la pression augmente entre 1.5 et 3 Bars (**figure IV.6**).

➤ **Interprétation**

Augmentation de la pression d'hydrogène entraîne une augmentation du courant et la tension, et donc une augmentation de la puissance, ce qui est normal en raison de la forte consommation du fuel. L'électricité est produite par les deux électrons libérés par la Molécule d'hydrogène L'anode provoque l'oxydation du combustible et la libération d'électrons, contraints par l'électrolyte chargé en ions de passer par un circuit externe

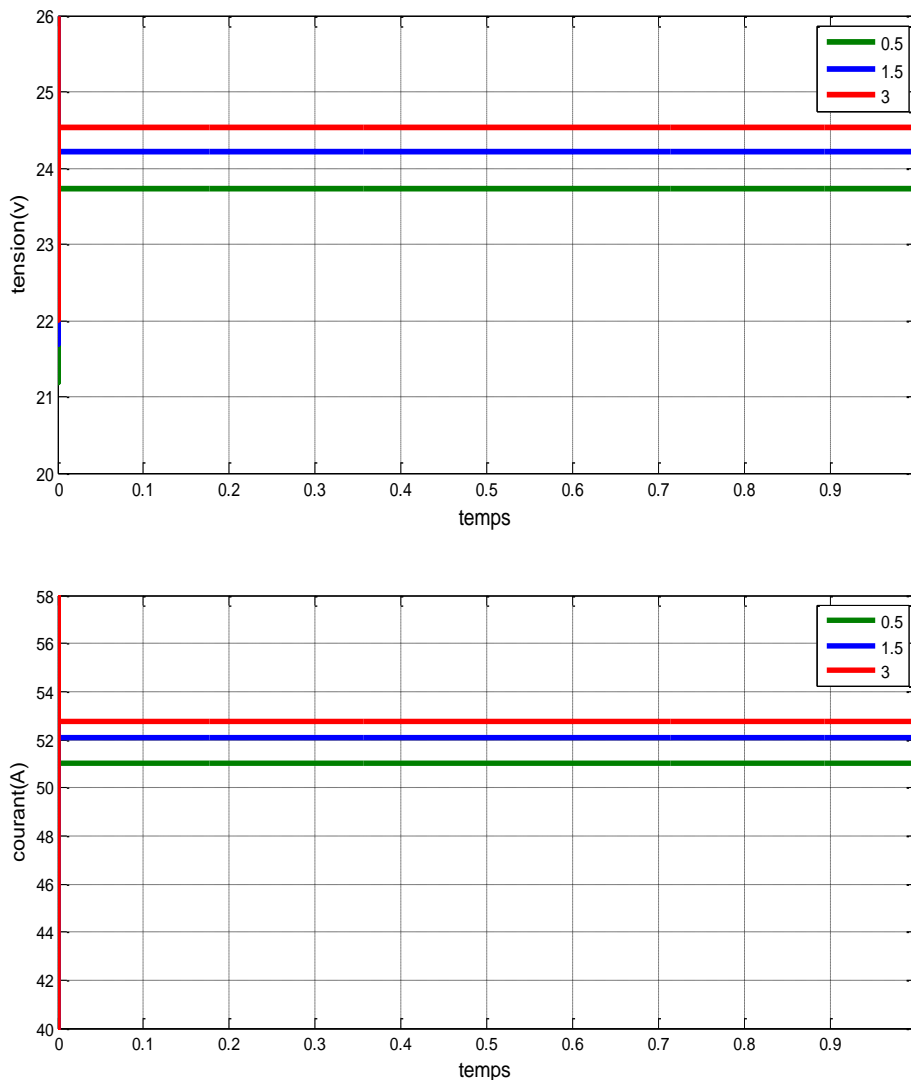


Figure IV.6 : Effet de PH2 sur la tension et sur le courant.

IV.5 Effet de la pression de l'air (oxygène)

Pour analyser l'effet de la pression de l'air (oxygène), les mêmes résultats (courant et tension) sont donnés en **(figure IV.7)** pour différentes valeurs de la pression PO2 (PO2 = 0.2, 1 puis 3 Bars). Plus PO2 augmente, plus la tension et le courant augmentent, ce qui entraîne une augmentation de la puissance. Nous remarquons aussi que les augmentations du courant et de la tension ne sont pas linéaires avec l'augmentation de la pression car l'augmentation de PO2 entre 0.2 et 1 Bars provoque des augmentations du courant et de la tension supérieures à celles obtenues lorsque la pression augmente entre 1 et 3 Bars **(figure IV.7)**

➤ Interprétation

La tension de la pile augmente avec l'augmentation de la pression cela peut s'exprimer par l'augmentation du nombre d'électrons transférés par la réaction chimique

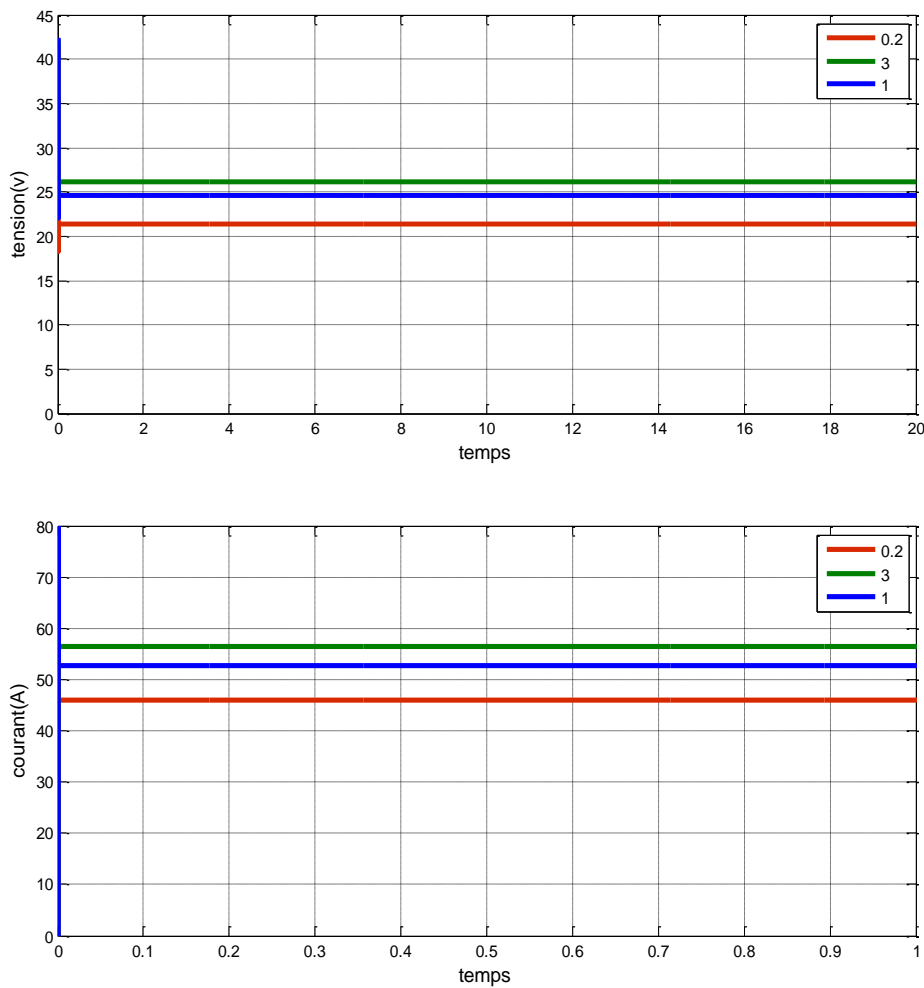


Figure IV.7 : Effet de PO2 sur la tension et sur le courant

IV.6 Effet de la température

L'effet de la variation de la température est aussi analysé sur la tension et le courant. On note que l'effet de la température est très important, tel que L'augmentation de la température influe positivement sur la tension et le courant de la pile (**figure IV.8**).

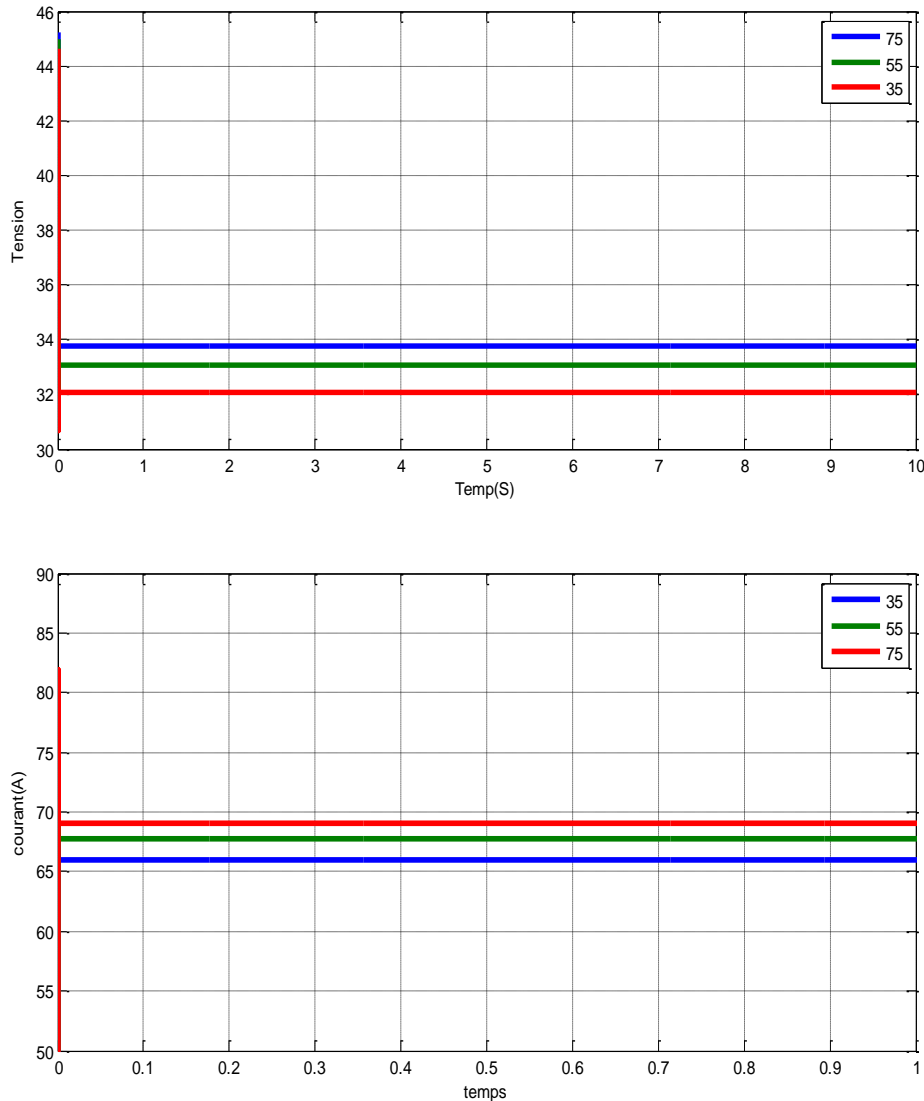


Figure IV.8 : Effet de la température sur la tension et sur le courant

➤ Interprétation

Une température élevée permet d'accélérer la cinétique des réactions chimiques et de faciliter l'évacuation de l'eau produite sous forme de vapeur. À l'opposé, une température basse est synonyme d'une bonne humidification de la membrane électrolyte.

IV.7 Régime Dynamique

Pour l'analyse du régime dynamique, nous allons effectuer des simulations du débit de la pile à combustible sur une charge variable. Dans un premier temps, la charge est directement connectée à la pile et dans un deuxième temps, la charge est connectée à la pile à travers un hacheur parallèle (boost).

IV.7.1. Cas d'une charge RL connectée directement à la pile à combustible

Le montage est donné en **(figure IV.9)**. En premier, la charge ($R1=5\ \Omega$, $L1=1\ \text{mH}$) est connectée directement à la PAC, puis une deuxième charge ($R2=0.5\ \Omega$) est branchée à $t=0.05\text{s}$ pour enfin être déconnectée à $t=0.15\text{s}$ à l'aide d'un interrupteur idéal.

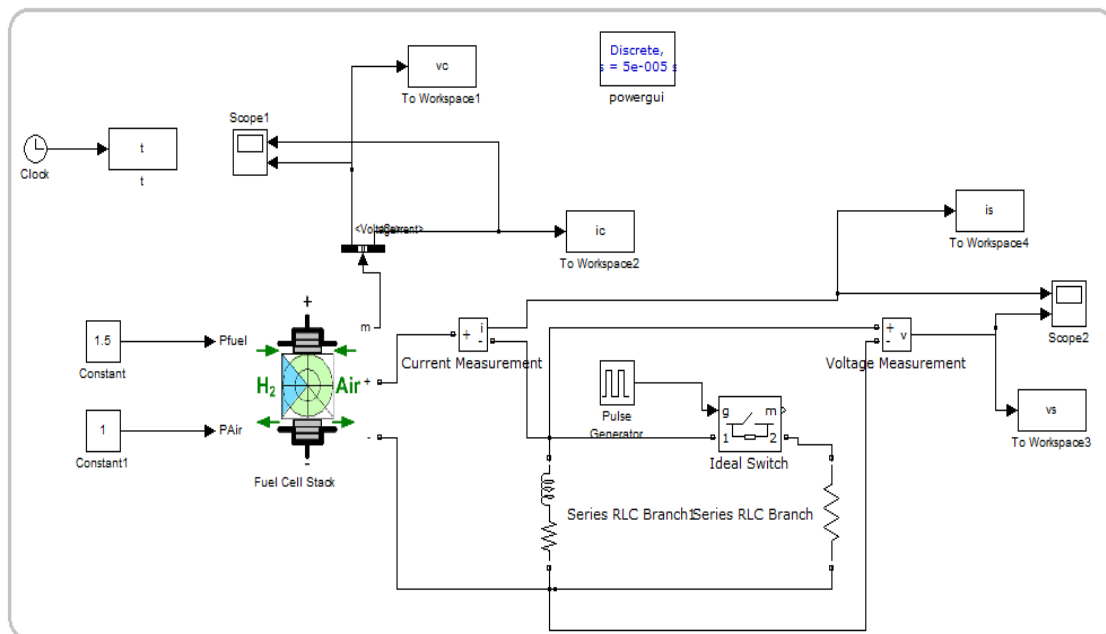


Figure IV.9 : Schémas de montage pour l'analyse du régime dynamique

Les résultats de simulation sont donnés en **(figure IV.10)** **(figure IV.11)** On voit bien que quand le courant augmente, la tension diminue **(figure IV.11)**. Et cela est dû à la bobine qui fait circuler le flux magnétique, qui augmente avec l'augmentation du courant passant

Pour garder la tension de sortie constante, il est nécessaire d'utiliser un convertisseur et d'effectuer un réglage en boucle fermée de la tension de sortie du convertisseur. Quant aux pics de courant et de tension, ils sont dus aux brusques écarts de charge **(figure IV.11)** ce comportement n'est pas bon pour la PAC car les changements brusques provoquent une détérioration des performances de la PAC à long terme et entraînent une réduction de sa durée de vie.

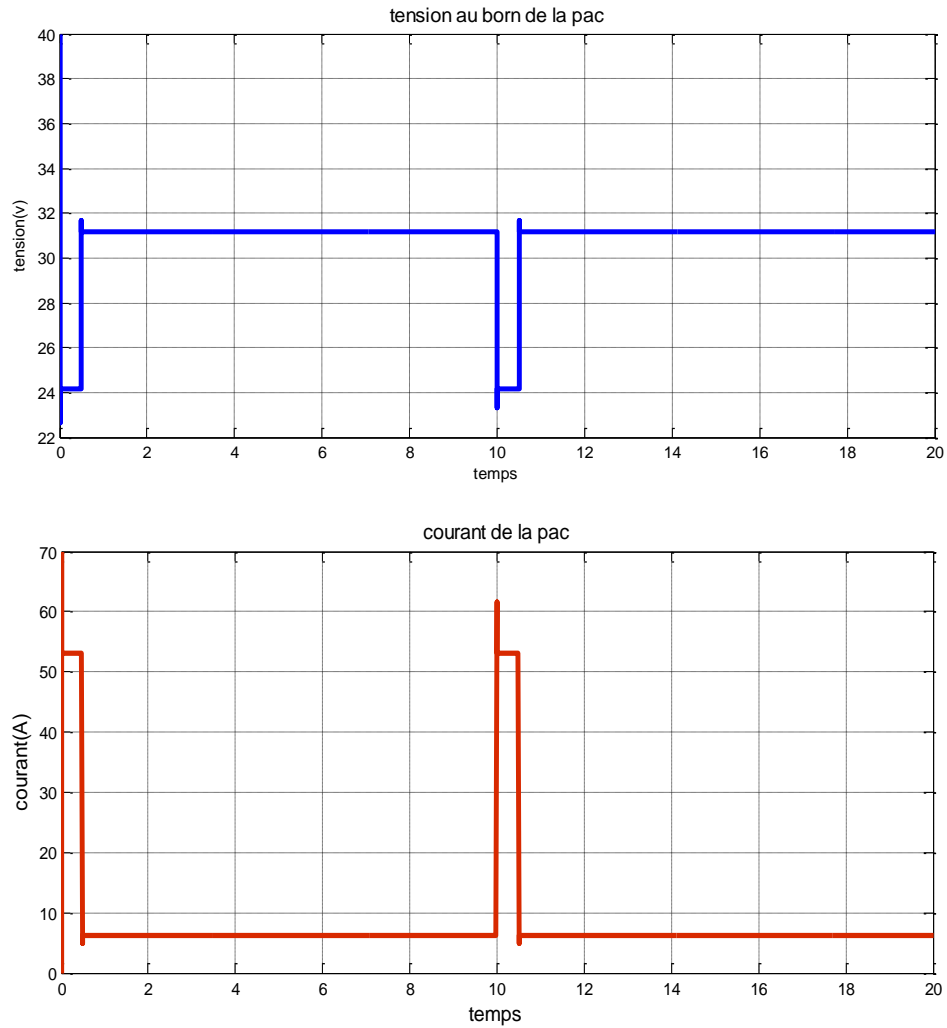
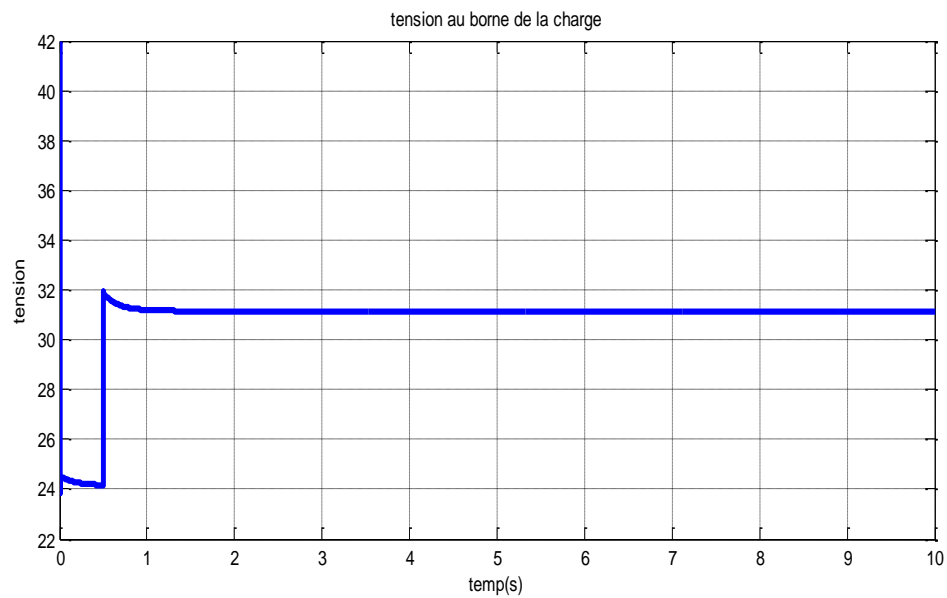


Figure IV.10 : Tension et courant de la PAC



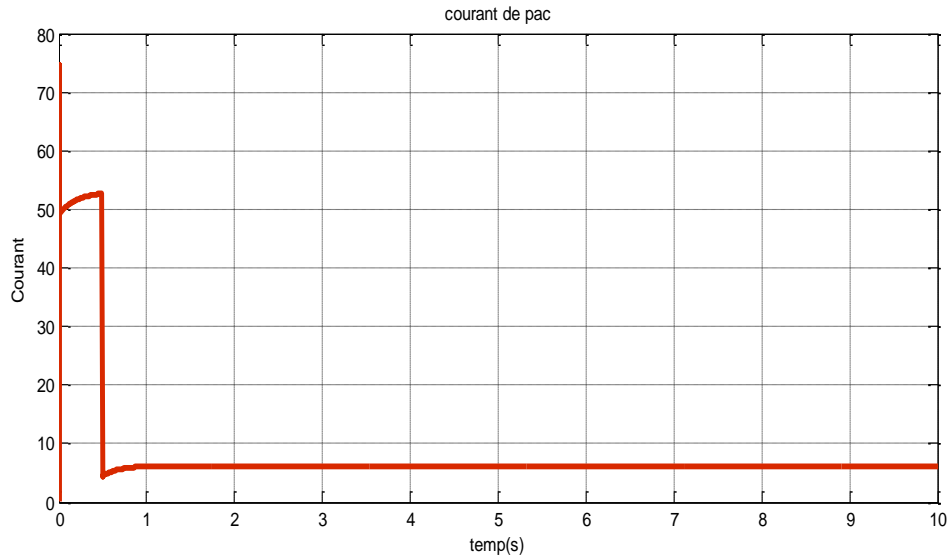


Figure IV.11 : Zoom sur la Tension et courant en régime dynamique

IV.7.2. Cas d'une charge RL connectée à la pile à combustible par l'intermédiaire d'un hacheur boost (élevateur)

Le montage est donné en (figure IV.13). Le convertisseur utilisé est un hacheur élévateur avec un rapport cyclique constant : $\alpha = 0.5$. La même charge et les mêmes séquences de conduction que pour le paragraphe IV.7.1 sont considérées. En premier, la charge ($R1 = 5 \Omega$, $L1 = 1 \text{ mH}$) est connectée à la PAC, puis une deuxième charge ($R2 = 0.5 \Omega$) est branchée à $t = 0.05\text{s}$ pour enfin être déconnectée à $t = 0.15\text{s}$ à l'aide d'un interrupteur idéal, toutes les charges sont connectées à travers l'hacheur boost (figure IV.13).

La (figure IV.14) montre le courant et la tension de la PAC on voit bien que la tension et le courant de la PAC présentent des pics au début qui sont mauvais pour le bon fonctionnement puis ils se stabilisent.

La (figure IV.15) montre le courant et la tension de la charge comme on le voit le branchement de $R2$ provoque une augmentation des courants (courant de la PAC et courant de la Charge) accompagné d'une diminution des tensions (tension de la PAC et tension de la charge).

La tension de sortie du convertisseur change avec la charge ; ceci est tout à fait normal car la tension délivrée par la PAC change. Pour fixer la tension de sortie du convertisseur, un fonctionnement de celui-ci en boucle fermée est nécessaire.

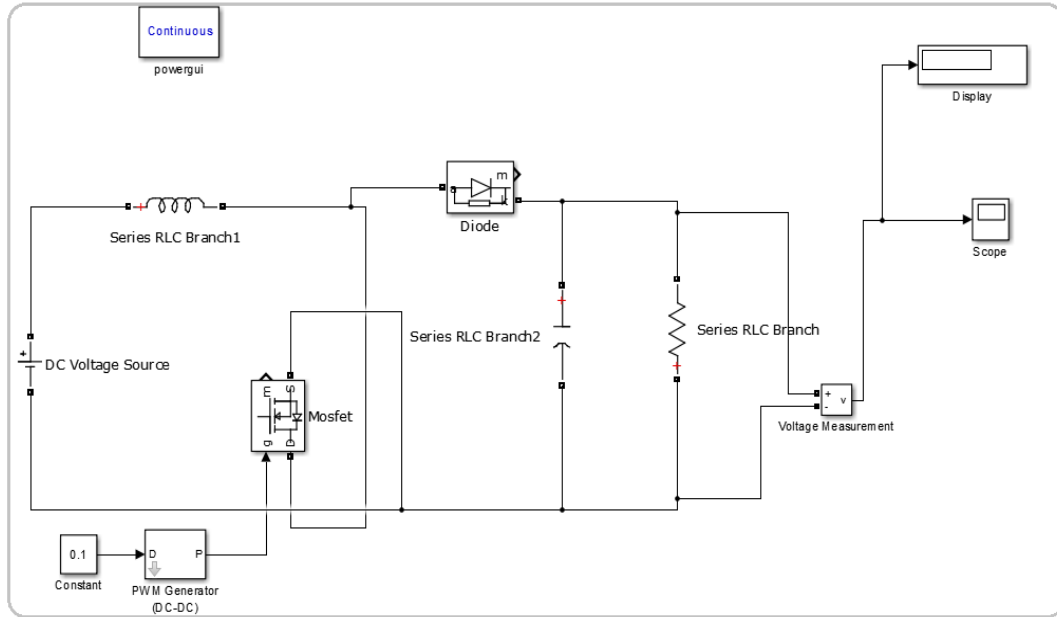


Figure IV.12 : Schémas de montage d'un hacheur boost

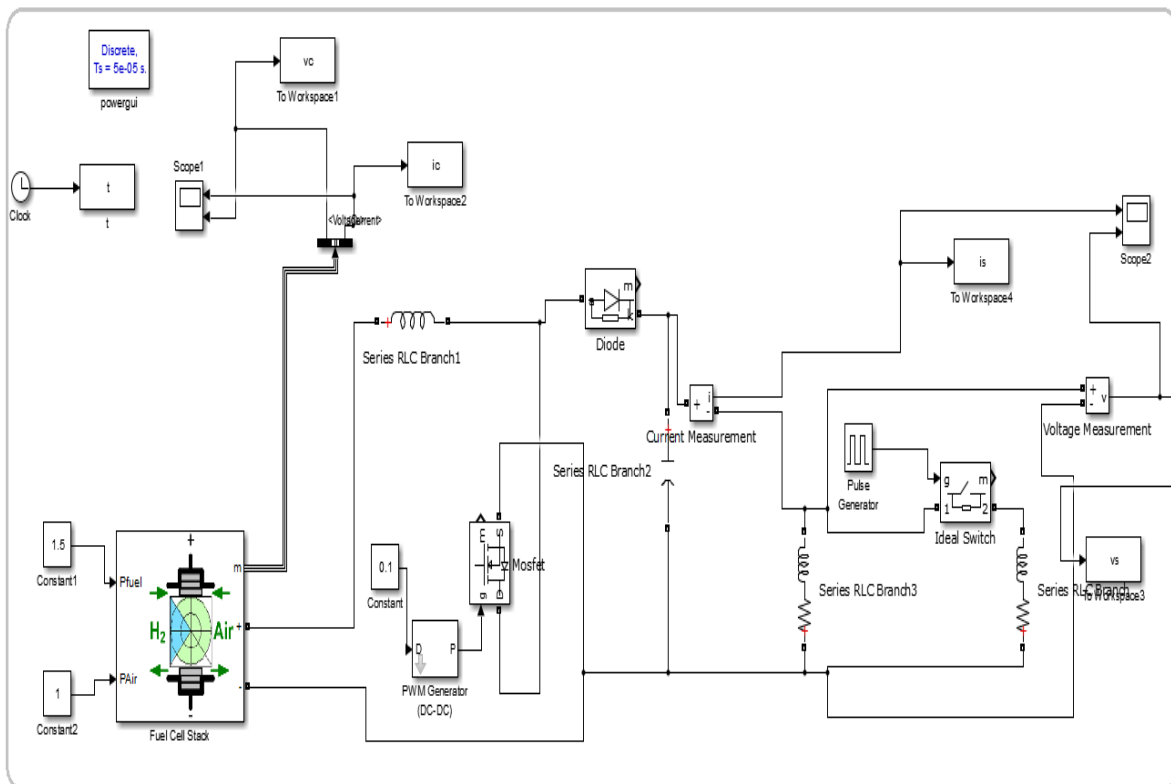


Figure IV.13 : Montage pour l'analyse du régime dynamique avec utilisation de l'hacheur boost.

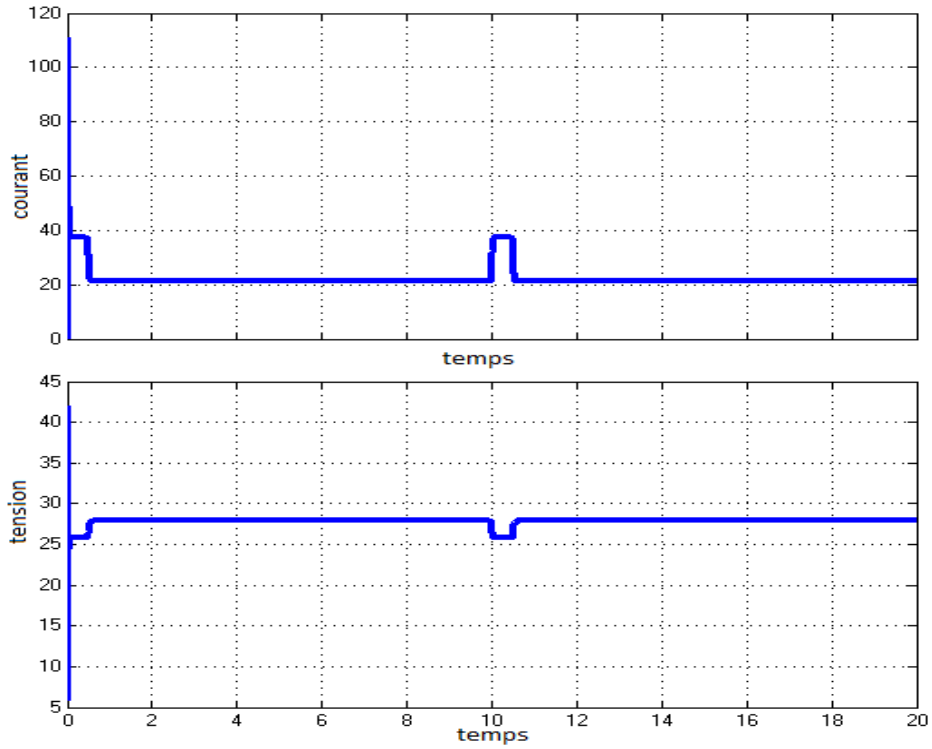


Figure IV.14 : Courant et tension de la PAC

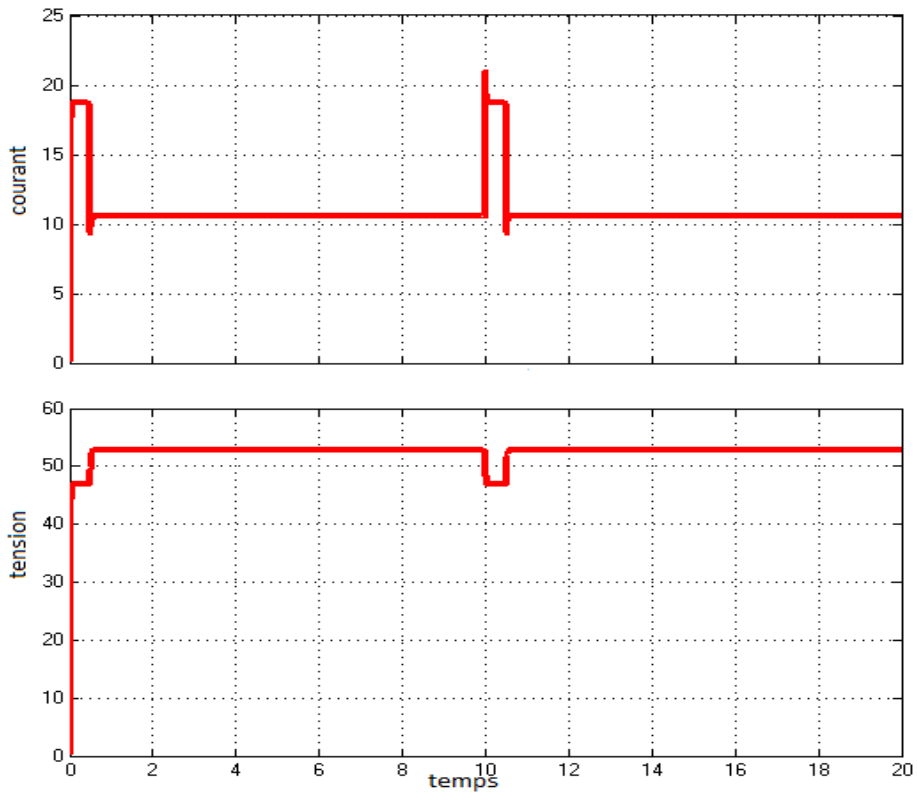


Figure IV.15 : Courant et tension de la charge

IV.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les divers résultats des simulations des caractéristiques électriques de la PAC de type PEM, sous le logiciel Matlab. Par ailleurs, les deux paramètres température et pression ont donc à priori une influence positive. Une température élevée permet, d'une part, d'améliorer les cinétiques électrochimiques des réactions au niveau des électrodes et donc de diminuer les pertes d'activation ce qui traduit une augmentation de la tension et du courant de la pile à combustible. Nous avons montré qu'une variation de la charge entraîne une variation de la tension de la PAC avec un comportement non linéaire. Pour résoudre ce problème, la PAC est utilisée en association avec un convertisseur électronique de puissance hacheur boost afin de régler la tension aux bornes de la charge en boucle fermée pour obtenir une tension aux bornes de la charge sensiblement constante.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Même si la technologie des piles à combustible est apparue au dix-huitième siècle, mais ses intérêts technico-économiques se sont révélés qu'au début des années soixante-dix. La diversité et la modularité des technologies PAC leur permettent de toucher tous les domaines d'application. Cette technologie semble très évoluée et que cette source d'énergie attire l'intention de tout le monde car elle ne produit aucunes pollutions. Dans notre projet de fin d'étude, on s'est intéressé plus particulièrement sur la pile PEM car elle offre une meilleure caractéristique. Cette présente étude s'intègre dans un souci de développement de systèmes écologiques pour la fourniture d'électricité.

L'étude théorique qui a fait un état de l'art d'une recherche bibliographique approfondie a souligné que la PAC pourrait être utilisée dans différents domaines tels que : alimentation des téléphones portables, l'automobile et plus généralement pour le transport, l'alimentation électrique des satellites, l'aérospatial, l'aéronautique, la production électrique stationnaire...

Une étude théorique sur la PAC de type PEMFC a aussi été élaborée en comparaison avec d'autres types de piles suivie par une modélisation.

D'un autre côté, cette recherche nous a permis de découvrir les caractéristiques de la PAC et ses utilities. Contrairement à la batterie, cette dernière cesse de produire de l'électricité dès que le réactant chimique est consommé. Dans les PAC, les réactifs sont renouvelables c'est à dire il y a production de l'énergie électrique aussi longtemps que le système est alimenté en gaz réactif

Cette recherche bibliographique nous a permis d'entamer notre étude pour déterminer les paramètres intervenant dans l'efficacité de la PAC. Dans ce sens, nous nous sommes intéressés à la pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

Le travail s'est aussi focalisé sur une association de la PAC avec un convertisseur Boost (hacheur parallèle élévateur) et nous avons fait ressortir le comportement dynamique de l'ensemble. A noter que l'utilisation de ce type de convertisseur à la sortie permet à la fois d'élever la tension de sortie et de la régler à une valeur donnée quel que soit la charge.

Nous avons donné et discuté les modèles mathématiques de la pile de type PEMFC. A la fin nous avons fait une étude par simulation basée sur le modèle le plus complet d'une pile de type PEMFC à savoir le modèle d'Amphlett disponible sous MatLab/Simulink.

La simulation nous a permis de conclure que les deux paramètres température et pression ont donc a priori une influence positive. Une température élevée permet, d'une part, d'améliorer les cinétiques électrochimiques des réactions au niveau des électrodes et donc de diminuer les pertes d'activation ce qui traduit une

augmentation de la tension et du courant de la pile à combustible. Nous avons montré qu'une variation de la charge entraîne une variation de la tension de la PAC avec un comportement non linéaire.

Dans le régime dynamique nous avons remarqué des piques du courant et de la tension. Par ailleurs, il est connu que les PAC ne supportent pas ces piques donc il faut utiliser une deuxième source électrique plus rapide que la PAC pour assurer les régimes dynamiques et éviter aux PAC les variations brusques du courant et de la tension qui sont dangereux et risquent de réduire leur durée de vie.

Les perspectives à l'issus de ces travaux donneront une impulsion pour d'autres axes :

- Cependant, une étude comparative des différents types de PAC s'avère nécessaire
- Comme autre perspective, la modélisation hydraulique pour l'électrolyseur peut être envisagée.
- On peut aussi proposer l'étude d'autres Systèmes hybrides.

Finalement, on suggère la possibilité de produire de l'énergie électrique au moyen de la PAC. Il s'agit d'une technique propre mais nécessite la connaissance de plusieurs facteurs favorables pour être utilisée avec succès. Cette « technique verte », mérite de faire l'objet de nombreuses études.

Références Bibliographiques

- [1]. Z. ZHANG (2010) : Modélisation mécanique des interfaces multi-contacts dans une pile à combustible, thèse de doctorat, Université d'Evry-Val d'Essonne.
- [2]. Modèle dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM : application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique, Ahmad Haddad ,2011, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00608632>
- [3]. Photo de Francis Thomas Bacon et sa pile à combustible, tpe-pille-lla.e-monsite.com, « Francis T.Bacon et son prototype de pile à combustible, bacon.jpg », <http://tpe-pillella.e-monsite.com/pages/pile-a-combusstibles/- .html>
- [4]. Photo , George WAND, « A battery of batteries under the bonnet (hood) of the Austin A40 ; the Allis Chalmers D-12, Austin.png ; tracteur électrique.png », dans FuelCell History, Part 2, sur le site ogniwa paliwowe, http://ogniwapaliwowe.info/Fuel_Cell_History_2.pdf
- [5]. SAISSET, Rémi. « Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2004.
- [6]. FRIEDE, Klaus Wolfgang. « Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible du type PEM ». Thèse de doctorat, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL. 2003.
- [7]. Jérôme LACHAISE, Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à pile à combustible (PAC) destinés à la traction, thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse, 2004.
- [8]. Labbé, Julien « L'Hydrogène 'électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés» thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris , 2006.
- [9]. M.ZANDI, « contribution Au Pilotage des sources Hybrides d'énergie électrique », thèse de doctorat, Université NANCY Institut National Polytechnique de LORRAINE, 2010.
- [10].<https://www.quebec.ca/agriculture-environnement-et-ressourcesnaturelles/energie/production-appvisionnement-distribution/hydrogene-vert>
- [11]. G. Bourbonneux, Production d'hydrogène, Le Raffinage du Pétrole, T3 Procédés de transformation, (1998) 463-515
- [12].CEA , «Les technologie de l'hydrogène au CEA,» 2012.
- [13]. L. Bertier, 2012 : Etude et modélisation d'une plate-forme industrielle de production d'hydrogène par électrolyse de vapeur d'eau à haute température,

Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, Spécialité Génie des Procédés et des Produits

[14]. P. Chaiprasert, T. Vitidsant (2009) Promotion of Coconut Shell Gasification by Steam Reforming on Nickel-Dolomite. *J ChemEng*, Vol 26, 545-549

[15]. R. J. Farrauto (2005) Introduction to solid polymer membrane fuel cells for production of hydrogen applcatal B: *Environment*, Vol 56, 3-7

[16]. Das, D. and T. N. Veziroglu (2001). Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (1): 13-28.

[17]. IFP (Innovation Energie Environnement), P. Marion, S. Vinot, Juin 2009

[18]. Wu, M. M., Wen, L., Tang, B. Y., Peng, L. M., & Ding, W. J. "First-principles study of elastic and electronic properties of MgZn₂ and ScZn₂ phases in Mg–Sc–Zn alloy." *Journal of Alloys and Compounds* 506.1 (2010): 412-417.

[19]. Björkman, Torbjörn. "CIF2Cell: Generating geometries for electronic structure programs." *Computer Physics Communications* 182.5 (2011): 1183-1186

[20]. W.MABROUK(2012) : Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes protoniques. Applications en pile à combustible à membrane échangeuse de protons, thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Tunis.

[21]. P.THONTHONG 2005 « conception d'une source hybride utilisant une pile a combustible et des supercondensateurs », these de doctorat, l'institut national polytechnique de lorraine,.

[22]. N.MEDDOUR (2010) : simulation numérique du transfert thermique incluant le mode de rayonnement dans une pile à combustible à oxyde solide, thèse de magistère, Université Kasdi Merbah Ouargla.

[23]. DuPont Company, PEM Conductive Plates, <http://www.dupont.com/fuelcells/products/plates.html>.

[24]. M. BELATEL *, F.Z. AISSOUS et F. FERHAT(2012) : Contribution à l'étude d'une pile à combustible de type PEMFC utilisée pour la production d'énergie électrique verte, *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 15 N°1 (2012) 13 – 28.

[25]. «<http://club.pac.free.fr/>», mise à jour septembre 2004

[26]. A.HADDAD(2009) : Modélisation dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM : Application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique, thèse de doctorat, Université De Technologie De Belfort-Montbéliard

- [27]. T.AZIB(2010): Contribution à l'Etude d'Electro-générateurs à Pile à Combustible, thèse de doctorat, Université Paris-Sud Xi.
- [28]. T.HAMAZ(2014) : Outils de caractérisation et de diagnostic D'une pile à combustible de type PEM par mesure du champ électromagnétique externe, thèse de doctorat, Université de Grenoble.
- [29]. C.DALET(2009) : Gestion de l'eau dans un système Pile à Combustible pour traction automobile : transferts couplés dans un humidificateur membranaire, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré.
- [30].E. FRAPPÉ (2012) : Architecture de convertisseur statique tolérant aux pannes pour générateur pile à combustible modulaire de puissance-traction 30kW, thèse de doctorat, Université Paris-Sud.
- [31]. Y.CHATILLON(2013): Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles à combustible de type PEM en empilement, thèse de doctorat, Université De Lorraine.
- [32]. L. Gerbaux 1996, « Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble
- [33]. R. Mosdale 1992, « Etude et développement d'une pile à combustible hydrogène/oxygène en technologie électrolyte polymère solide ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble,
- [34]. B. M. Eaton, 2001« One dimensionnal transient model of heat, mass and charge transfer in a proton exchange membrane », Master thesis, Virginia Polytechnic and State University,.
- [35]. P.THOUNTHONG(2005) : conception d'une source hybride utilisant une pile a combustible et des supercondensateurs, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [36]. S.RABIH(2008) : Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de types électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques, thèse de doctorat, Université De Toulouse.
- [37]. Boudellal, M., La Pile A Combustible : Structure Fonctionnement Application, Dunod, Paris, 2007.
- [38]. Modélisation from simulink MATLAB
- [39]. J. Larminie and A. Dicks 2003. Fuel Cell Systems Explained. John Wiley Sons,.,
- [40]. ARAB Lydia - CHEBBI Zahra 2016 étude et simulation d'une pile a combustible de type PEM , thèse de master, Université Bouira,.

- [41]. A. SAADI 2014, « Modélisation et commande du circuit d'air d'une pile à combustible PEMFC », thèse de doctorat, université de Biskra, décembre
- [42]. D.NGUYEN(2010) : Modélisation Dynamique Du « Cœur » De Pile A Combustible De Type PEM, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de lorraine.
- [43]. A. LACHICHI 2005. Modélisation et stabilité d'un régulateur hybride de courant - Application aux convertisseurs pour pile à combustible. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comte,
- [44]. J. Amphlett, R. Mann, B. Peppley, P. Roberge, and A. Rodrigues 1996. A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources, Vol. 61, No. 1-2, pp. 183188,
- [45]. M.T. Iqbal,(2003): “Modeling and control of a wind fuel cell hybrid energy system, Renewable Energy, vol. 28, n° 2, pp. 223237.
- [46]. F.MEZIANE (2011) : Etude et dimensionnement d'un système éolien – électrolyseur – pile à combustible pour l'alimentation électrique, thèse de magistère, Université M'Hamed BOUGARA, Boumerdes
- [47]. Gemmen RS (2001):.Analysis for the effect of inverter ripple current on fuel cell operating conditions. ASME International Mechanical Engineering Congress and Expositions, New York.