

Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de Master Académique

Domaine : Génie électrique

Filière : Électrotechnique

Spécialité : Énergies renouvelables en Électrotechnique

Thème

**Conception et réalisation d'un banc d'essai
pour la production de l'énergie via la pile à
combustible de type PEM**

Présenté par : **Mr. N'DIAYE Cheick Oumar dit Karamoko**

Soutenu le 30 Juin 2025

Devant le jury composé de :

Président : Pr. MESKINE Said MCA FST-U. Mostaganem

Examineur : Dr. BENHADA Mohamed MCA FST-U. Mostaganem

Encadrante : Dr. NEDDAR Houaria MCA FST-U. Mostaganem

Année Universitaire 2024-2025

Remerciements

Il m'est très important de remercier vivement toutes les personnes, qui, de près ou de loin, se sont impliquées dans la préparation de ce projet, tant par leur soutien opérationnel, professionnel, que moral.

Je tiens à remercier tout particulièrement Madame NEDDAR Houaria, mon encadrante de mémoire et maître de conférences à l'université des sciences et technologies de Mostaganem pour l'encadrement.

Elle a manifesté une assistance complète en toute complaisance, des conseils concernant la préparation du mémoire et la bonne tenue de la présentation, et ce, tout au long des différentes suivies.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude et mes remerciements aux membres du jury qui ont bien voulu m'honorer de leur présence.

Abstract:

Fuel cells have been noted for many years by their quite remarkable evolution, in their mission as a vector for converting chemical energy, in particular hydrogen as fuel and air as oxidant, into electricity and heat, it achieves this with a high efficiency reaching 60%. Many research perspectives on its performance at various levels are being developed, not surprisingly, given that it meets energy challenges, in particular the alternative to fossil fuels and therefore the contribution to decarbonization, as well as the storage of renewable energy and therefore local energy autonomy.

This dissertation was part of a performance study of the electrical characteristics of fuel cells, more specifically proton exchange membrane technology, a well-considered choice in terms of performance quality, which will be noted: relatively low operating temperature, rapid start-up, insensitivity to CO₂ in the air, solid electrolyte, lifetime compared to those of liquid electrolytes, its fairly simplified industrialization, more ecological fuel cells. The design study of the experimental test bench was supported by a modeling study including the electrochemical parameters, presented in chapter 2 and simulations to highlight the effects of these parameters on the overall efficiency, the main part of which concerned the last chapter.

Keywords: Fuel cell, PAC, Hydrogen, operation, Proton exchange membrane, PEMFC, modeling, performance, Electrochemical, Simulation, test bench, Influence

ملخص :

تميزت خلايا الوقود لسنوات عديدة بتطورها الملحوظ، حيث تُعدّ ناقلاً لتحويل الطاقة الكيميائية، وخاصة الهيدروجين كوقود ويجري حالياً تطوير العديد من الرؤى . 60% والهواء كمؤكسد، إلى كهرباء وحرارة، وتحقق ذلك بكفاءة عالية تصل إلى البحثية حول أدائها على مختلف المستويات، وهو أمرٌ غير مُستغرب، نظراً لمواجهتها تحديات الطاقة، وخاصة كبدل للوقود الأحفوري، وبالتالي مساهمتها في إزالة الكربون، بالإضافة إلى تخزين الطاقة المتجددة، وبالتالي تحقيق استقلالية الطاقة المحلية.

كانت هذه الرسالة جزءاً من دراسة أداء للخصائص الكهربائية لخلايا الوقود، وتحديدًا تقنية غشاء تبادل البروتون، وهي درجة حرارة تشغيل منخفضة نسبيًا، وسرعة بدء تشغيل، وعدم خيار مدروس جيدًا من حيث جودة الأداء، والتي ستلاحظ حساسية لثاني أكسيد الكربون في الهواء، والإلكتروليت صلب، وعمر افتراضي أطول مقارنةً بمثيلاته من الإلكترونيات دُعمت دراسة تصميم منصة الاختبار التجريبية بدراسة .السائلة، وتبسيط تصنيعها نسبيًا، وخلايا وقود أكثر مراعاةً للبيئة نمذجة تتضمن المعلمات الكهروكيميائية، المعروضة في الفصل الثاني، وعمليات محاكاة لتسليط الضوء على آثار هذه المعلمات على الكفاءة الكلية، والتي تناول الفصل الأخير الجزء الرئيسي منها.

، النمذجة، الأداء، PEMFC، الهيدروجين، التشغيل، غشاء تبادل البروتون، PAC خلية الوقود، **الكلمات المفتاحية** : الكهروكيميائية، المحاكاة، مقعد الاختبار، التأثير

Table des matières

| | |
|---------------------|----|
| Dédicaces | 2 |
| Remerciements | 3 |
| Résumé : | 4 |
| Nomenclature..... | 11 |

| | |
|-----------------------|----|
| Introduction Générale | 20 |
|-----------------------|----|

I.CHAPITRE 1

LES PILES À COMBUSTIBLE

| | |
|---|----|
| I.1. Introduction : | 23 |
| I.2. Classification des piles à combustible : | 24 |
| I.2.1. Les piles à combustible avec électrolyte acide : | 24 |
| I.2.2. Les piles à combustible avec électrolyte basique : | 26 |
| I.3. Composants des piles à combustible : | 28 |
| • Électrolyte ou Membrane-Electrodes : | 29 |
| • Anode : | 29 |
| • Électrodes de diffusion : | 29 |
| • Collecteurs de courant : | 29 |
| • Matériau de support : | 29 |
| • Système de gestion de la température : | 30 |
| • Système de gestion de l'humidité : | 30 |
| • Système de gestion des gaz : | 30 |
| I.4. Principe de fonctionnement : | 30 |
| I.5. Production et stockage de l'hydrogène : | 32 |
| I.5.1. Production de l'hydrogène : | 32 |
| I.5.2. Stockage de l'hydrogène : | 46 |
| I.6. Domaines d'applications des PAC : | 49 |
| I.7. Caractéristiques et comparatif des différentes PAC : | 50 |
| I.8. Conclusion : | 52 |

II.CHAPITRE 2

MODELISATION ET SIMULATION DES PILES A HYDROGENE PEM

| | |
|--|-----------|
| II.1. Introduction : | 54 |
| II.2. Modèle électrochimique des PEMFC : | 54 |
| II.3. Performances idéales : | 58 |
| II.4. Performances réelles : | 61 |
| II.4.1. Les pertes d'activation η_{act} : | 62 |
| II.4.2. Les pertes ohmiques η_{ohm} : | 64 |
| II.4.3. Les pertes de concentration (transfert de matière) η_{conc} : | 64 |
| II.5. Potentiel réel de la pile : | 65 |
| II.5.1. Potentiel réel de l'anode | 65 |
| II.5.2. Potentiel réel de la cathode | 65 |
| II.5.3. Potentiel réel global | 66 |
| II.6. Rendement de la pile à hydrogène PEM : | 67 |
| II.6.1. Rendement thermodynamique réversible : | 67 |
| II.6.2. Rendement de matière : | 68 |
| II.6.3. Rendement voltaïque : | 68 |
| II.6.4. Rendement faradique : | 68 |
| II.6.5. Rendement global : | 69 |
| II.7. Gestion de l'eau dans la pile à hydrogène PEM : | 69 |
| II.8. Polarisation caractéristiques des PEMFC : | 72 |
| II.9. Simulation du modèle sur Matlab : | 74 |
| II.9.1. Méthode de modélisation sur Simulink : | 76 |
| II.9.2. Interprétation de résultats obtenus : | 77 |
| II.10. Conclusion : | 78 |

III.CHAPITRE 3

EXPERIMENTATION DE LA PILE A HYDROGENE PEM

| | |
|---|-----------|
| III.1. Introduction : | 80 |
| III.2. Présentation du système : | 80 |
| III.3. Matériels utilisés : | 81 |

| | | |
|----------|--|-----|
| III.3.1. | Pile : TYPE PEM Heliocentris FC50 / BSC 500 W | 81 |
| III.3.2. | Electrolyseur : Type PEM | 81 |
| III.3.3. | Générateur d'Hydrogène HG30 | 82 |
| III.3.4. | Module de Stockage H ₂ : | 82 |
| III.3.5. | Générateur hydrogène solaire : | 82 |
| III.3.6. | Panneau solaire photovoltaïque : | 83 |
| III.3.7. | Régulateur : | 84 |
| III.3.8. | Batterie : | 84 |
| III.3.9. | Système d'acquisition assisté par ordinateur : | 84 |
| III.4. | Principe de fonctionnement du banc d'essai : | 84 |
| III.5. | Etude des paramètres : | 86 |
| III.5.1. | Débit d'hydrogène : | 87 |
| III.5.2. | Température de fonctionnement : | 88 |
| III.6. | Analyse des influences sous simulation : | 90 |
| III.6.1. | Influence de la température : | 90 |
| III.6.2. | Influence de la pression : | 93 |
| III.6.3. | Influence du débit des réactifs : | 94 |
| III.6.4. | Influence de l'humidité relative : | 95 |
| III.6.5. | Effet croisé des paramètres d'influences : | 96 |
| III.7. | Conclusion : | 97 |
| | Conclusion générale | 98 |
| | REFERENCES | 100 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : caractéristiques physico-chimiques des différentes PAC..... | 28 |
| Tableau 2 : propriétés des PAC..... | 33 |
| Tableau 3 : comparatif des différentes PAC | 52 |
| Tableau 4 : tableau caractéristique des paramètres d'entrée..... | 90 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1 : caractéristiques par types de PAC | 28 |
| Figure 2 : composants des PAC | 29 |
| Figure 3 : principe de fonctionnement des PAC | 31 |
| Figure 4 : densité d'énergie massique par carburants usuels..... | 32 |
| Figure 5 : filiale de production de l'hydrogène | 34 |
| Figure 6 : ressources de production mondiale d'hydrogène | 35 |
| Figure 7 : vaporeformage du gaz naturel..... | 36 |
| Figure 8 : mécanismes et réactions mis en jeu lors du processus de gazéification | 40 |
| Figure 9 : cycle cérium-oxyde couplé à un système solaire thermodynamique à concentration. Source : USDRIVE -Hydrogen Production Team Roadmap | 42 |
| Figure 10 : les trois procédés d'électrolyse de l'eau | 43 |
| Figure 11 : schéma du principe de l'électrolyse PEM | 44 |
| Figure 12 : exemple de procédé de photo-électrolyse de l'eau. Source : CNRS | 45 |
| Figure 13 : nano fibres avant le processus d'adsorption | 48 |
| Figure 14 : représentation schématique d'un faisceau de nano tubes | 48 |
| Figure 15 : courbe de polarisation typique d'une pile à combustible (variation de la tension en fonction de la densité de courant. Le rendement de la pile est indiqué sur l'axe de droite, avec les surtensions correspondantes..... | 67 |
| Figure 16 : transport d'eau dans la membrane PEMFC..... | 70 |
| Figure 17 : schéma équivalent du régime dynamique d'une pile (M.G. Simoes, 2004) | 74 |
| Figure 18 : modèle de pile sur Simulink | 75 |
| Figure 19 : valeur des paramètres d'entrée pour la simulation..... | 75 |
| Figure 20 : organigramme de modélisation de la pile sur Simulink | 76 |
| Figure 21 : courbe V-j de la PEMFC | 77 |
| Figure 22 : courbe de puissance de la pile | 78 |
| Figure 23 : synoptique du banc d'essai..... | 81 |
| Figure 24 : processus photo-électrolyse | 83 |
| Figure 25 : banc d'essai pédagogique de la PAC | 86 |
| Figure 26 : effet de la température sur la polarisation d'activation | 91 |
| Figure 27 : effet de la température sur la tension réelle | 92 |
| Figure 28 : effet de la température sur la puissance électrique | 92 |
| Figure 29 : effet de la température sur le rendement global..... | 93 |

| | |
|---|----|
| Figure 30 : effet de la pression sur la caractéristique V-j..... | 94 |
| Figure 31 : effet du débit des réactifs sur la tension réelle..... | 95 |
| Figure 32 : effet du débit des réactifs sur le rendement électrique..... | 95 |
| Figure 33 : effet de l'humidité relative sur la tension réelle | 96 |
| Figure 34 : influence conjointe de T, P, Q, HR sur le rendement de la PEMFC | 97 |

Nomenclature

Abréviations

PAC : Pile à combustible

PEMFC : Pile à combustible à membrane échangeuse de proton

DMFC : Pile à combustible au méthanol direct

PAFC : Pile à combustible à acide phosphorique

SOFC : Pile à combustible à oxydes solides

AFC : Pile à combustible Alcaline

MCFC : Pile à combustible à carbonate fondu

MEA : membrane-électrode

PEM : membranes échangeuses de protons

PCI : pouvoir calorifique inférieur

PCS : pouvoir calorifique supérieur

OES : oxydes électrolytes solides

HTV : Haute Température Vapeur

PSA : adsorption modulée en pression

ORR : Réaction de réduction de l'oxygène

HOR : Réaction d'oxydation de l'hydrogène

GDL : couche de diffusion gazeuse

CL : couche catalytique

FFP : plaque de distribution des fluides

DC : Courant Continu

AC : Courant Alternatif

PV : Photovoltaïque

HR : humidité relative

PD : Profondeur de décharge max

PEC : cellules photo électrochimiques

Symboles :

NaOH : Hydroxyde de sodium ou soude

KOH : Hydroxyde de potassium ou potasse

CO₂ : dioxyde de carbone

H₂ : Hydrogène

CO : monoxyde de carbone

CH₄ : méthane

H₂O : eau

H₂S : sulfure d'hydrogène

N₂ : diazote

Ar : argon

Fe₃O₄ : oxyde ferrique ou magnétite

FeO : oxyde ferreux nommé wustite

CaO : oxyde de calcium ou chaux vive

HBr : bromure d'hydrogène

Br₂ : dibrome

-SO₃H : acide sulfonique

-COOH : acide carboxylique

-NR₃OH : hydroxyde d'ammonium quaternaire

Mg₂Ni : alliage magnésium-nickel

Fe-Ti : alliage fer-titane

(H₂O) nH⁺ : proton en solution aqueuse ou proton hydraté

dE : changement d'énergie[J]

δQ : échanges de chaleur[J]

δW : travail des forces.....[J]

ΔH : variation d'enthalpie[J/mol]

ΔG : variation d'enthalpie libre ou d'énergie de Gibbs[J/mol]

ΔS : variation de l'entropie ou d'énergie Helmholtz[J/Kmol]

ΔG° : variation d'enthalpie libre standard[Jmol⁻¹]

T : température[K]

| | |
|---|---|
| n : nombre d'électrons échangés..... | [-] |
| F : constante de Faraday | [C.mol ⁻¹] |
| E : potentiel thermodynamique réversible | [V] |
| E^0 : potentiel thermodynamique théorique à 25°C | [V] |
| R : constante de gaz parfaits | [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹] |
| E_{PAC} : potentiel réel de la pile | [V] |
| E_{Nernst} : potentiel thermodynamique réversible | [V] |
| E_S : tension série | [V] |
| n_s : nombre de piles unitaires reliées en série..... | [-] |
| $P^*_{H_2}$: pression partielle de l'hydrogène | [atm] |
| $P^*_{O_2}$: pression partielle de l'oxygène | [atm] |
| dE^0/dT : Variation de la tension thermodynamique théorique | [V] |
| P_{cath} : pression de l'oxygène à la cathode..... | [atm] |
| $\chi^{sat}_{H_2O}$: fraction molaire de saturation de l'eau..... | [-] |
| P_{anode} : pression de l'hydrogène à l'anode | [atm] |
| P_{H_2} : pression de l'hydrogène à l'anode | [atm] |
| $\Delta_r H(T, P)$: enthalpie de réaction | [J/mol] |
| $\Delta_f H(T, P_i)$: enthalpie de formation des espèces impliquées..... | [J/mol] |
| $\Delta_f H_{H_2O}$: enthalpie de formation de l'eau..... | [J/mol] |
| $\Delta_f H_{H_2}$: enthalpie de formation de l'hydrogène..... | [J/mol] |
| $\Delta_f H_{O_2}$: enthalpie de formation de l'oxygène..... | [J/mol] |
| $\Delta_r H^0_{liq}$: enthalpie standard de réaction à l'état liquide..... | [J/mol] |
| $\Delta_r H^0_{vap}$: enthalpie standard de réaction à l'état liquide..... | [J/mol] |
| L_v : chaleur latente de vaporisation de l'eau | [J/mol] |

$\Delta_r S(T, P)$: variation d'entropie de réaction à une température T et une pression P...[J/mol·K]
 $\Delta_r S_{H_2O}$: variation d'entropie de réaction de l'eau.....[J/mol·K]
 $\Delta_r S_{H_2}$: variation d'entropie de réaction de l'hydrogène.....[J/mol·K]
 $\Delta_r S_{O_2}$: variation d'entropie de réaction de l'oxygène.....[J/mol·K]
 $\Delta_r S^0_{liq}$: entropie standard de réaction à l'état liquide.....[J.K⁻¹.mol⁻¹]
 $\Delta_r S^0_{vap}$: entropie standard de réaction à l'état vapeur..... [J.K⁻¹.mol⁻¹]
 W_{elec} : travail électrique maximal.....[J]
 Q : quantité de charges électroniques[C]
 E_{th} : tension réversible de la cellule[V]
 E^0_{th} : correspond à la tension réversible théorique de la PEMFC[V]
 μ : potentiel chimique[J/mol]
 μ^{α}_i : potentiel chimique d'une espèce i en phase α [J/mol]
 ∂G : dérivée partielle de l'énergie libre de Gibbs.....[J]
 ∂n_i : dérivée partielle du nombre de moles d'une espèce chimique i.....[mol]
 μ^0_i : potentiel chimique standard l'espèce i..... [J/mol]
 a_i : activité des espèce i.....[-]
 a_{H_2O} : activité ou concentration effective de l'eau.....[-]
 a_{H_2} : activité de l'hydrogène[-]
 a_{O_2} : activité de l'oxygène[-]
 P_i : pression partielle de chaque espèce i[atm]
 C_i : la concentration de l'espèce i.....[mol/l]
 $E_{th}(T, P_i)_{vap}$: potentiel thermodynamique en vapeur d'une espèce i à une température T et une pression partielle P.....[J]
 $E_{th}(T, P_i)_{liq}$: potentiel thermodynamique en liquide d'une espèce i à une température T et une pression partielle P.....[J]

| | |
|---|----------------------|
| U_{cell} : tension réelle de la pile | [V] |
| η_{act} : pertes totales par activation | [V] |
| η^a_{act} : surtension d'activation à l'anode | [V] |
| η^c_{act} : surtension d'activation à la cathode | [V] |
| α : coefficient de transfert de charge..... | [-] |
| j : densité de courant | [A/cm ²] |
| j^0 : densité de courant théorique standard en rapport à sa surface active | [A/cm ²] |
| R_{ion} : résistance au flux d'ions dans l'électrolyte..... | [Ω] |
| R_{elec} : résistance au flux d'électrons..... | [Ω] |
| R_{con} : résistance de contact entre les différents composants de la pile à combustible..... | [Ω] |
| R : résistance totale de la pile à combustible..... | [Ω] |
| η_{ohm} : perte ohmique..... | [V] |
| η^a_{conc} : pertes de concentration à l'anode..... | [V] |
| η^c_{conc} : pertes de concentration à la cathode..... | [V] |
| C_{H_2} : concentration de l'hydrogène..... | [mol/l] |
| C_{O_2} : concentration de l'oxygène..... | [mol/l] |
| $C^s_{H_2}$: concentrations de l'hydrogène à la surface des électrodes..... | [mol/l] |
| $C^s_{O_2}$: concentrations de l'oxygène à la surface des électrodes..... | [mol/l] |
| j^a_1 : densités de courant limite à l'anode | [A/cm ²] |
| j^c_1 : densités de courant limite à la cathode | [A/cm ²] |
| η_{conc} : pertes de concentration (transfert de matière) | [V] |
| $V^a_{réel}$: Potentiel réel de la pile à l'anode | [V] |
| $V^c_{réel}$: Potentiel réel de la cathode | [V] |
| E^c_{th} : potentiel théorique thermodynamique à la cathode | [V] |

| | |
|---|--------------------------|
| $j_{0,c}$: densité de courant standard à la cathode | [A/cm ²] |
| $j_{0,a}$: densité de courant standard à l'anode | [A/cm ²] |
| ΔG^0 : variation d'enthalpie libre standard | [J/mol] |
| ΔH^0 : variation d'enthalpie standard | [J/mol] |
| η_{thermo} : rendement thermodynamique | [-] |
| $\eta_{matière}$: rendement de matière..... | [-] |
| $\eta_{voltaïque}$: rendement voltaïque..... | [-] |
| η_{farad} : rendement faradique..... | [-] |
| I : courant traversant la cellule | [A] |
| I _{théorique} : courant théorique | [A] |
| V_m : volume molaire de l'hydrogène | [l/mol] |
| V : débit d'hydrogène | [l/s] |
| N : nombre de cellules de la pile..... | [-] |
| η_{global} : rendement global..... | [-] |
| $K_{électro}$: coefficient d'électro-osmose..... | [-] |
| $J_{électro}$: flux d'électro-osmose | [mol/cm ² /s] |
| J_{H^+} : flux de proton | [mol/cm ² /s] |
| λ : teneur en eau | [-] |
| n_{H_2O} : nombre de moles d'eau..... | [mol] |
| $n_{SO_3^-}$: nombre de moles des sites sulfoniques..... | [mol] |
| M_{eq} : masse équivalente..... | [g/eq] |
| ρ_m : masse volumique de la membrane sèche | [g/cm ³] |
| C_{H_2O} : concentration en eau dans la membrane | [mol/l] |
| I _{PAC} : courant de fonctionnement de la pile à combustible..... | [A] |

ξ_1, ξ_2, ξ_3 et ξ_4 : coefficients paramétriques appropriés à chaque modèle physique de pile à hydrogène PEMFC.....[-]

$C^*_{O_2}$: concentration de l'oxygène[mol/cm³]

$C^*_{H_2}$: concentration de l'hydrogène sur la surface catalytique de l'anode[mol/cm³]

R_C : résistance équivalente de contact à la conduction des électrons[Ω .cm]

R_M : résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons[Ω .cm]

l : épaisseur de la membrane[μ m]

r_m : résistance spécifique de la membrane[Ω .cm]

λ : la teneur en eau dans la membrane.....[-]

A : la surface active de la pile[cm²]

B : constante empirique qui dépend du type de pile et de son état de fonctionnement...[-]

j : densité de courant du fonctionnement permanente[A/cm²]

j_{max} : densité de courant maximale[A/cm²]

R_{act} : résistance représentant la perte d'activation.....[Ω]

R_{conc} : résistance représentant la perte de concentration.....[Ω]

H^+ : ions hydrogène.....[-]

V_{pm} : Tension de la Puissance maximale[V]

I_{pm} : Courant du Puissance maximale..... [V]

V_{OC} : tension de circuit ouvert[V]

I_{SC} : Courant du court-circuit[A]

C_{10} : capacité de la batterie sur une durée de 10 heures.....[Ah]

η_b : rendement de la batterie.....[-]

\dot{n}_{H_2} : concentration molaire d'hydrogène.....[mol/s]

λ_{H_2} : ratio d'hydrogène.....[-]

$\dot{n}^{prod}_{H_2}$: concentration molaire d'hydrogène produit[mol/s]

| | |
|--|----------------------|
| $\dot{n}^{\text{cons}}_{\text{H}_2}$: concentration moaire d'hydrogène consommé | [mol/s] |
| $j_0(T)$: densité de courant d'échange | [A/cm ²] |
| $j_{0,\text{ref}}$: densité de courant d'échange à $T_{0,\text{ref}}$ | [A/cm ²] |
| $T_{0,\text{ref}}$: Température de référence | [K] |
| E_a : Énergie d'activation | [J/mol] |
| $\sigma_m(T)$: conductivité protonique | [S/m] |
| $D(T)$: coefficient de diffusion | [cm ² /s] |
| D_0 : coefficient de diffusion à la température de référence T_0 | [cm ² /s] |
| n_{exp} : exposant empirique souvent obtenu par ajustement expérimental | [-] |
| P : Pression | [atm] |
| \dot{Q} : débit de gaz réactif | [mol/s] |

Introduction Générale

Introduction Générale

On retiendra de l'histoire des piles à combustibles, le tout premier principe de la pile à combustible développé par l'Allemand Christian Schönbein en 1838. Il réalise l'électrolyse de l'eau (grâce à un courant électrique il obtient de l'hydrogène et de l'oxygène) mais s'aperçoit qu'en coupant le courant, ces gaz donnaient lieu à un courant électrique inverse au premier.

Sur les trois années suivantes, à compter de 1839, William R. Grove réalise la première pile à hydrogène en laboratoire. Il n'a pas fallu très longtemps pour Ludwig Mond et Carl Langer de donner à la pile à combustible son nom et sa forme actuelle en 1889.

Francis T. Bacon reprend les études de la pile à combustible en 1932 et réalise un premier prototype de 1 kW en 1953, puis de 5 kW en 1959. Ce prototype servira de modèle pour les futures piles à combustible utilisées lors des missions spatiales Apollo [1].

Il a fallu attendre 1960 pour que la NASA sorte la pile à hydrogène de l'oubli en l'utilisant pour alimenter ses véhicules spatiaux [2]. Mais la consécration ne surviendra qu'en 1965 quand on apprend que les astronautes des capsules GEMINI consomment l'eau produite par les générateurs électriques de leur vaisseau. Ces générateurs sont les premières piles à combustible ayant une utilisation réelle [3].

Puis en 1973, suite au premier choc pétrolier, il apparaît indispensable d'être énergétiquement indépendant. Les recherches sur les piles à combustible reprennent de manière plus importante aux Etats-Unis, au Japon et en Europe grâce à cette prise de conscience [4].

A partir des années 1980, pour plusieurs raisons l'élan des recherches sur les PAC est freiné. Les matériaux utilisés pour les piles à combustible, tels que les métaux précieux (platine, iridium), étaient très coûteux, ce qui rendait les piles à combustible non compétitives par rapport aux autres technologies d'alimentation électrique.

Les premières piles à combustible avaient des problèmes de durabilité, notamment en raison de la corrosion des matériaux et de la dégradation des performances au fil du temps. En raison de la concurrence avec d'autres technologies émergentes, les recherches sur les piles à combustible nécessitaient des investissements importants, mais les gouvernements et les entreprises ont réduit leurs financements dans les années 1980.

Les batteries traditionnelles, telles que les batteries au plomb ou au nickel-cadmium, ont connu des améliorations significatives dans les années 1980, ce qui a réduit l'intérêt pour les piles à

combustible. Et puis les piles à combustible fonctionnant à l'hydrogène nécessitent un stockage sécuritaire et efficace de l'hydrogène, ce qui était un défi technique et économique important dans les années 1980 [5].

Ces défis ont freiné les recherches sur les piles à combustible dans les années 1980, mais les progrès technologiques et les avancées dans les matériaux ont permis de relancer les recherches dans les années 1990 par l'aggravation des problèmes environnementaux (notamment le réchauffement climatique et la pollution atmosphérique) ainsi que les avancées technologiques qui entraîneront un regain d'intérêt pour ces systèmes.

Les piles à combustible seront utilisées à partir des années 2000 dans des applications commerciales, notamment dans les véhicules et les systèmes de cogénération domestique, grâce à la réduction des coûts et à l'amélioration de l'efficacité des technologies associées.

Les années 2010 seront marquées par les avancées dans les matériaux et la fabrication, ainsi que les préoccupations croissantes concernant les émissions de carbone, ce qui stimule la recherche et le développement des piles à combustible, avec des initiatives de soutien de la part des gouvernements et des entreprises privées.

A nos jours, daté à partir de 2020, les piles à combustible se positionnent comme une solution clé pour la transition énergétique, avec des applications croissantes dans les transports, l'industrie et les infrastructures énergétiques, et une attention accrue à l'hydrogène vert produit à partir de sources renouvelables [6].

De ce fait, dans ce mémoire, nous allons étudier les piles à combustibles précisément exploiter le type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), simuler le modèle à charge pour réaliser un banc d'essai.

Pour cela, le mémoire est réparti en 3 chapitres :

Le chapitre I présente une généralité sur les piles à combustible et incluant les différents types et plus spécifiquement les PEMFC, le modèle faisant l'objet de notre étude.

Le chapitre II concerne l'étude des piles à combustible PEM de façon spécifique incluant la modélisation et la simulation de ses caractéristiques.

Le chapitre III montre l'expérimentation des PEMFC, son étude de conception par banc d'essai et l'effet des paramètres électrochimiques sur les performances globales.

CHAPITRE 1

LES PILES A COMBUSTIBLE

I. CHAPITRE 1

LES PILES À COMBUSTIBLE

I.1. Introduction :

De ces dernières années aux multiples défis énergétiques, plusieurs projets de recherche et de développement ont porté sur la pile à combustible, qui est un convertisseur électrochimique capable de produire de l'électricité sans aucune émission de CO₂. Les piles à combustible sont de plus en plus répandues dans plusieurs domaines : transport et stationnaire.

Le rendement élevé qui peut atteindre plus de 60 %, le temps de démarrage rapide et la haute densité de puissance fournie sont des avantages de cette technologie qui encouragent son utilisation de façon croissante.

Mais au-delà des avantages que présente cette technologie, il existe plusieurs verrous qui freinent son utilisation à grande échelle, parmi ces verrous : le prix élevé du système pile à combustible est dû aux matériaux utilisés dans sa conception, le prix élevé de l'hydrogène décarboné, la durée de vie qui est limitée à environ 4 000 heures pour des profils de mission à forte dynamique et qui est très sensible aux conditions de fonctionnement ainsi que la fiabilité insuffisante des systèmes

Pour répondre à ces défis, d'intenses perspectives ont été mises en exercice comme la conception des outils génériques (non spécifiques à une seule technologie) qui assurent la maîtrise des conditions de fonctionnement et fournissent des informations descriptives sur l'état de fonctionnement de la pile à combustible avec le moins de composants possible et contribuera à réduire le coût global du système pile à combustible.

Dans ce chapitre, nous développerons les piles à combustible de façon générale à travers les composants des piles à combustible, classification des PAC, le principe de fonctionnement, la production de l'hydrogène et les domaines d'applications. En dernier lieu, on parlera du comparatif entre les types de PAC.

I.2. Classification des piles à combustible :

La nature de l'électrolyte, un des éléments principaux de la pile qui permet la mobilité des ions, permet de classer les piles à combustibles. Celle-ci peut-être un électrolyte acide dans le cas où des ions positifs (les protons H^+) migrent de l'anode à la cathode, ou basique dans le cas inverse où ce sont les ions négatifs qui se déplacent cette fois-ci de la cathode à l'anode (les anions OH^- O^{2-} ou encore CO_3^{2-}).

Chacune des piles dispose des caractéristiques propres adaptées à ses applications. L'électrolyte détermine la nature de la pile, sa température et ses caractéristiques de fonctionnement.

I.2.1. Les piles à combustible avec électrolyte acide :

Elles utilisent comme séparateur de réactions d'oxydation et de réduction un électrolyte acide.

Elles se caractérisent par :

- **Electrolyte** : les piles à combustibles avec électrolyte acide utilisent un électrolyte liquide, généralement de l'acide phosphorique (H_3PO_4).
- **Température de fonctionnement** : ces piles fonctionnent généralement à des températures comprises entre $150^\circ C$ et $200^\circ C$.
- **Efficacité** : les piles à combustible avec électrolyte acide ont une efficacité énergétique comprise entre 40% et 60%.
- **Durée de vie** : ces piles ont une durée de vie comprise entre 10 000 et 20 000 heures.

I.2.1.1. La pile à hydrogène « PEM » (Proton Exchange Membrane) :

Elle convertit l'énergie chimique libérée par la réaction de l'hydrogène et de l'oxygène en énergie électrique pour former des molécules d'eau.

Pour qu'une telle pile fonctionne, la membrane qui constitue l'électrolyte doit conduire les protons de l'hydrogène mais pas les électrons. Pour augmenter le rendement électrique, il faut également limiter la perte de flux de protons. La membrane est en Nafion® et a une épaisseur minimale de 50 à 100 μm .

Cette membrane est le cœur de la pile à combustible et doit être protégée pour qu'elle fonctionne correctement. Par conséquent, afin d'améliorer la conductivité ionique de la membrane, il est nécessaire de contrôler la température de fonctionnement, la pression des gaz et l'hydratation de la membrane.

Ce type est l'une des piles à combustible (utilisant des PAFC) capables de garantir une réaction ne produisant pas de gaz à effet de serre. L'utilisation de gaz autres que l'hydrogène dégradera les performances de la membrane et réduira considérablement sa durée de vie.

C'est ce type de pile qu'on utilise dans les voitures électriques et les générateurs H₂SYs.

I.2.1.2. La pile à méthanol « DMFC » (Direct Methanol Fuel Cell)

Dans cette pile à combustible, le méthanol CH₃OH utilisé est transformé directement par la pile sans étape de reformage préalable.

Contrairement à l'hydrogène, qui est difficile à stocker et doit être utilisé sous forme de gaz sous pression avant de pouvoir être utilisé, l'éthanol se stocke facilement sous forme liquide à température ambiante. Comme les piles à combustible à hydrogène, les piles à combustible au méthanol possèdent des membranes qui permettent aux protons d'hydrogène de circuler de l'anode à la cathode.

Cependant, cette membrane est peu efficace et se dégrade considérablement avec le temps.

Du point de vue des applications, ces batteries au méthanol sont principalement utilisées pour la production d'énergie à petite échelle (<3 000 W). Étant donné que les réactions chimiques produisent du dioxyde de carbone, elles n'ont pas suscité beaucoup d'intérêt en tant que solution pour réduire les gaz à effet de serre. Il est également important de noter que le méthanol reste un liquide toxique et inflammable et doit être manipulé avec précaution ; il est également interdit de transporter des cartouches de méthanol à bord des avions.

I.2.1.3. Les piles à acide phosphorique « PAFC » (Phosphoric Acid Fuel Cell) :

Contrairement aux premiers, l'électrolyte PAFC est un liquide : l'acide phosphorique.

Il s'appuie sur le redox électrochimique de l'oxygène et de l'hydrogène pour produire de l'électricité, de l'eau et de la chaleur. Depuis les années 1990, de nombreux systèmes stationnaires fonctionnent dans une plage de températures allant de 150°C à 200°C.

Il répond particulièrement aux besoins de puissance élevés (100 kWe à 1MWe). Le coût et les longs délais de mise en service de ces solutions réduisent considérablement l'intérêt commercial de la technologie, au profit des piles à combustible PEM.

I.2.2. Les piles à combustible avec électrolyte basique :

La séparation des réactions d'oxydation et de réduction pour cette catégorie de pile à combustible se fait par un électrolyte basique. On la caractérise par :

- **Électrolyte** : les piles à combustible avec électrolyte basique utilisent un électrolyte liquide, généralement de l'hydroxyde de potassium (KOH) ou de l'hydroxyde de sodium (NaOH).
- **Température de fonctionnement** : ces piles fonctionnent généralement à des températures comprises entre 50°C et 150°C.
- **Efficacité** : les piles à combustible avec électrolyte basique ont une efficacité énergétique comprise entre 30% et 50%.
- **Durée de vie** : ces piles ont une durée de vie comprise entre 5 000 et 10 000 heures.

I.2.2.1. La pile à oxyde solide « SOFC » (Solid Oxide Fuel Cell)

Elle est constituée avec des électrodes en couches de céramiques poreuses permettant le passage des molécules de gaz, et part un électrolyte imperméable au gaz, isolant électrique, composé le plus souvent par des matériaux polymères contenant de la zirconite, de l'yttrium, ou du scandium.

Le choix de ces matériaux détermine la performance de la pile. Ils sont choisis en fonction de nombreux paramètres tels que l'étanchéité aux gaz, leur non-conductivité électrique, ou leur stabilité chimique. Ils doivent également permettre de résister aux températures élevées de fonctionnement de la SOFC comprises entre 700°C et 1200°C. Cette température élevée est facilement exploitable en cogénération ce qui présente l'intérêt d'utiliser ce type de pile dans des chaudières. Néanmoins la température élevée de fonctionnement nécessite un temps de démarrage important et complique l'usage sur des cycles courts et répétitifs.

I.2.2.2. La pile à potasse liquide « AFC » (Alkaline Fuel Cell).

Ce type de pile a été utilisé par la NASA dans les missions Apollo. Elle possède un électrolyte aqueux d'hydroxyde de métal alcalin, composé principalement de soude (NaOH) ou de potasse (KOH). Elle fonctionne à basse température (80°C-90°C) mais les piles peuvent être utilisées à plus de 250°C dans des conditions particulières (cas des navettes spatiales).

On ne trouve pas ce type de pile dans des applications industrielles, son volume important, et l'intolérance au CO₂ (impossibilité d'utiliser de l'air ambiant) ont considérablement limité les usages.

I.2.2.3. La pile à carbonates fondus « MCFC » (Molten Carbonate Fuel Cell) :

Ce type de pile a été développé dans les années 1950 pour contourner les obstacles technologiques des piles à oxyde solides. Elle fonctionne à haute température (650°C) ce qui permet de valoriser les calories thermiques et d'utiliser des combustibles à base d'hydrocarbure en procédant à un reformage au niveau de l'anode.

Son électrolyte est formé le plus souvent d'un mélange de lithium-potassium. Elle est principalement utilisée dans des applications stationnaires [7].

| Types | Caractéristiques |
|--------------|---|
| PEMFC | <p>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</p> $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ <p>Polymère acide (solide) : 60 à 90°C</p> |
| DMFC | <p>Direct Methanol Fuel Cell</p> $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ <p>Polymère acide (solide) : 60 à 90°C</p> |
| PAFC | <p>Phosphoric Acid Fuel Cell</p> $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ <p>H_3PO_4 (85 à 100 %) (liquide) : 160 à 220°C</p> |
| AFC | <p>Alkaline Fuel Cell</p> $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ <p>KOH (8 à 12 N) (liquide) : 500 à 2500°C</p> |
| MCFC | <p>Molten Carbonate Fuel Cell</p> $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ |

| | |
|------|--|
| | $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ $Li_2CO_3/K_2CO_3/Na_2CO_3 \text{ (liquide) : } 650\text{ }^\circ C$ |
| SOFC | <p style="text-align: center;">Solid Oxide Fuel Cell</p> $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ $ZrO_2 - Y_2O_3 \text{ (solide) : } 7000 \text{ à } 10000\text{ }^\circ C$ |

Tableau 1 : caractéristiques physico-chimiques des différentes PAC

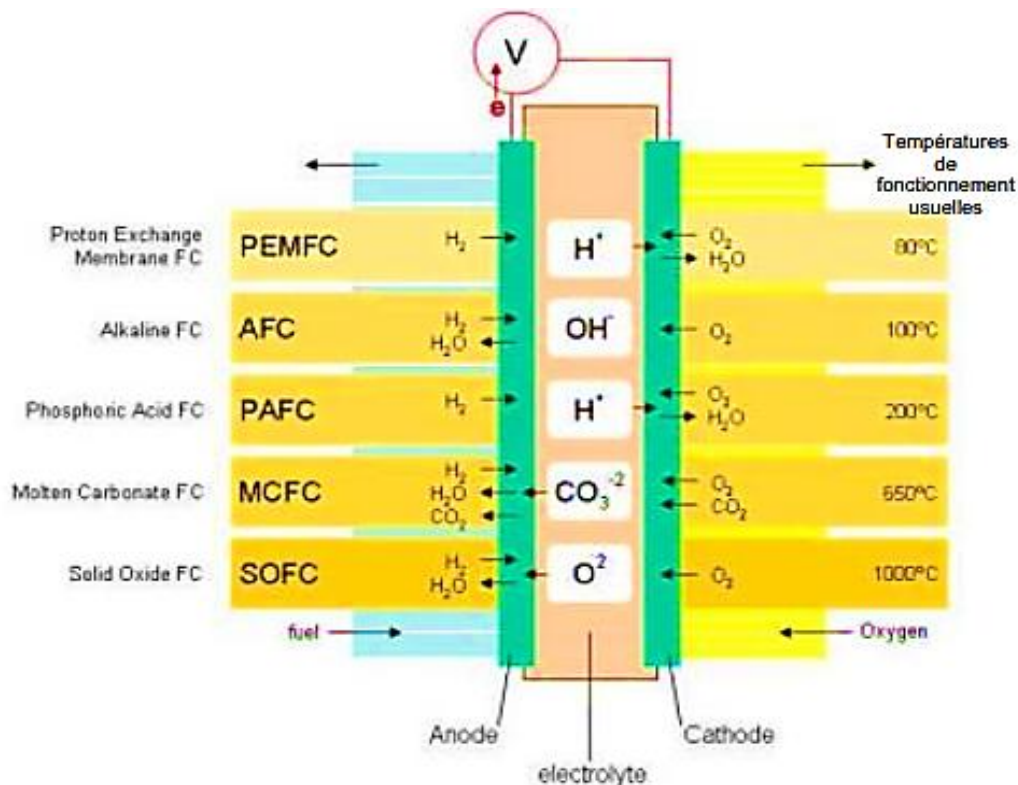


Figure 1 : caractéristiques par types de PAC [8]

I.3. Composants des piles à combustible :

Dans cette partie, nous développerons les différents éléments constituant le cœur de la pile à combustible, qui en fonction de la technologie varient. La cellule de type PEMFC est constituée d'une unité membrane-électrode (MEA) ou encore appelée électrolyte, de deux électrodes (catalyseurs), de deux couches de diffusion et deux plaques bipolaires. Au niveau de sa constitution, elle est symétrique comme il est possible de le voir sur le schéma de la figure (Figure 2) : d'un côté l'oxydation a lieu, à l'anode, de l'autre la réduction, à la cathode [9].

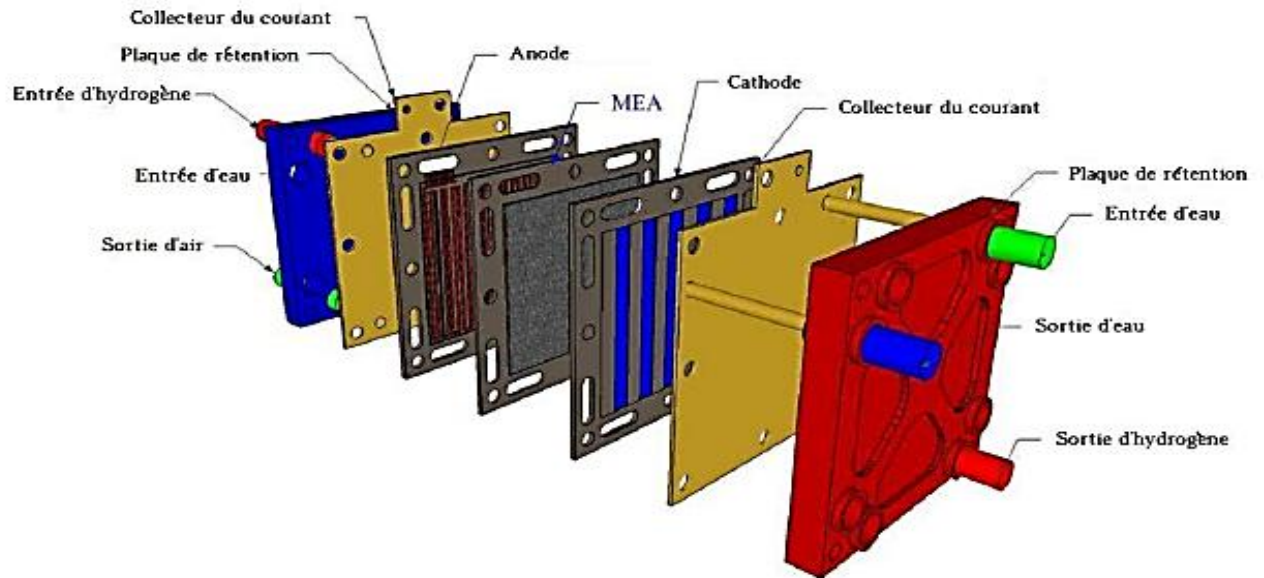


Figure 2 : composants des PAC [10]

- **Électrolyte ou Membrane-Electrodes :**

Il s'agit du matériau qui sépare les réactions d'oxydation et de réduction. Les électrolytes couramment utilisés sont les membranes échangeuses de protons (PEM), les oxydes solides, les carbonates fondus et les hydroxydes alcalins.

- **Anode :**

C'est l'électrode où se produit la réaction d'oxydation. L'anode est généralement faite de matériaux tels que le platine, le rhodium ou le nickel.

- **Cathode :**

C'est l'électrode où se produit la réaction de réduction. La cathode est généralement faite de matériaux tels que le platine, le rhodium ou le nickel.

- **Électrodes de diffusion :**

Ce sont les couches qui permettent la diffusion des gaz réactifs (hydrogène, oxygène) vers les électrodes.

- **Collecteurs de courant :**

Ce sont les couches qui collectent le courant électrique produit par la pile à combustible.

- **Matériau de support :**

C'est le matériau qui supporte les électrodes et les autres composants de la pile à combustible.

- **Système de gestion de la température :**

C'est le système qui régule la température de la pile à combustible pour optimiser ses performances.

- **Système de gestion de l'humidité :**

C'est le système qui régule l'humidité de la pile à combustible pour optimiser ses performances.

- **Système de gestion des gaz :**

Il s'agit du système qui régule les flux de gaz réactifs (hydrogène, oxygène) pour optimiser les performances de la pile à combustible.

I.4. Principe de fonctionnement :

Le mécanisme de la pile à combustible se résume à convertir l'énergie chimique en énergie électrique. Pour cela, le processus nécessite une réaction chimique appelée oxydoréduction permettant de créer l'électricité et la chaleur, ce qui se traduit par l'équation :



La pile à combustible est composée de deux éléments : la plaque bipolaire, un composant clé des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM) qui diffuse les gaz, et un ensemble de membrane et d'électrodes (MEA). Cet MEA, constitué de plusieurs couches, est composé d'une membrane électrolyte assemblée d'un côté avec une couche de catalyseur d'anode, une électrode oxydante qui libère des électrons, c'est l'**oxydation**.



C'est la réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode de la pile PEM.

Et de l'autre côté avec une couche de catalyseur de cathode, une électrode réductrice qui acquiert des électrons, il s'agit de la **réduction**.



L'hydrogène est injecté dans la pile à combustible du côté de l'anode, tandis que l'oxygène (provenant de l'air) passe à travers la cathode. Une fois que l'hydrogène atteint la couche de catalyseur dans le MEA, les molécules d'hydrogène se séparent en électrons et en protons.

Toutes les charges électriques collectées sur la plaque bipolaire représentent l'énergie électrique disponible.

La membrane joue le rôle d'électrolyte dans la pile à combustible et ne permet le passage que des protons du côté de l'anode vers le côté de la cathode. Cela signifie que les protons, une fois séparés de leurs contreparties électroniques, sont libres de se déplacer à travers la membrane, tandis que les électrons restent piégés du côté de l'anode. Pour que les atomes s'équilibrent, il est crucial que ces deux particules se rencontrent. Les électrons sont ensuite forcés de passer par un circuit différent pour se reconnecter aux protons, et pendant leur trajet, le flux d'électrons génère de l'électricité et de la chaleur.

Une fois arrivés du côté de la cathode, les électrons se reconnectent aux protons et à l'oxygène injecté, produisant ainsi des molécules d'eau (H_2O) qui sont ensuite rejetées comme déchets de la pile à combustible. On représente l'équation finale par [11] :

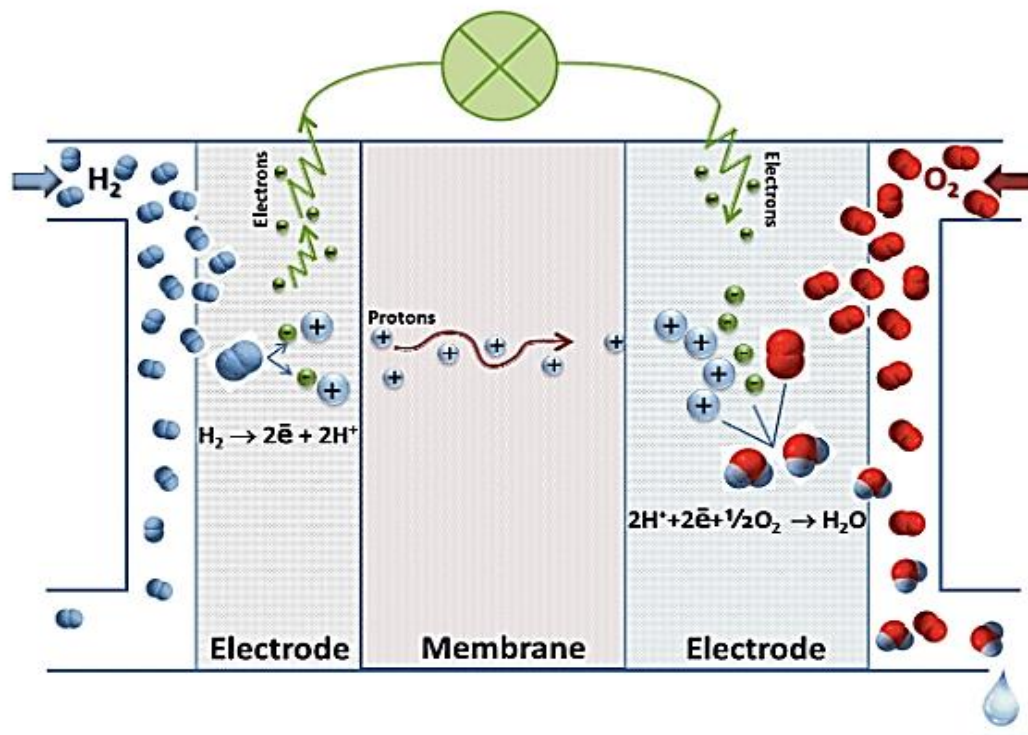


Figure 3 : principe de fonctionnement des PAC

I.5. Production et stockage de l'hydrogène :

I.5.1. Production de l'hydrogène :

L'hydrogène, gaz très léger (masse volumique = $0,09 \text{ kg/m}^3$, à 0°C) et possédant un pouvoir calorifique très élevé (33,3 kWh/kg, contre environ 14 kWh/kg pour le méthane, contient 3 fois plus d'énergie que le diesel et 2,5 fois plus que le gaz naturel. Il est inodore, incolore, non polluant [12]. L'autre intérêt réside dans sa combustion à une imposante densité énergétique massique délivrée (142 kJ.kg^{-1} à température et pression ambiante), bien supérieure aux carburants utilisés à l'heure actuelle [13].

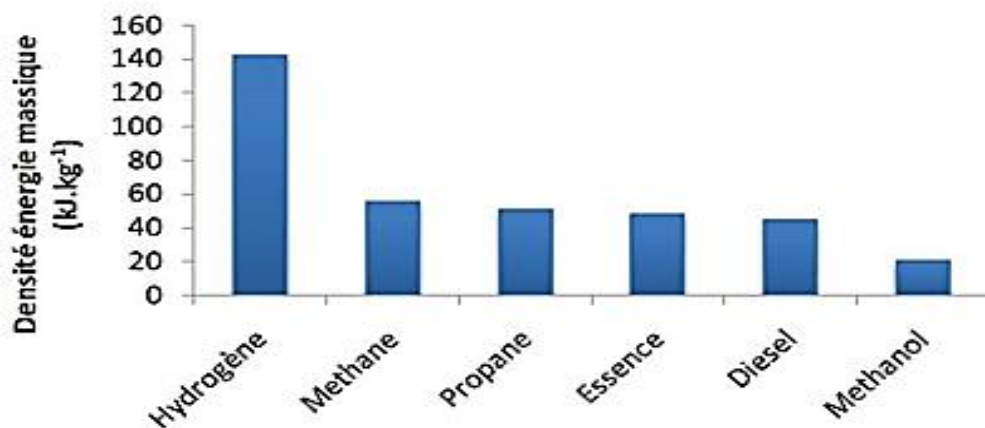


Figure 4 : densité d'énergie massique par carburants usuels

Mais avant d'avancer plus loin, parlons d'abord Hydrogène vert, gris, bleu et jaune [14] :

- **L'hydrogène vert** est fabriqué par électrolyse de l'eau à partir d'électricité provenant uniquement d'énergie renouvelable ;
- **L'hydrogène gris** est fabriqué par procédés thermochimiques avec comme matières premières des sources fossiles (charbon ou gaz naturel) ;
- **L'hydrogène bleu** est fabriqué de la même manière que l'hydrogène gris, à la différence que le CO_2 émis lors de la fabrication sera capté pour être réutilisé ou stocké ;
- **L'hydrogène jaune** est fabriqué par électrolyse comme l'hydrogène vert mais l'électricité provient essentiellement de l'énergie nucléaire.

| Propriétés physique et chimique | Valeurs numériques |
|--|----------------------------------|
| PCI (Pouvoir calorifique inférieur) | 119930 kJ/kg |
| PCS (Pouvoir calorifique supérieur) | 141860 kJ/kg |
| Densité gazeuse à 20.3 K | 1.34 kg/m³ |
| Densité gazeuse à 273 K | 0.08988 kg/Nm³ |
| Densité liquide à 20.3 K | 70.79 kg/m³ |
| Conductivité thermique du gaz | 0.1897 W/m.K |
| Chaleur d'évaporation | 445,4 kJ/kg |
| Energie théorique de liquéfaction | 14112 kJ/kg |
| Electronégativité (Pauling) | 2.1 |
| Masse atomique | 1.0079 |
| Constante de gaz | 4124.5 J/kgK |
| Température d'auto inflammation dans l'air | 858 K |
| Température de flamme dans l'air à 300 K | 2318 K |
| Limites d'inflammabilité dans l'air (vol %) | 4 - 75 |
| Limites de détonation dans l'air (vol %) | 13 - 65 |
| Energie minimale d'inflammation (J) | 20 |
| Energie explosive théorique (kg de TNT/m³) | 2.02 |
| Surpression de détonation | 14.7 |
| Coefficient de diffusion dans l'air | 0.61 cm/s |
| Vitesse de flamme dans l'air | 260 km/s |
| Vitesse de détonation dans l'air | 2.0 km/s |
| Mélange stœchiométrique dans l'air | 29.53 % |

Tableau 2 : propriétés des PAC [15-17]

Cependant l'hydrogène n'existe pas à l'état naturel. Sa production est effectuée par plusieurs procédures : vaporeformage d'hydrocarbures légers, oxydation partielle d'hydrocarbures et de

charbon, reformage autothermique, électrolyse, cycles thermochimiques, production biologique ou par gazéification de la biomasse.

Aujourd'hui, environ la moitié de l'hydrogène produit dans le monde provient du reformage du gaz naturel, qui représente la source la plus économique. L'autre moitié de l'hydrogène est produite à partir du charbon ou du pétrole. L'électrolyse de l'eau est un procédé plus coûteux et ne représente aujourd'hui que quelques pour cent de l'hydrogène total produit [18].

La filiale se présente ainsi :

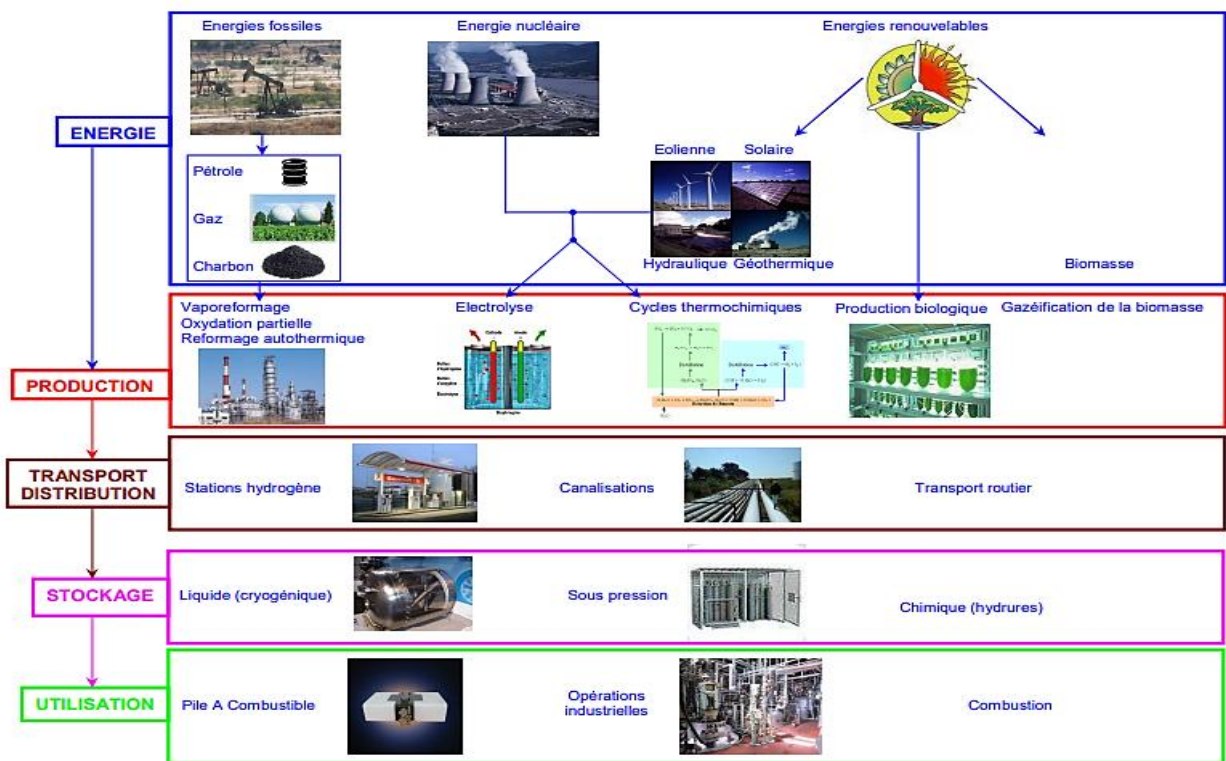


Figure 5 : filiale de production de l'hydrogène

I.5.1.1. Production d'hydrogène à partir des combustibles fossiles :

De par leur disponibilité, leur prix, leur intégration dans le raffinage ou la pétrochimie et leur bonne réactivité chimique, les hydrocarbures (gaz naturel, charbon ou pétrole) assurent plus de 90 % de la fabrication traditionnelle de l'hydrogène, et ce, depuis 2012. Hormis la coproduction d'hydrogène en raffinage et pétrochimie, toutes les voies attrayantes qui vont des énergies fossiles conduisent à un mélange formé de cinq composés gazeux : H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O et de certaines impuretés : H_2S , N_2 , Ar . Ce qui est convenu d'appeler le gaz de synthèse. Les technologies existantes pour les gaz de synthèse sont aujourd'hui [19] :

- Le vaporeformage d'hydrocarbures légers
- L'oxydation partielle d'hydrocarbures et de charbon

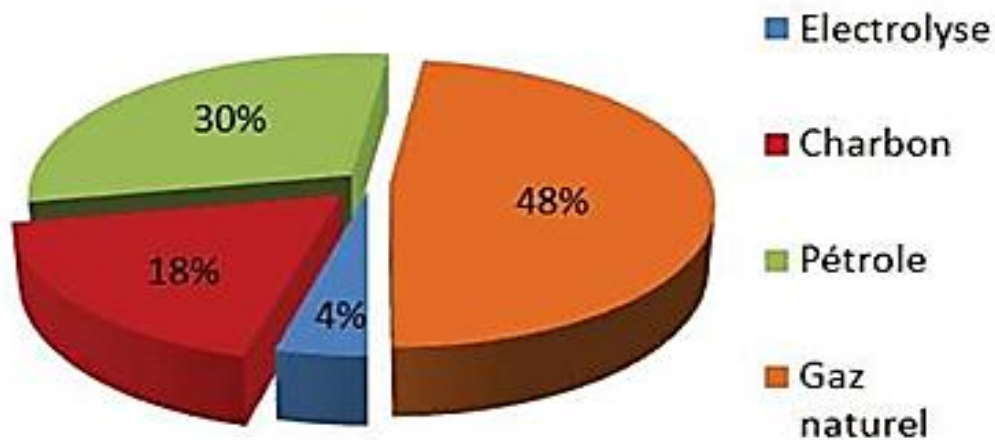
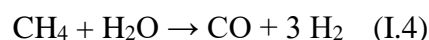


Figure 6 : ressources de production mondiale d'hydrogène [20]

I.5.1.1.1. Production d'hydrogène par vaporeformage :

Le reformage à la vapeur consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel [19] [21]. Cette transformation a lieu à haute température (840 à 950°C) et à pression modérée (de l'ordre de 20 à 30 bars). L'hydrogène pur nécessaire à d'autres emplois met en œuvre une chaîne de productions relativement complexe. Dans tous les cas, la charge d'une unité de vaporeformage peut être du gaz naturel, du méthane voire du naphta. Le reforming à la vapeur d'eau du gaz naturel est la principale source industrielle de production d'hydrogène [22, 23]. C'est un procédé à trois étapes.

En premier, le méthane composé prédominant du gaz naturel est prétraité (débarassé des impuretés tel que les sulfures) et ensuite introduit avec la vapeur d'eau dans un réacteur catalytique qui donne comme produit un mélange de monoxyde de carbone et de l'hydrogène. La réaction a lieu à une température de l'ordre de 850 °C et sous une pression de 15 à 25 atm.



En seconde étape, après un refroidissement, une réaction shift a lieu permettant l'oxydation du monoxyde de carbone et donnant ainsi de l'hydrogène, selon la réaction :



Le mélange gazeux à la sortie du réacteur est de 70 % hydrogène et 25 % dioxyde de carbone, 4 % de méthane et moins de 1 % de monoxyde de carbone.

La troisième étape consiste en la séparation des différents gaz. Le procédé industriel le plus utilisé est l'adsorption du CO₂ sur du charbon actif, ce procédé appelé PSA (pressure swing adsorption) permet d'obtenir une pureté de 99,99 %. D'autres procédés comme l'absorption par lavage aux amines peuvent être appliqués. De récentes recherches sont entreprises pour l'application de membranes minérales pour la séparation gazeuse, ce procédé pourrait concurrencer les techniques industrielles actuellement employées [24, 25].

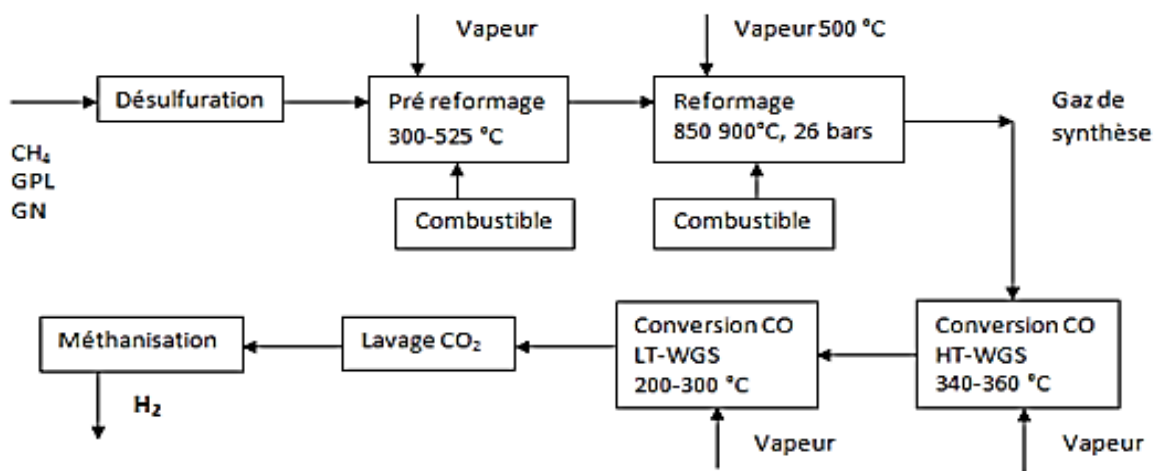
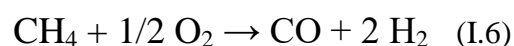


Figure 7 : vaporeformage du gaz naturel

Le reforming à la vapeur est dominant pour la production d'hydrogène car le gaz naturel reste une ressource bon marché mais selon l'avis d'experts [23], d'ici 2030, en suivant l'évolution des prix de l'énergie fossile, les procédés à base d'énergies renouvelables pourraient devenir concurrentielles.

I.5.1.1.2. Production d'hydrogène par oxydation partielle :

Le procédé d'oxydation partielle du méthane est plus simple à mettre en œuvre que le reforming à la vapeur. Il présente l'avantage d'être exothermique, d'où possibilité de récupération de l'énergie :



Comme pour le reforming, une réaction shift doit être suivie, ainsi qu'une séparation gazeuse.

Le principal inconvénient de ce procédé est la nécessité d'utiliser de l'oxygène pur [22].

Les procédés cités ci-dessus permettent la production principale d'hydrogène, On peut obtenir aussi l'hydrogène comme sous-produit des opérations suivantes [20, 26] : Reforming catalytique, craquage catalytique des distillats sous vide, vapocraquage du naphta pour la production d'éthylène et d'autres oléfines et dioléfines et la fabrication de styrène.

I.5.1.1.3. Le reformage auto thermique :

Son principal atout est de compenser (dans un même réacteur à lit fixe) les réactions endothermiques du vaporeformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle.

I.5.1.1.4. La pyrolyse :

La pyrolyse permet une déshydrogénation des hydrocarbures en donnant comme produit de l'hydrogène et du charbon. Ce procédé est utilisé pour la synthèse de l'acétylène. Il nécessite des températures très élevées (> 1000 °C). Cette technique peut être aussi une source d'hydrogène en traitant les déchets domestiques de nature organique [22].

I.5.1.1.5. La synthèse de l'hydrogène par plasma reforming :

La recherche dans ce procédé tend à développer un reforming des hydrocarbures en utilisant un état plasma. En effet, le plasma est un état énergétique élevé de la matière caractérisée par une température élevée et une très forte ionisation. Le plasma reforming offre plusieurs avantages par rapport au procédé conventionnel : haute densité énergétique, flexibilité du combustible, temps de réponse rapide, matériau de construction plus léger et grande efficacité de la conversion. Le plasma reformeur peut opérer dans différentes configurations du process, incluant l'oxydation partielle, reforming à la vapeur, et la pyrolyse. La difficulté majeure repose sur la détermination du point de décomposition thermique où on peut éliminer les sous-produits CO et CO₂ et de combiner les opérations de reforming et shift en une seule étape [22, 27].

Notons enfin que les plasmas ont une très grande efficacité dans ce domaine et citons à titre d'exemple qu'on peut obtenir 80-100 kW H₂ équivalent thermique pour un apport électrique de l'ordre de 5-7 kW.

I.5.1.1.6. Membrane de transport d'ions :

Le process utilise une membrane de transport d'ions pour la technologie des gaz de synthèses (monoxyde de carbone et hydrogène) à partir de gaz naturel en réduisant le coût de l'ordre de 50 à 70 % du coût conventionnel. Ceci est possible en utilisant une membrane en céramique pour la séparation de l'oxygène de l'air et en convertissant simultanément le méthane en hydrogène. L'air est préchauffé à 600 °C et passe à travers un réacteur à membranes sous une

pression de 40 bars. Le réacteur est constitué d'une membrane céramique dense qui sélectivement, transporte l'oxygène à travers la matrice cristalline.

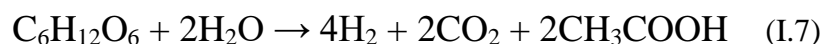
L'oxygène réagit avec des parois catalytiques du côté combustible et passe à travers le lit catalytique pour produire le gaz de synthèse [28].

Le principal inconvénient des procédés précédemment cités est leur forte contribution aux émissions du gaz carbonique dans l'atmosphère (environ 7 tonnes de CO₂ par tonne de H₂ produit [29], qui est un gaz à effet de serre, ce qui nécessite un traitement complémentaire. Le CO₂ peut être stocké dans des puits de gaz naturel, aussi bien, utilisé dans des industries complémentaires. Ce qui fait de ce procédé, dans un souci de développement durable et protection de l'environnement, une solution temporaire pour la maîtrise et la généralisation de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique.

I.5.1.1.7. Fermentation :

Les procédés fermentaires permettent la production d'hydrogène à partir des hydrates de carbone simples (saccharose, glucose) ou de polysaccharides complexes. Les productivités de tels systèmes sont intéressantes, de l'ordre de quelques litres d'hydrogène/L réacteur/h [30]. Par exemple [31], ont obtenu 2.7 L/L/h en condition mésophiles. Les rendements restent cependant limités en termes de moles d'hydrogène produit par mole de substrat du fait de la co-production d'acides organiques non-fermentescibles. Comme exemple, la fermentation du glucose produit au maximum :

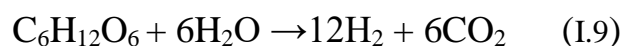
4 moles d'hydrogène par mole de glucose par la voie métabolique de l'acide acétique (I.7) :



2 moles d'hydrogène par mole de glucose si le co-produit est l'acide butyrique (I.8) :



En pratique, les techniques de fermentation donnent de 2.4 à 3.2 moles d'hydrogène par mole de glucose [32]. Ceci est dû au grand nombre de métabolismes impliqués en cultures mixtes. Il y'a aussi bien que des pistes proposent d'augmenter cette conversion avec par exemple la conversion des acides organiques tels que l'acétate et le butyrate issus de la fermentation [33], la stœchiométrie maximale de 12 moles d'hydrogène par mole de glucose est encore loin d'être atteinte (I.9).



I.5.1.2. Production photo biologique de l'hydrogène :

Dans cette catégorie utilisant la voie photo biologique, on retrouve la production d'hydrogène soit par des procédés faisant intervenir des organismes vivants (algues, bactéries) ou des procédés biochimiques avec des levures ou enzymes. A présent, l'efficacité maximale de conversion d'énergie solaire en hydrogène-énergie, par rapport à l'énergie solaire incidente est d'environ 5% [34]. A propos de la production photobiologique de l'hydrogène en utilisant les algues : On estime que les microorganismes peuvent être vingt fois plus efficaces par unité de surface que les arbres ou autres procédés solaires pour la conversion des radiations solaires en énergie. Les algues vertes peuvent produire de l'hydrogène directement à partir de l'eau en utilisant des enzymes. Les techniques modernes de génétique moléculaire permettront la mise au point d'une algue commercialement viable, qui pourrait assurer une production industrielle de l'hydrogène. Les recherches actuelles sont orientées vers la synthèse en deux étapes, l'hydrogène en premier puis en seconde étape, la récupération de l'oxygène. Ainsi un procédé de séparation mécanique ou chimique peut être évité [35].

En ce qui concerne les procédés biochimiques avec des levures ou enzymes (biomasse), est utilisée une conversion en une étape en absence de lumière pour convertir les gaz bruts de synthèse en gaz riche en hydrogène et libre de CO, en utilisant des bactéries dans un réacteur catalytique à basse température. En utilisant les bactéries, la conversion du CO peut être simplifiée en opérant à basse température (60°C) par réaction enzymatique. Le produit final contient moins de 0.1 ppm de CO. L'étape limitante de ce procédé est le transfert de masse du gaz CO vers les bactéries [36].

Pour ce qui est de la gazéification de biomasse, elle peut s'effectuer dans divers types de procédés. Quel que soit le type de procédé, de nombreux mécanismes sont mis en jeu (**Figure 8**), à savoir : le séchage, la pyrolyse, la combustion des matières volatiles, la gazéification du charbon de bois (à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone), ainsi que la combustion (à l'oxygène) d'une faible partie du charbon de bois [37].

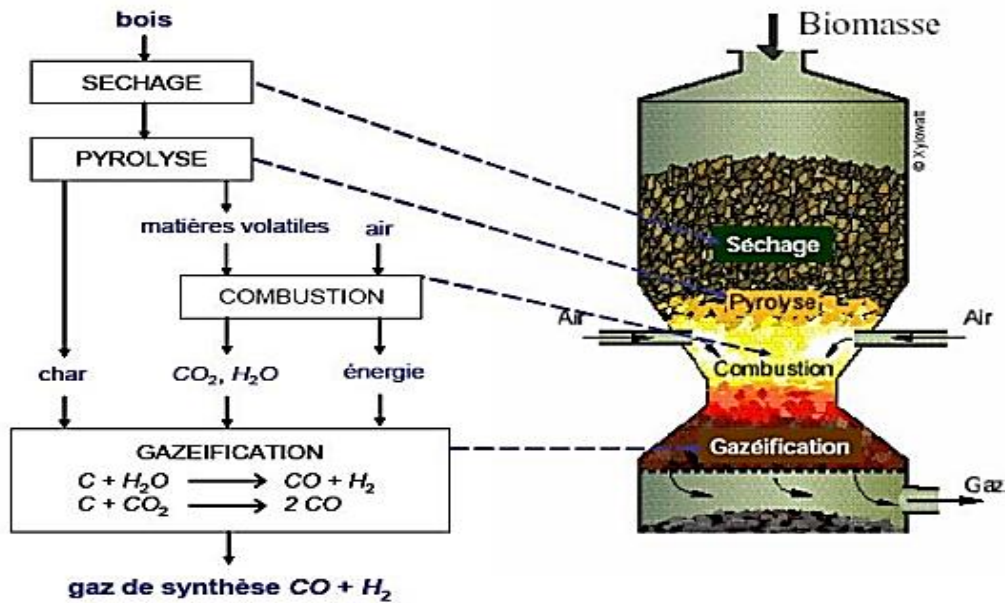


Figure 8 : mécanismes et réactions mis en jeu lors du processus de gazéification

I.5.1.3. Production d'hydrogène par dissociation de l'eau

I.5.1.3.1. Les cycles thermochimiques :

A de hautes températures et en fonction de la pression, l'eau se décompose en hydrogène et oxygène. Cette technique est difficilement contrôlable et les risques d'explosion sont très importants. Ces problèmes peuvent être évités grâce aux cycles thermochimiques. L'objectif de ces cycles est de réaliser la décomposition de l'eau à une température inférieure à celle de la décomposition directe. Des substances chimiques sont introduites, à travers une série de réactions de combinaisons avec l'eau et entre elles, puis de dissociations, pour arriver à la production d'hydrogène et d'oxygène, tout en restituant les substances chimiques initiales [22, 38].

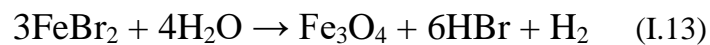
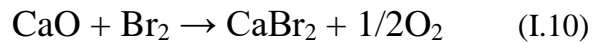
Rappelons que l'hydrogène a été découvert par Lavoisier par la réaction d'oxydation du fer par l'eau à haute température. Ce procédé fut longtemps employé dans l'industrie avant la généralisation du reforming catalytique.

Le cycle de l'oxyde ferrique à deux niveaux proposés par le scientifique japonais Nakamura reprend ce principe en utilisant une source solaire pour le chauffage [39].

Dans une première étape, une forme d'oxyde ferrique appelée magnétite (Fe_3O_4) est placée dans le foyer d'un concentrateur solaire placé dans une région très ensoleillée de la terre. A une température d'environ 2000°C , la magnétite se transforme en une autre forme d'oxyde ferreux

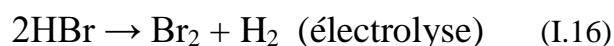
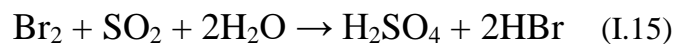
nommé wustite (FeO) (réduction). Dans une deuxième étape sans l'apport solaire, on fait réagir FeO avec de l'eau, ce qui libère de l'hydrogène et transforme le wustite en magnétite.

L'hydrogène produisant de l'énergie libérera lui aussi de l'eau. Il s'agit donc d'un cycle fermé qui ne consomme pas de matière. La lumière du soleil est la seule énergie à être intégrée au processus. L'énergie qui est ainsi stockée dans l'hydrogène représente donc de l'énergie solaire 'latente'. D'autres cycles thermo-chimiques sont proposés [21]:



Le CaO produit de la réaction (I.11) est recyclé pour être utilisé dans la réaction (I.10), de même pour le Br₂ qui provient de la réaction (I.12). Les températures nécessaires pour les réactions (I.11) et (I.13) sont de l'ordre de 850°C.

Un autre cycle utilisant l'acide sulfurique peut être décrit comme suit :



La température de décomposition de l'acide sulfurique est de 810°C. L'électrolyte de l'acide HBr nécessite une énergie égale à la moitié de celle nécessaire à l'électrolyse de l'eau. De plus le Br₂ est recyclé par la réaction (I.15).

Le principal inconvénient de ces procédés est leur toxicité. Les déchets produits nécessitent des traitements adéquats pour préserver l'environnement.

L'objectif de ces cycles est d'utiliser une source thermique pour obtenir la décomposition de l'eau par étapes. La décomposition directe est un procédé difficilement contrôlable, nécessitant une très haute température (1500°C). La réaction de recombinaison à haute température limite aussi le rendement et la séparation de l'hydrogène de l'oxygène pour éviter la recombinaison est un véritable défi en technique des matériaux [39].

Pour les procédés thermochimiques, d'importants concentrateurs solaires sont à concevoir.

L'avantage incontestable est la source gratuite de l'énergie, mais le principal inconvénient est la nature intermittente de la source qui est en plus limitée à certaines zones du globe où les radiations sont intéressantes du point de vue intensité et donc économiquement rentables pour les gros investissements qu'ils représentent [23].

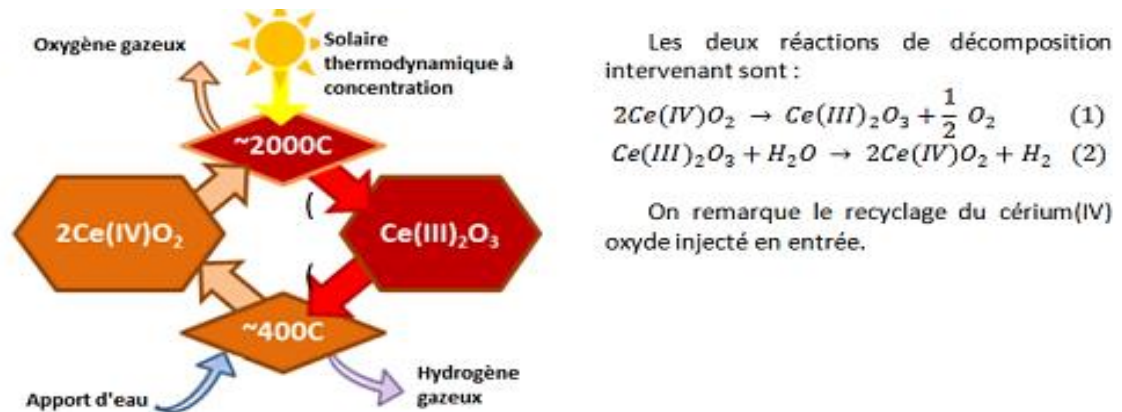


Figure 9 : cycle cérium-oxyde couplé à un système solaire thermodynamique à concentration. Source : USDRIVE -Hydrogen Production Team Roadmap

I.5.1.3.2. Procédés photoélectrochimiques :

En utilisant des panneaux photovoltaïques, il est possible de convertir le rayonnement solaire en électricité puis, par électrolyse, décomposer l'eau en hydrogène et oxygène. De récentes recherches tentent de jumeler ces techniques et d'utiliser l'énergie photonique de la radiation solaire pour la décomposition directe de l'eau sans apport énergétique extérieur. Les matériaux sont des semi-conducteurs qui, par promotion sélective d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction, créent des conditions permettant la dissociation directe de l'eau en hydrogène et oxygène ou à l'aide d'une faible polarisation électrique [22].

Le rendement de ce procédé est d'environ 12.4 % par rapport au rayonnement solaire incident. L'hydrogène produit par ce procédé est trois fois plus coûteux que celui utilisant le reforming catalytique du gaz naturel à la vapeur d'eau. Cependant des recherches sont en cours pour l'utilisation de semi-conducteurs plus efficaces [40, 28].

I.5.1.3.3. Procédés électrolytiques :

L'électrolyse de l'eau est un procédé commercial très courant, utilisé pour la production à petite échelle lorsqu'une très grande pureté en hydrogène est requise. L'électrolyse présente le principal avantage de ne pas générer de gaz à effet de serre.

Un électrolyseur est un dispositif de décomposition chimique de l'eau par un courant électrique. Il est constitué d'un bac qui regroupe : deux électrodes (anode et cathode, conducteur électrique) reliées à un générateur de courant continu, et d'un électrolyte (milieu conducteur ionique).

Trois types de procédés ont été développés pour l'électrolyse de l'eau et cela selon la nature de l'électrolyte [41]. (Figure 10)

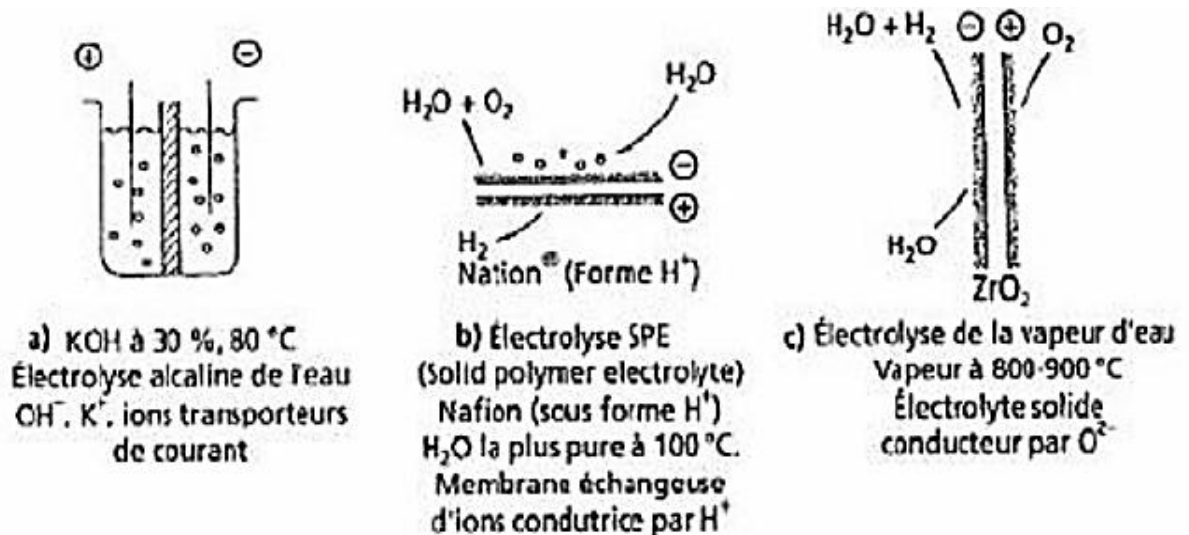


Figure 10 : Les trois procédés d'électrolyse de l'eau

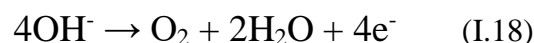
Les électrolyseurs les plus répandus industriellement sont de type alcalin mais cependant les membranes échangeuse de proton sont en cours de développement. Le procédé à la vapeur mettant en œuvre des oxydes électrolytes solides (OES) n'est encore qu'une toute jeune technique de laboratoire et l'intérêt pour l'électrolyse haute température est né seulement au début des années 1970 [42].

I.5.1.3.3.1. L'électrolyse de l'eau en milieu alcalin :

Le principe de l'électrolyse en milieu alcalin est basé sur l'utilisation du courant électrique pour la production d'hydrogène et d'oxygène : Les électrodes sont généralement métalliques (Fer et Palladium) et séparés par une membrane en céramique. Les réactions en milieu alcalin sont :



A l'électrode négative (cathode)



A l'électrode positive (anode)

Les inconvénients de cette technologie sont principalement le coût d'investissement élevé lié à celui de l'électricité. En effet, l'électrolyse devient intéressante quand le prix de l'électricité est faible, vu que la demande électrique est importante (autour 4 kWh/m³ d'hydrogène) [43].

I.5.1.3.3.2. L'électrolyse de l'eau à membrane (PEM) :

Pour l'électrolyse de l'eau à membrane, on utilise une membrane échangeuse d'ions conductrice protonique, qui sert à la fois d'électrolyte et de séparateur entre deux électrodes poreuses. (On introduit de l'eau très pure dans le compartiment anodique). La température dans ce procédé est de 70-80°C. Les membranes échangeuses d'ions sont composées de polymères organiques sur lesquelles sont greffés des groupes ionogènes comme les acides sulfoniques (-SO₃H), acides carboxyliques (-COOH) ou les hydroxydes d'ammonium quaternaires (-NR₃OH), qui sont appelés inomères. Les réactions sont les suivantes :

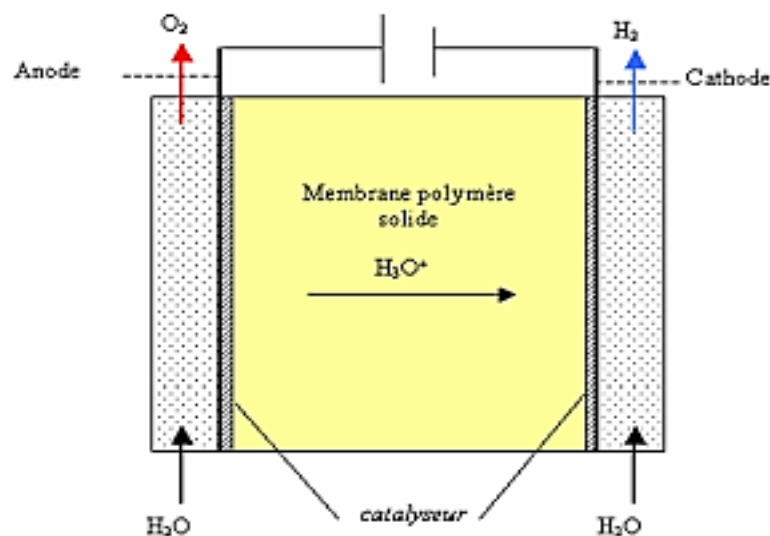
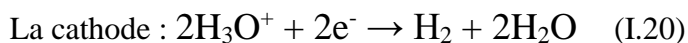
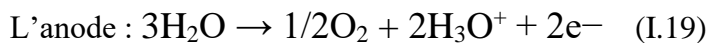


Figure 11 : schéma du principe de l'électrolyse PEM

I.5.1.3.3.3. L'électrolyse de la vapeur d'eau :

L'utilisation future de l'hydrogène comme vecteur énergétique impose le développement d'un procédé qui assure une production massive à faible coût. Parmi les différentes techniques de production de l'hydrogène par électrolyse de l'eau, le procédé 'Haute Température-Vapeur' (HTV), présente, par rapport à l'électrolyse conventionnelle en milieu liquide, un avantage théorique incontestable, tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique. A l'échelle

industrielle, les projets prévoient le couplage des électrolyseurs à des centrales électriques (thermiques, nucléaires, voire solaire). Ces centrales fournissent à la fois l'électricité, la vapeur d'eau et /ou les calories nécessaires [44].

L'électrolyse à haute température permet de réduire la consommation électrique d'environ 35% pour la production d'hydrogène, par rapport au procédé courant d'électrolyse. Les recherches sont en cours pour rendre l'hydrogène produit par cette méthode compétitive avec le reforming catalytique [40]. L'électrolyse à haute température (900-1000 °C) a l'avantage d'une double action de chaleur et de potentiel électrique pour la dissociation de la molécule d'eau.

I.5.1.3.3.4. Photo-électrolyse de l'eau :

Ce procédé de conversion directe de l'énergie solaire en énergie chimique permet une production d'hydrogène « vert » décentralisée. Il s'appuie sur les technologies développées dans l'industrie des panneaux photovoltaïques. L'utilisation de semi-conducteurs comme photo-catalyseurs au sein d'un électrolyte aqueux permet de capter les photons afin de fournir l'énergie nécessaire à la migration des électrons de la bande de valence à la bande de conduction au sein du matériau semi-conducteur. Cette illumination aboutit à la réaction des électrons avec l'eau à la surface des photo-catalyseurs, dissociant l'eau en oxygène et hydrogène [45]. L'intérêt majeur de ce procédé réside dans la conversion directe de l'énergie solaire, évitant ainsi tout coût d'installation électrique ou de raccordement au réseau. De plus, contrairement aux procédés utilisant l'énergie thermique, la photo-électrolyse s'effectue à faible température, diminuant les contraintes sur les installations. Ces aspects positifs, ainsi que sa forte parenté avec les technologies solaires, en font une solution possédant un fort potentiel de développement [46].

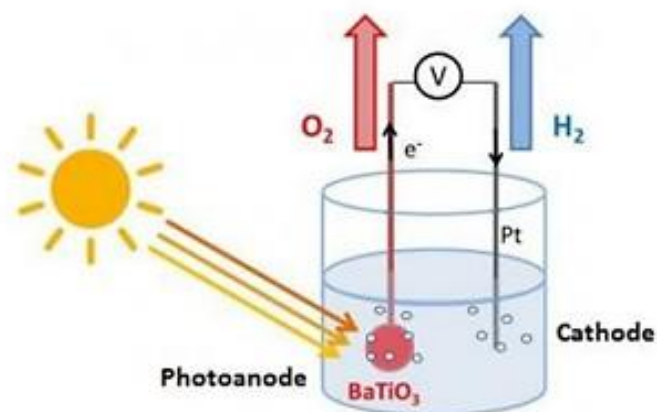


Figure 12 : exemple de procédé de photo-électrolyse de l'eau. Source : CNRS

Les charges émises dans le semi-conducteur utilisé ici en photoanode permettent la production d'oxygène. De récentes études ont démonté l'effet de la polarisation électrique sur l'efficacité de la réaction. L'installation peut présenter une photoanode ainsi qu'une photocathode, ou seulement l'une des deux.

I.5.2. Stockage de l'hydrogène :

Le stockage joue un rôle déterminant dans la viabilité d'un système d'énergie, et ce concernant l'hydrogène. Les techniques de stockage utilisées dans le cas des gaz naturels et industriels, peuvent être envisagées pour celui de l'hydrogène. Ces techniques consistent d'une part, en la liquéfaction de l'hydrogène en vue d'un stockage dans des réservoirs cryogéniques et, d'autre part en la compression de l'hydrogène en vue d'un stockage à haute pression. Une autre solution consiste à utiliser le phénomène d'adsorption de matériaux poreux carbonés ou d'hydrures métalliques pour contenir l'hydrogène [47, 48].

I.5.2.1. Stockage de l'hydrogène liquide :

L'hydrogène est sous sa forme liquide lorsque sa température est de -253°C (20K) sous la pression atmosphérique. Le réservoir a souvent deux parois séparées par un espace pour éviter les pertes thermiques par convection. La liquéfaction utilise l'importante variation de densité entre les états gazeux et liquide (à température adéquate pour une pression du liquide proche de la pression atmosphérique). Parmi les cycles de liquéfaction de l'hydrogène les plus simples, nous pouvons citer celui de Linde ou la détente Joule-Thompson.

La liquéfaction par le cycle de Linde exige un refroidissement préalable au moyen d'azote liquide ou bien l'utilisation d'une turbine pour refroidir la vapeur à haute pression.

Le cycle de Claude ainsi que celui de Haylandt sont aussi utilisés ; ils utilisent des échangeurs de chaleur supplémentaires et davantage de compresseurs et de turbines pour diminuer le travail de liquéfaction.

Cependant le stockage de l'hydrogène liquide est peu économique (à titre d'exemple, le prix de l'hydrogène liquide envisagé comme combustible de transport est deux fois supérieur à celui de l'hydrogène produit à l'état gazeux [49]. Les raisons sont d'une part, le coût élevé de l'énergie consommée pour la liquéfaction (il faut fournir 3.228 kWh/kg pour liquéfier l'hydrogène contre 0.207 kWh/kg pour la liquéfaction de l'azote par exemple [50] ; d'autre part, le coût important des réservoirs aptes à contenir l'hydrogène pour de longues périodes. Ce

coût découle du fait que le stockage de l'hydrogène liquéfié nécessite des réservoirs cryogéniques performants, éventuellement munis d'une paroi remplie d'azote liquide.

I.5.2.2. Stockage par compression :

Le stockage par compression est le procédé par lequel le gaz est conservé, pressurisé dans des réservoirs plus ou moins robustes. Ce procédé est plus aisé à mettre en œuvre que le stockage par liquéfaction, toutefois la densité de l'hydrogène obtenue reste très inférieure de celle de l'hydrogène liquide. Ainsi, à une pression de 1 bar, la masse volumique de l'hydrogène liquide à 20 K est de 71.1 kg/m^3 ; pour l'hydrogène à 293 K, elle est de 0.0827 kg/m^3 à 1 bar, de 14.49 kg/m^3 à 200 bars et 23.66 kg/m^3 à 350 bars. Par conséquent, pour avoir une énergie disponible par m^3 importante, il est nécessaire d'augmenter les pressions de stockage et par conséquent le travail de compression. Cependant, des pressions de stockage élevées entraînent davantage de contraintes appliquées au réservoir. Incidemment, la résistance du réservoir implique une augmentation de son poids à vide, ce qui limite le poids supplémentaire d'hydrogène à stocker.

La situation a radicalement changé avec la technologie des structures en fibre bobinée (verre, aramide, carbone) et résine (thermodurcissable ou thermoplastique) qui permettent de travailler à des pressions beaucoup plus élevées tout en réduisant la masse et en évitant les risques de rupture explosive indépendamment des agressions externes sévères. C'est ainsi que 35MPa est pratiquement devenu le standard actuel mais les recherches et les développements visent à mettre sur le marché des capacités certifiées pour une pression de service de 70MPa. On notera que ce niveau de pression correspond du point de vue de la masse à un optimum lié aux caractéristiques de compressibilité de l'hydrogène.

Si l'état liquide s'impose indiscutablement quand le besoin se chiffre en tonnes voire dizaines de tonnes, le stockage à l'état gazeux sous pression présente de nombreux avantages quand les quantités mises en jeu ne dépassent pas quelques kilogrammes ou dizaines de kilogrammes. Cela fait du stockage par compression un procédé réservé à des quantités relativement modérées d'hydrogène [51, 52].

I.5.2.3. Stockage par adsorption :

Certains matériaux poreux ont la propriété d'adsorber les gaz de manière efficace. Ces matériaux peuvent être des structures en charbon ou des hydrures métalliques.

I.5.2.3.1 Stockage dans les structures en carbone :

Ces structures sont constituées par des microcristaux de graphite dont l'enchevêtrement forme un réseau de pores ayant des diamètres de l'ordre du nanomètre (**Figure 13**). Lorsqu'elles sont cumulées, les surfaces latérales des pores représentent une surface considérable de plusieurs centaines à plusieurs milliers de m² par gramme de charbon actif. C'est sur cette surface que peuvent venir s'adsorber les molécules d'hydrogène se diffusant à travers le réseau de pores constitué [51].

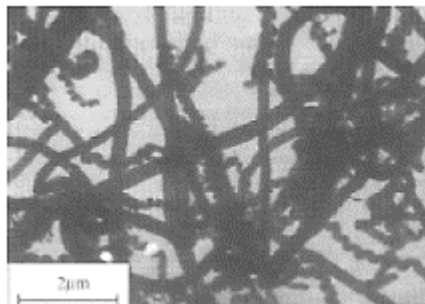


Figure 13 : nano fibres avant le processus d'adsorption

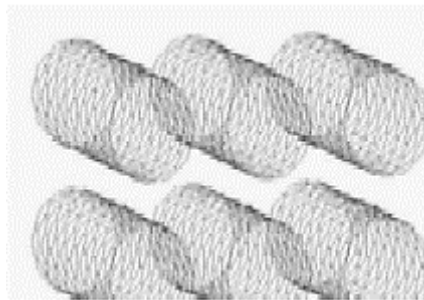


Figure 14 : représentation schématique d'un faisceau de nano tubes

I.5.2.3.2 Stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures :

Quelques métaux et alliages ont la propriété de fixer réversiblement de l'hydrogène, en formant des hydrures solides, par réaction exothermique. Des variations de températures et de pression permettent de déplacer l'équilibre. Quelques hydrides métalliques sont disponibles commercialement et constituent une bonne solution pour le stockage de l'hydrogène quand le facteur poids n'est pas un problème. Les plus prometteurs semblent être :

*Le Mg₂Ni, permettant une bonne capacité de stockage (1 kWh/kg), mais nécessitant une température de 265 °C pour assurer une pression d'hydrogène de 1 bar.

*Le Fe-Ti (0.5 kWh/kg), assurant une pression d'hydrogène de plusieurs bars à la température ambiante.

Pour les véhicules, le problème de l'hydride métallique est son poids élevé compte tenu de la quantité d'hydrogène stocké. Le problème du poids n'a pas encore été résolu en dépit des efforts importants de recherche. Les chercheurs ont donc essayé de réfléchir dans d'autres directions en tentant d'utiliser des alliages et en recherchant des méthodes d'obtention de concentrations en hydrogène plus élevées.

I.6. Domaines d'applications des PAC :

Dans ses débuts, la pile à combustible a été utilisée massivement dans les programmes spatiaux et par les armées. Aujourd'hui, les utilisations potentielles des piles à combustible sont très nombreuses et variées.

On distingue trois grandes familles de piles selon leurs applications :

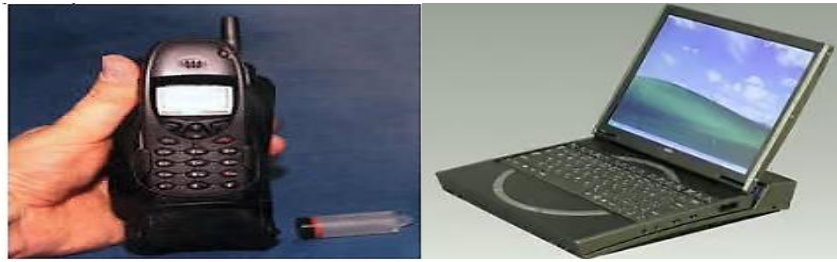
- **Les piles à combustible embarquées** : pour les transports (voitures électriques, bus, avions, etc...)



- **Les piles à combustible stationnaires** : centrales ou systèmes de cogénération électricité/chauffage, etc...



- **Les piles à combustible miniaturisées ou "portables"** : pour les appareils portables (ordinateurs, téléphones, DVD, etc...)



Selon leur utilisation, les piles sont différentes. On distingue principalement deux types de pile : certaines fonctionnent à basse température (moins grandes et moins puissantes : téléphones portables...), d'autres à température moyenne ou élevée (grandes et très puissantes : bus, navires...). C'est le type d'électrolyte utilisé qui détermine la température à laquelle la pile va fonctionner.

Les familles PEMFC, DMFC et AFC fonctionnent à basse température (20-100°C) et ont des puissances allant de quelques watts à la centaine de kilowatts. Elles conviennent donc plutôt aux applications portables et aux transports.

Les piles à acide phosphorique (PAFC) fonctionnent à moyenne température (200°C) dans une gamme de puissance 50-200 kW. Modulaires, elles peuvent être assemblées en générateurs stationnaires de 10 MW (Toshiba, Fuji) pour des emplois de secours et d'appoint.

Les piles fonctionnant à haute température, MCFC (650°C) et SOFC (800-1000°C) ont des rendements électriques élevés. Elles sont adaptées à la production massive d'électricité et à sa cogénération avec la chaleur pour l'industrie et l'habitat. Les puissances fournies sont de l'ordre de 100 MW. Les SOFC peuvent être alimentées avec de nombreux combustibles.

Les filières PEMFC et SOFC se distinguent par l'étendue des applications qu'elles peuvent couvrir. Elles font l'objet des efforts de R&D les plus intenses [53].

I.7. Caractéristiques et comparatif des différentes PAC :

Plusieurs paramètres comptent dans le choix d'une de pile à combustible, les plus importants sont :

La température de fonctionnement : ce choix dépend du souhait ou non de valoriser la chaleur produite et des contraintes d'environnement. On pourra choisir la MCFC ou SOFC si on veut profiter au mieux de l'énergie résiduelle. Celle-ci est contenue dans ses rejets thermiques à haute température pour alimenter un cycle thermodynamique aval ;

La durée de vie : les piles « tout solide » (PEMFC et SOFC) peuvent prétendre à des durées de vie sensiblement supérieures à celles qui exigent la manipulation et le transfert d'un électrolyte liquide. La PEMFC a par exemple fait preuve d'un fonctionnement au-delà des 100 000 heures dans les conditions optimales. La durée de vie dépend essentiellement de la pureté des combustibles pour les PEMFC et des conditions d'utilisation ;

L'échéance : les piles ne sont pas aujourd'hui au même stade de développement. Les plus développées et commercialisées depuis plusieurs années sont les piles PEMFS et MCFC ;

Le coût : on estime que le prix pourrait atteindre, d'ici 2020, 500 à 1000 €/ kW pour les applications stationnaires à durée de vie de 50 000 heures [54].

D'autres considérations peuvent néanmoins guider le choix d'une pile, comme le coût du système complet, la disponibilité des matériaux tels que le platine, son intégration dans un procédé complexe, la valorisation des rejets thermiques ou encore l'acceptabilité social.

| Types de pile | Avantages | Inconvénients |
|---------------|---|---|
| PEMFC | <ul style="list-style-type: none"> • Fonctionnement à basse température, donc démarrage rapide ; • Électrolyte solide ; • Excellente fiabilité ; • Bon comportement aux basses températures (jusqu'à -30°C) | <ul style="list-style-type: none"> • Nécessite un catalyseur précieux (platine –ruthénium) ; • La membrane électrolyte protonique chère et limitée en température d'utilisation (85°C) ; • La sensibilité au CO (moins de 10 ppm requis) |
| SOFC | <ul style="list-style-type: none"> • Une bonne fiabilité ; • Des rejets thermiques à une température élevée (vers 600 – 700°C) ; • Pas de catalyseurs précieux ; • Peut utiliser des combustibles carbonés | <ul style="list-style-type: none"> • Une température de fonctionnement élevée, donc un temps de démarrage relativement long ; • Supporte mal les différentiels de température |
| MCFC | <ul style="list-style-type: none"> • Bonne fiabilité ; | <ul style="list-style-type: none"> • Électrolyte liquide et corrosif (carbonates fondus) ; |

| | | |
|-------------|--|--|
| | <ul style="list-style-type: none"> • Rejets thermiques à une température élevée (vers 600°C) | <ul style="list-style-type: none"> • Technologie onéreuse |
| AFC | <ul style="list-style-type: none"> • Fonctionne dans une large gamme de température (25 à 260°C) ; • Performances élevées (vitesse des réactions chimiques) ; • Catalyseurs non précieux | <ul style="list-style-type: none"> • Électrolyte liquide et corrosif ; • Durée de vie courte (8000 h) ; • Volume important ; • Intolérant au CO₂ ; • Nécessité de traiter l'électrolyte à l'extérieur de la pile pour le purger de l'eau issue de la réaction électrochimique ; • Besoin d'O₂ pur ; • Mauvais rendement thermique |
| PAFC | <ul style="list-style-type: none"> • Application pour la cogénération (Rendement de 85% en cogénération) ; • Commercialement disponible, durée de vie longue, et retour d'expérience ; • Tolère la présence de CO | <ul style="list-style-type: none"> • Ne supporte pas les arrêts (solidification de l'électrolyte) ; • L'électrolyte s'évapore et les électrodes sont corrodées par le milieu acide de la pile ; • Catalyseur précieux (platine) |

Tableau 3 : comparatif des différentes PAC

I.8. Conclusion :

Il a été question dans ce chapitre de présenter une étude sur les piles à combustible de façon générale. Ainsi tout au long des précédentes lignes, nous avons développé les points essentiels caractérisant les PAC, et ce, de la classification, passant par les composants, le fonctionnement, la production et le stockage de l'hydrogène, les domaines d'applications jusqu'au comparatif et caractéristiques des différents types de PAC mettant en évidence leurs avantages et inconvénients majeurs. Dans le chapitre suivant, on va entamer la modélisation de la PAC.

CHAPITRE 2

MODELISATION ET SIMULATION DES PILES A HYDROGENE PEM

II. CHAPITRE 2

MODELISATION ET SIMULATION DES PILES A HYDROGENE PEM

II.1. Introduction :

La technologie de pile à hydrogène acide à membrane solide, connue sous PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) de par ses caractéristiques attirantes comme sa température de fonctionnement relativement basse facilitant un démarrage rapide, son insensibilité au CO₂ dans l'air, son électrolyte de nature solide allongeant sa durée de vie par rapport à ceux des électrolytes liquides, son industrialisation assez simplifiée et sans omettre son aspect la plus écologique des piles à combustibles, ont tous autant contribué à orienter le choix de cette étude en son sens.

Cependant si des recherches poussées sont toutefois menées pour des performances élevées, limiter les problèmes techniques, des coûts de composants indispensables réduits considérablement ainsi qu'une fiabilité d'utilisation assurée, c'est par une étude incontournable de modélisation qu'il faut passer. La modélisation devient dans ce sens un outil très important d'abord pour étudier les interactions électrochimiques et thermodynamiques, prédire et améliorer des conditions opératoires.

Ainsi ce chapitre contiendra les modèles électrochimiques traduits par les équations caractéristiques de la structure cellulaire des PEMFC, les performances idéales, l'étude des phénomènes internes (polarisation), les performances réelles déduites et le rendement des PEMFC. Le choix du convertisseur, la nature de la production de l'hydrogène (solaire) et du réservoir d'hydrogène feront l'objet de la partie expérimentale.

II.2. Modèle électrochimique des PEMFC :

Le fonctionnement de la pile à combustible est basé sur le processus inverse de l'électrolyse de l'eau ; connu depuis 1802 par une découverte concrétisée par Sir Henry DAVID. Une réaction d'oxydoréduction (en présence de platine) fait réagir l'hydrogène et l'oxygène pour produire

de l'électricité, de l'eau et de la chaleur selon les équations des réactions électrochimiques se produisant aux électrodes d'une cellule PEMFC comme suit [56, 60, 57] :

À l'anode, couple H^+/H_2 : $2 H_2 \rightarrow 4 H^+ + 4 e^-$

À la cathode, couple O_2/H_2O : $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$

Réaction globale de la cellule : $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + \text{électricité} + \text{chaleur}$

Selon le premier principe de la thermodynamique, toute l'énergie d'un système isolé est conservée lors de toute transformation, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de variation d'énergie : elle est seulement convertie sous une autre forme [57]. La forme générale du premier principe montre que les changements d'énergie du système (dE) sont équivalents à une somme des échanges de chaleur (δQ) et/ou travail des forces (δW) [60,58].

$$dE = \delta Q + \delta W \quad (\text{II.1})$$

dE : changement d'énergie

δQ : échanges de chaleur

δW : travail des forces

Pour pouvoir comprendre le fonctionnement thermodynamique, il est impératif de connaître ses principes de bases : le premier et le second principe dont résultent les relations : Enthalpie, énergie de Helmholtz, énergie libre de Gibbs, et cela pour déduire [59] :

Les piles à combustible peuvent être considérées comme des systèmes ouverts, c'est-à-dire qu'il y a un échange de matière et d'énergie avec l'extérieur.

Le premier principe peut être exprimé en utilisant la fonction d'enthalpie, H :

$$\Delta H = Q + W \quad (\text{II.2})$$

ΔH : variation d'enthalpie

Pour une transformation spontanée à P et T constants :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.3})$$

ΔG : variation de l'énergie de Gibbs

T: température

ΔS : variation de l'entropie ou énergie Helmholtz

$$W_{\text{elec}} = \Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad (\text{II.4})$$

n : nombre d'électrons échangés

F : constante de Faraday

E : potentiel thermodynamique réversible

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ \quad (\text{II.5})$$

E° : potentiel thermodynamique théorique à 25 °C

L'expression générale du changement d'équilibre :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \frac{\Pi(\text{activité des produits})}{\Pi(\text{activités des réactifs})} \quad (\text{II.6})$$

R : constante de gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

La forme générale de l'équation de NERNST :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\Pi(\text{activité des réactifs})}{\Pi(\text{activités des produits})} \quad (\text{II.7})$$

$n = 2$ (nombre d'électrons échangés)

$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le potentiel thermodynamique théorique de la pile à combustible PEMFC H_2/O_2 à 25 °C et à 1 atm est de l'ordre de 1,23 V, mais le potentiel réel (E_{PAC}) de la cellule décroît par rapport au potentiel thermodynamique d'équilibre quand le courant débite, cette déviation à la valeur du potentiel de Nernst, est due aux pertes irréversibles appelées polarisations η ou surtensions qui sont : la polarisation d'activation (η_{act}), la polarisation ohmique (η_{ohm}) et la polarisation de concentration (η_{conc}) [60, 56, 58].

Par conséquent, l'expression de la tension d'une cellule s'exprime comme suit [55, 60, 58, 61] :

$$E_{\text{PAC}} = E_{\text{Nernst}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{conc}} \quad (\text{II.8})$$

E_{PAC} : potentiel réel de la pile

E_{Nernst} : potentiel thermodynamique réversible

Pour calculer la tension série (E_S) de (n) piles unitaires reliées en série formant un assemblage [60,62,] :

$$E_S = n_s \times E_{\text{PAC}} \quad (\text{II.9})$$

E_S : tension série

n_s : nombre de piles unitaires reliées en série

Dans le cas où l'eau liquide serait le produit de la PEMFC l'expression de l'équation de Nernst [58,62] arrangé avec un calcul numérique se présente comme suit [63] :

$$E_{\text{Nernst}} = 1,229 - 0,85 \cdot 10^{-3} \cdot (T-298,15) + 4,31 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot [(\ln(P^*_{\text{H}_2})) + ((1/2) \ln(P^*_{\text{O}_2}))] \quad (\text{II.10})$$

Où T est la température opératoire absolue de la pile (K), $P^*_{\text{H}_2}$ et $P^*_{\text{O}_2}$ sont les pressions partielles à l'interface respectivement de l'hydrogène et de l'oxygène (atm), dans le cas d'une pile PEM produisant de l'eau liquide.

Cette équation vient de la correction en température pour E^0 decoulant de E_{Nernst} telque :

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{(P^*_{\text{H}_2}) \cdot ((P^*_{\text{O}_2})^{1/2})}{P^*_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{II.11})$$

Mais comme l'eau liquide a une activité = 1

$$\text{On aura } E_{\text{Nernst}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot [\ln(P^*_{\text{H}_2}) + \ln(P^*_{\text{O}_2})^{(1/2)}] \quad (\text{II.12})$$

Étant donné que le potentiel standard E^0 dépend légèrement de la température, on peut l'exprimer à une température T par une approximation linéaire :

$$E^0(T) = E^0(298,15) + \frac{dE^0}{dT} \cdot (T-298,15) \quad (\text{II.13})$$

Expérimentalement, on trouve que :

$$\frac{dE^0}{dT} \approx -0,85 \times 10^{-3} \text{ V} \quad (\text{II.14})$$

$$\text{et } E^0(298,15) = 1,229 \text{ V} \quad (\text{II.15})$$

$$\text{donc } E^0(T) = 1,229 - 0,85 \times 10^{-3} \cdot (T-298,15) \quad (\text{II.16})$$

$$\text{Avec } \frac{RT}{nF} = 4,31 \times 10^{-5} \cdot T \quad (\text{II.17})$$

Par remplacement, on retrouve exactement avec notre équation (II.10).

Avec l'usage expérimentale de l'oxygène et de l'hydrogène, on se retrouve à établir [56] :

$$P^*_{\text{O}_2} = P_{\text{cath}} \cdot [1 - \chi^{\text{sat}}_{\text{H}_2\text{O}}] \quad (\text{II.18})$$

P_{cath} est la pression de l'oxygène à la cathode,

$\chi^{\text{sat}}_{\text{H}_2\text{O}}$ la fraction molaire de saturation de l'eau dans le gaz humidifié et supposée \approx à 50%, on obtient donc :

$$P_{O_2}^* = 1/2 \cdot P_{cath} \quad (II.19)$$

A l'anode, on utilise de l'hydrogène pur, qui ne contient pas du monoxyde de carbone [56],

$$P_{H_2} = P_{anode} \cdot [1 - 1/2 \cdot (\chi_{H_2O}^{sat})] \quad (II.20)$$

P_{H_2} étant la pression de l'hydrogène à l'anode et $\chi_{H_2O}^{sat} = 0.5$, l'équation (II.20) sera :

$$P_{H_2} = 3/4 \cdot P_{anode} \quad (II.21)$$

Faisant de l'équation (II.10) :

$$E_{Nernst} = 1,229 - 0.85 \cdot 10^{-3} \cdot (T-298,15) + 4,31 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot [\ln((3/4)P_{anode}) + (1/2) \ln((1/2) \cdot P_{O_2}^*)] \quad (II.22)$$

II.3. Performances idéales :

Il est intéressant de connaître la quantité maximale d'énergie électrique qui peut être produite à partir de la réaction de combustion de l'hydrogène. S'agissant d'une réaction chimique à température et pression constantes, l'enthalpie de réaction $\Delta_r H(T, P)$ permet d'obtenir la quantité maximale d'énergie susceptible d'être libérée sous forme de chaleur et d'électricité. Cette enthalpie est calculée à partir des enthalpies de formation des espèces impliquées $\Delta_f H(T, P_i)$.

Dans le cas d'une PEMFC, les espèces impliquées sont H_2O , H_2 et O_2 (II.23) :

$$\Delta_r H(T, P_i) = \Delta_f H_{H_2O} - \Delta_f H_{H_2} - 1/2 \Delta_f H_{O_2} \quad (II.23)$$

Dans les conditions normales ($T_0 = 298$ K et $P_0 = 105$ kPa), les espèces H_2 et O_2 ont une enthalpie de formation nulle par convention. Par conséquent, l'enthalpie de réaction est égale à l'enthalpie de formation de l'eau, sa valeur dépend de la phase dans laquelle se trouve cette dernière (liquide ou vapeur).

Dans des conditions normales, les valeurs de l'enthalpie de réaction sont données par les équations suivantes pour la phase liquide (II.24) et pour la phase vapeur [64] (II.25) :

$$\Delta_r H_{liq}^0 = -285.83 \text{ kJ/mol}_{H_2} \quad (II.24)$$

$$\Delta_r H_{vap}^0 = -241.82 \text{ kJ/mol}_{H_2} \quad (II.25)$$

La différence entre les deux enthalpies dépend de la chaleur latente de vaporisation de l'eau ($L_v = 44$ kJ/mol). Cette valeur correspond à l'énergie nécessaire pour qu'un corps change d'état entre la phase liquide et la phase gazeuse sans changement de température, ni de pression. La thermodynamique nous apprend que toute l'énergie libérée ne peut pas être transformée en

travail utile. Selon le deuxième principe, même dans le cas d'une transformation réversible, une partie de l'énergie libérée au cours de la réaction sera transformée en chaleur.

Par conséquent, la chaleur produite peut être exprimée par le produit de la température et la variation de l'entropie, $Q = T\Delta S$. La variation de l'entropie peut s'écrire en fonction des entropies standard de réaction (19).

$$\Delta_r S(T, P) = \Delta_r S_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta_r S_{\text{H}_2} - 1/2 \Delta_r S_{\text{O}_2} \quad (\text{II.26})$$

Pour le calcul de l'entropie de réaction, il est nécessaire de prendre en compte l'état de l'eau produite, pour l'eau liquide (II.27) et pour l'eau vapeur (II.28) [64].

$$\Delta_r S^0_{\text{liq}} = -163.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}_{\text{H}_2} \quad (\text{II.27})$$

$$\Delta_r S^0_{\text{vap}} = -16.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}_{\text{H}_2} \quad (\text{II.28})$$

Le travail maximal récupérable sous forme électrique et dans des conditions réversibles est donné par la variation de l'enthalpie libre ΔG (II.29) :

$$\Delta G(T, P_i) = \Delta H(T, P_i) - T\Delta S(T, P_i) \quad (\text{II.29})$$

Avec la variation de l'enthalpie ΔH (J/mol) et de l'entropie ΔS (J/Kmol).

Cela nous permet de définir le travail électrique maximal W_{elec} que le système peut fournir à température et pression constantes (II.30) :

$$W^{\text{rev}}_{\text{elec}} = -\Delta G(T, P_i) \quad (\text{II.30})$$

Pour arriver à cette équation, on suppose que la température et la pression sont constantes pendant le processus, ce qui est raisonnable dans le cas de la PEMFC. De plus, s'agissant d'un travail électrique, il y a une circulation de charges électroniques Q (valeur en Coulomb, C) sous une différence de potentiel E (exprimée en Volt, V), donné par l'équation (II.31) :

$$W_{\text{elec}} = E \cdot Q \quad (\text{II.31})$$

La charge Q est définie par le nombre de moles d'électrons transférés ($n = 2$ pour la réaction (II.25) et F la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C/mol}$) :

$$\Delta G(T, P_i) = \Delta H(T, P_i) - T\Delta S(T, P_i) \quad (\text{II.32})$$

$$Q = n \cdot F \quad (\text{II.33})$$

En combinant les trois dernières équations, (II.31), (II.32) et (II.33), la valeur de la tension réversible de la cellule peut être déterminée (II.34) :

$$E_{th} = \frac{-\Delta G(T, P_i)}{n \cdot F} \quad (\text{II.34})$$

Avec dans des conditions standards et pour la production d'eau sous forme liquide :

$$\Delta G_{\text{liq}}^0 = -237.1 \text{ KJ mol}^{-1} \text{H}_2 \quad (\text{II.35})$$

Enfin, la tension théorique maximale qu'une pile à combustible peut fournir est :

$$E_{\text{th}}^0 = \frac{-\Delta G^0}{n.F} = 1.229 \text{ V} \quad (\text{II.36})$$

Cette valeur est la valeur de tension maximale qu'une PEMFC, avec H₂/O₂, peut produire dans des conditions standards. Cette tension E_{th}^0 correspond à la tension réversible de la PEMFC, dans un état d'équilibre thermodynamique. Cette tension est également appelée tension en circuit ouvert (OCV – Open Circuit Voltage).

L'influence de la concentration des réactifs et de la température sera déterminée par la suite.

Pour comprendre l'influence de la concentration des réactifs sur la tension réversible de la PEMFC, le potentiel chimique (μ) est introduit. Ce potentiel chimique est déterminé par la variation de l'enthalpie libre en fonction de la variation du nombre d'espèces.

$$\mu^{\alpha_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{II.37})$$

Avec μ^{α_i} (J/mol) le potentiel chimique d'une espèce i en phase α .

L'équation (II.37) permet d'exprimer la variation de l'enthalpie libre lorsque la concentration de l'espèce i varie légèrement. Il est également possible d'exprimer ce potentiel chimique, en fonction de son potentiel chimique dans les conditions standards μ_i^0 , la concentration (activité) de l'espèce i à la température T et la constante des gaz parfaits R comme suit (II.38) :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i \quad (\text{I.38})$$

Avec a_i représente l'activité des espèce i

Par conséquent, en combinant les équations (II.34), (II.37) et (II.38), la tension maximale d'une PEMFC peut être exprimée comme suit (II.39) :

$$E_{th}(T, P_i) = E_{th}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{(a_{\text{H}_2})(a_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II.39})$$

Cette équation (II.34) est également connue comme l'équation de Nernst [65-67], elle constitue la base des systèmes électrochimiques dans les études thermodynamiques. Cette équation met en évidence la façon dont la tension réversible d'un système électrochimique varie avec la concentration des réactifs.

Cette fois-ci, dans des conditions non standards, lors du fonctionnement d'une PEMFC, la température, et parfois la pression respective des réactifs, peuvent être à des valeurs plus élevées. Si l'on suppose que l'hydrogène, l'oxygène et la vapeur d'eau se comportent comme des gaz parfaits, $\Delta G(T, P_i)$ peut être obtenu par la formule suivante [68] :

$$\Delta G(T, P_i) = \Delta G^0 - \int_{298K}^T \Delta S(T, P^0) + RT \cdot \ln \frac{a_{H_2O}}{(a_{H_2})(a_{O_2})^{(\frac{1}{2})}} \quad (\text{II.40})$$

Avec :

- P_i la pression partielle de chaque espèce i ,
- a_i l'activité de l'espèce i et
- R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Pour les activités, l'activité de l'eau liquide est considérée égale à 1.

Pour les gaz, l'activité est calculée à partir de la pression partielle P_i :

$$a_i = P_i/P^0 \quad (\text{II.41})$$

Avec P_i (Pa) la pression partielle des gaz calculée à l'aide de la loi des gaz parfaits (C_i , la concentration de l'espèce i) :

$$C_i = P_i/RT \quad (\text{II.42})$$

Dans le cas d'une PEMFC, et sur la plage de températures couverte, située entre -10 et 100°C , la variation d'entropie est négligeable. Par conséquent, pour l'équation (II.40), il a été considéré que $\Delta S(T, P^0) \approx \Delta S^0$. En combinant les équations (II.40) et (II.34), on peut déterminer la tension réversible de la cellule en fonction de la température et de la pression [68] :

$$E_{th}(T, P_i)_{\text{vap}} = 1.184 - 23 \cdot 10^{-5}(T - 298) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}}{(a_{H_2})(a_{O_2})^{(\frac{1}{2})}} \quad (\text{II.43})$$

$$E_{th}(T, P_i)_{\text{liq}} = 1.229 - 85 \cdot 10^{-5}(T - 298) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}}{(a_{H_2})(a_{O_2})^{(\frac{1}{2})}} \quad (\text{II.44})$$

Les équations (II.38) et (II.39) donnent la valeur de E_{th} en fonction de la température et de la concentration des réactifs selon la phase de l'eau produite, vapeur pour (II.38) et liquide pour (II.39).

II.4. Performances réelles :

Dans la pratique, la tension réelle en circuit ouvert d'une PEMFC est inférieure à la valeur de E_{th} réversible obtenue par l'équation de Nernst (II.39). Dans les conditions habituelles de fonctionnement, c'est-à-dire par exemple $T=80^\circ\text{C}$ et $P=1.5$ bar, la valeur de la tension de la pile à combustible à l'OCV est d'environ 1V contre 1.182 V dans des conditions normales [69], ou

1.23 V dans des conditions théoriques (II.36). Les principaux phénomènes à l'origine de cette différence sont :

- La perméation (ou crossover) de l'hydrogène à travers la membrane (anode vers cathode). Elle génère un potentiel mixte inférieur au potentiel thermodynamique du couple H_2/O_2 . L'hydrogène qui traverse la membrane s'oxyde en présence du catalyseur à la cathode et les électrons produits sont consommés pour la réduction de l'oxygène [70-73].
- Réactions d'oxydation réversibles du platine à la cathode (Pt/PtO) et du carbone [71]. Ces réactions viennent perturber le potentiel de l'électrode, le diminuant vers le potentiel d'équilibre des réactions parasites.
- Réactions parasites liées aux impuretés dans les gaz (par exemple, CO - monoxyde de carbone, présent dans l'hydrogène) et les matériaux des piles à combustible [74].

Lorsque la pile à combustible délivre du courant, la tension de la pile, que l'on note U_{cell} , diminue en raison de différentes chutes de tension, que l'on appelle surtensions (pertes de rendement). Elles sont dues à l'irréversibilité des demi-réactions. Ces surtensions sont les pertes par transfert de charge ($\eta_{act} - V$) et les pertes ohmiques ($\eta_{ohm} - V$). L'addition de ces pertes est à l'origine de la forme de la courbe de polarisation de la pile à combustible, qui correspond à l'évolution de la tension en fonction du courant ou de la densité de courant. Chacune des pertes a une zone de prépondérance différente en fonction de la densité de courant. Ces pertes sont définies comme suit :

II.4.1. Les pertes d'activation η_{act} :

Elles correspondent à la chute de tension nécessaire pour initier les demi-réactions et surmonter la barrière d'activation électrochimique. Cette surtension est associée à la cinétique de la réaction au contact du catalyseur. A l'anode, la surtension d'activation augmente le potentiel, elle est comptée positivement : $\eta^a_{act} \geq 0$. En ce qui concerne la cathode, la surtension diminue le potentiel, les pertes liées à la réaction de réduction de l'oxygène sont comptabilisées négativement, $\eta^c_{act} \leq 0$. Par conséquent, les pertes totales par activation η_{act} sont données par l'équation suivante :

$$\eta_{act} = \eta^a_{act} - \eta^c_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \left(\frac{j}{j_0} \right) - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (II.45)$$

η^a_{act} : surtention d'activation à l'anode

η_{act}^c : surtension d'activation à la cathode

α : coefficient de transfert de charge

j : densité de courant (A/cm²)

j_0 : densité de courant théorique standard en rapport à sa surface active (A/cm²),

Dans le cas des PEMFC, la surtension cathodique est beaucoup plus importante en valeur absolue que la surtension anodique car la cinétique de l'ORR est plus lente que celle de la HOR, environ six ordres de grandeur entre les deux [75, 76]. La surtension anodique est généralement négligeable et la surtension cathodique peut être réduite en augmentant la concentration d'oxygène (alimentation en oxygène au lieu de l'air), la température, la surface spécifique des électrodes et l'activité du catalyseur. Les catalyseurs les plus couramment utilisés pour les PEMFC sont ceux à base de platine [77].

De plus, les pertes par activation η_{act} peuvent également être exprimées en fonction de la densité de courant j (II.45). Cette équation, celle de Tafel, est dérivée de l'équation de Butler-Volmer :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (\text{II.46})$$

Avec α , le coefficient de transfert de charge qui varie entre 0 et 1 et j_0 (A/cm²), la densité de courant d'échange de la pile à combustible par rapport à sa surface active. Ces surtensions d'activation comprennent également diverses limitations telles que le transfert de masse ou la concentration, ces limitations sont susceptibles d'être présentes dans deux cas :

- Lorsque la densité de courant de la PEMFC est élevée. La production d'eau à la cathode étant plus importante, une mauvaise évacuation de l'eau peut conduire à une accumulation dans les couches poreuses (GDL et CL) qui sont essentielles dans l'architecture de l'électrode. Cette dernière perturbe le transport du gaz (air ou oxygène) vers les sites catalytiques, ce qui limite la cinétique des réactions électrochimiques de la cathode.
- Pendant les réactions, la concentration et la pression partielle des gaz diminuent le long des canaux et des couches poreuses. Cette diminution de la concentration peut conduire à un appauvrissement en réactif localisé (principalement à la sortie) et est à l'origine d'une diminution des performances. De plus, un déficit local en hydrogène est parfois accompagné d'une dégradation irréversible au niveau de la cathode [78].

II.4.2. Les pertes ohmiques η_{ohm} :

Elles sont associées au transport des charges dans la cellule (protons et électrons). Comme la pile à combustible n'est pas constituée de matériaux parfaits, chacun d'entre eux possède des résistances au transport de charges. Ces différentes résistances sont R_{ion} , la résistance au flux d'ions dans l'électrolyte (membrane et CL), R_{elec} , la résistance au flux d'électrons à travers les composants conducteurs d'électricité (électrodes, GDL et FFP) puis R_{con} , la résistance de contact entre les différents composants de la pile à combustible.

La somme des 3 résistances est notée R . La perte ohmique η_{ohm} est calculée en utilisant la loi d'Ohm :

$$\eta_{ohm} = Rj \quad (II.47)$$

En général, dans une PEMFC, le transport des électrons n'est pas limitant contrairement au transport des protons dans la membrane. Par conséquent, la résistance principale de la perte ohmique est la résistance protonique de la membrane. En outre, la conductivité protonique de la membrane dépend de son état d'hydratation, de sorte que la valeur de R dépend des conditions de fonctionnement.

II.4.3. Les pertes de concentration (transfert de matière) η_{conc} :

Lorsqu'à l'anode, il y'a une perte de potentiel due à l'incapacité du système à maintenir la concentration initiale des réactifs, nous avons 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 réactifs ou des produits dans ou hors de l'électrolyte, la diffusion des réactifs ou des produits du site de la réaction vers l'électrolyte ou l'inverse, la faible vitesse de transport des réactifs et des produits du/et vers le site de la réaction, est la contribution majeure à la polarisation de concentration.

Ces pertes sont données par la relation suivante [79] :

- Pour le compartiment anodique :

$$\eta_{conc}^a = \frac{RT}{nF} \ln [(C_{H_2}^s) / (C_{H_2})] \quad (II.48)$$

- Pour le compartiment cathodique :

$$\eta_{\text{conc}}^c = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{C_{O_2}^s}{C_{O_2}} \right] \quad (\text{II.49})$$

- η_{conc}^a et η_{conc}^c représentent respectivement les pertes de concentration à l'anode et à la cathode.

- C_{H_2} et C_{O_2} sont les concentrations de l'hydrogène et de l'oxygène.

- $C_{H_2}^s$ et $C_{O_2}^s$ sont les concentrations de l'hydrogène et de l'oxygène à la surface des électrodes.

La relation entre la densité de courant et la concentration peut être résolue en utilisant la première loi de FICK et la loi de FARADAY's :

- Pour le compartiment cathodique :

$$\eta_{\text{conc}}^c = \frac{RT}{nF} \ln \left[1 - \left(\frac{j}{j^c} \right) \right] \quad (\text{II.50})$$

- Pour le compartiment anodique :

$$\eta_{\text{conc}}^a = \frac{RT}{nF} \ln \left[1 - \left(\frac{j}{j^a} \right) \right] \quad (\text{II.51})$$

- j^a et j^c sont les densités de courant limite, elles n'opèrent que quand la concentration des réactifs est nulle à la surface des électrodes.

II.5. Potentiel réel de la pile :

II.5.1. Potentiel réel de l'anode

Les expressions du potentiel de l'anode sont données par l'équation :

$$V_{\text{réel}}^a = E_{th} + |\eta_{\text{act}, a} + \eta_{\text{conc}, a}| = \frac{RT}{F} \left(\frac{j}{j_{0,a}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{C_{H_2}^s}{C_{H_2}} \right] \quad (\text{II.52})$$

Le potentiel standard pour l'anode (j_0^a) est par définition nul.

II.5.2. Potentiel réel de la cathode

Les expressions du potentiel de la cathode sont données par l'équation :

$$V_{\text{réel}}^c = E_{th} - |\eta_{act, c} + \eta_{conc, c}| = \frac{RT}{(1-\alpha)F} \left(\frac{j}{j_{0,c}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(C_{O_2}^s)}{(C_{O_2})} \right] \quad (\text{II.53})$$

II.5.3. Potentiel réel global

Le potentiel d'une pile électrochimique est défini, comme étant, la différence entre le potentiel de la cathode et de l'anode. En utilisant l'équation (II.52) et (II.53) et les pertes ohmiques de l'équation (II.47) [79] :

$$V_{\text{pile}} = E_{th} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} = E_{c_{th}} - \frac{RT}{F} \left[\frac{\ln\left(\frac{j}{j_{0,c}}\right)}{(1-\alpha)} + \left(\frac{j}{j_{0,a}}\right) \right] + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(C_{O_2}^s \cdot C_{H_2})}{(C_{O_2} \cdot C_{H_2}^s)} \right] - jR \quad (\text{II.54})$$

En utilisant l'équation (II.45) et (II.46) pour exprimer l'équation qu'en fonction des densités de courant :

$$V_{\text{pile}} = E_{c_{th}} - \frac{RT}{F} \left[\frac{\ln\left(\frac{j}{j_{0,c}}\right)}{(1-\alpha)} + \left(\frac{j}{j_{0,a}}\right) \right] + \frac{RT}{nF} \ln \left(\left(1 - \left(\frac{j}{j_{a1}}\right)\right) \right) - jR \quad (\text{II.55})$$

La Figure ci-dessous représente une courbe de polarisation typique d'une PEMFC alimentée en H₂ et en air/O₂ avec les différentes surtensions mentionnées ci-dessus, comme le montre l'équation (II.54).

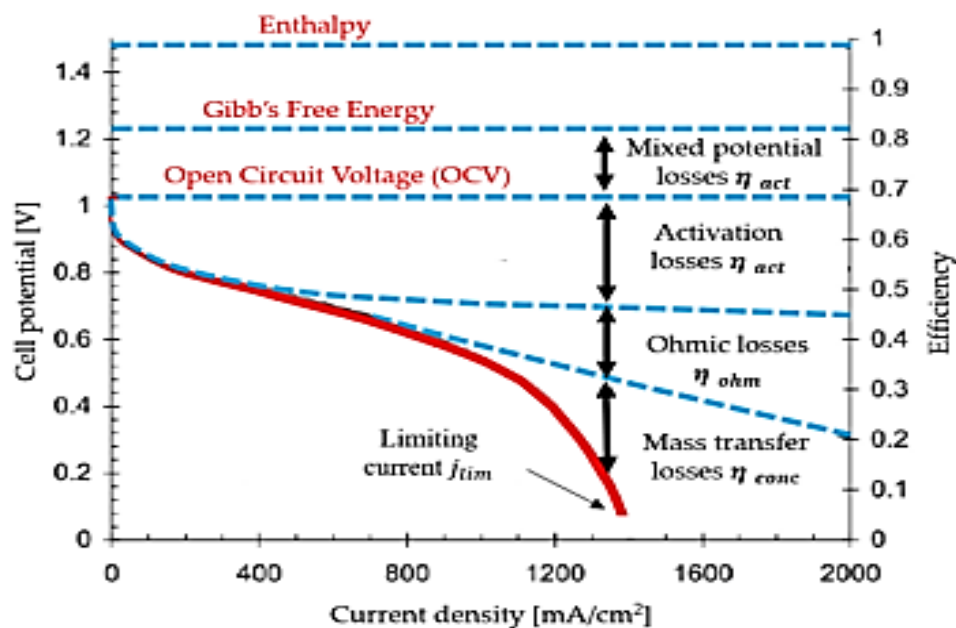


Figure 15 : courbe de polarisation typique d'une pile à combustible (variation de la tension en fonction de la densité de courant. Le rendement de la pile est indiqué sur l'axe de droite, avec les surtensions correspondantes [80])

II.6. Rendement de la pile à hydrogène PEM :

II.6.1. Rendement thermodynamique réversible :

Dans un premier temps, 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 :

$$\eta_{\text{thermo}}(T) = \frac{\Delta G_0(T)}{\Delta H_0(T)} \quad (\text{II.56})$$

ΔG_0 : variation d'enthalpie libre standard et égale à $-237, 2\text{kJ/mol}$

ΔH_0 : variation d'enthalpie standard et égale à -285.8kJ/mol

La réaction de formation de l'eau, lorsque celle-ci est produite à l'état liquide à 25°C et à une pression de 1 bar, libère une variation d'enthalpie libre standard $\Delta G_0 = -237, 2\text{kJ/mol}$, et une variation d'enthalpie de $\Delta H_0 = -285.8\text{kJ/mol}$ pour un pouvoir calorifique supérieur (PCS). On trouve alors un rendement thermodynamique $\eta_{\text{thermo}} = 83\%$. Dans le cas du pouvoir calorifique inférieur (PCI), le rendement sera de $\eta_{\text{thermo}} = 98\%$.

II.6.2. Rendement de matière :

Dans la notion de rendement global, intervient également le problème de la consommation des gaz. En effet, en pratique tout le gaz fourni n'est pas consommé par la pile, et on définit un coefficient d'utilisation des gaz que l'on estime typiquement à 0,95 :

$$\eta_{\text{matière}} = 95\% \quad (\text{II.57})$$

II.6.3. Rendement voltaïque :

Comme nous avons pu le voir dans la dernière expression de la variation d'enthalpie libre, la pression et la température viennent modifier cette variation d'enthalpie libre. De plus, les pertes irréversibles de la réaction dépendantes de la pression et de la température dans le cas général vont jouer un rôle considérable. Il est alors commode de comparer le potentiel réel de la cellule avec le potentiel maximal théoriquement atteignable de $E_0 = 1,23\text{V}$. On introduit alors un rendement voltaïque :

$$\eta_{\text{voltaïque}} = \frac{V_{\text{cellule}}}{E_0} \quad (\text{II.58})$$

II.6.4. Rendement faradique :

Ce rendement permet de rendre compte du fait que le nombre d'électrons obtenus par moles de combustible ou de comburant consommées n'est pas toujours égal aux valeurs théoriques. Par exemple, il peut s'agir de quelques fuites de H_2 à travers la membrane qui ne participera pas à la réaction électrochimique. Ce rendement est souvent considéré égal à 1 [81].

$$\eta_{\text{farad}} = \frac{I}{I_{\text{théorique}}} \quad (\text{II.59})$$

Où I est le courant traversant la cellule et $I_{\text{théorique}}$ le courant théorique que l'on devrait obtenir si tous les réactifs introduits subissaient une réaction complète. Le courant théorique est obtenu par l'expression suivante :

$$I_{\text{théorique}} = \frac{2FV}{N.V_m} \quad (\text{II.60})$$

Avec

F : la constante de Faraday = 96 485,3415 s A/mol

V_m : volume molaire de l'hydrogène (l/mol)

V : débit d'hydrogène (l/s)

N : nombre de cellules (égal à 4 dans le montage étudié)

Le rendement faradique tient compte :

-d'un éventuel courant de fuite à travers la membrane (d'ordre de quelques mA/cm²), traversée par des électrons qui vont réagir avec l'oxygène sans fournir de travail électrique ;

-de la diffusion d'hydrogène et/ou d'oxygène à travers cette membrane. Dans ce cas, ce sont les espèces chimiques qui réagissent sur l'électrode opposée sans fournir de travail électrique.

II.6.5. Rendement global :

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

$$\eta_{\text{global}} = \eta_{\text{thermo}} \times \eta_{\text{matière}} \times \eta_{\text{voltaïque}} \times \eta_{\text{farad}} \quad (\text{II.61})$$

En pratique, la tension typique d'utilisation d'une cellule de PEM se situe autour de 0.7V. On peut calculer un rendement approximatif : $\eta_{\text{global}} = 43\%$.

Remarque : Pour un système PAC, il est nécessaire de prendre en compte dans le rendement global la consommation énergétique des auxiliaires d'alimentation (compresseur, système de refroidissement...).

Il est important de noter que ce rendement est calculé en partant de l'énergie contenue dans les gaz et en ne valorisant que l'énergie électrique. Nous percevons dès lors l'intérêt de la cogénération valorisant électricité et chaleur.

II.7. Gestion de l'eau dans la pile à hydrogène PEM :

La gestion de l'eau dans les PEMFC constitue l'ensemble des phénomènes impliquant la molécule d'eau, en particulier la génération, le transport et la distribution de l'eau.

L'eau est un élément omniprésent dans la PEMFC, provenant à la fois de la réaction électrochimique et de l'humidification des gaz en entrée de cellule. Elle représente l'élément de couplage entre l'ensemble des phénomènes physiques et électrochimiques (transport de gaz et d'eau liquide dans les milieux poreux, transfert thermique, échange électronique, réactions électrochimiques, transport de charge ionique et électronique) rentrant en jeu dans le

fonctionnement et la dégradation de la pile et qui sont à la fois mal compris et objet de controverses quant à leur description.

Le transport de l'eau est la combinaison de deux mouvements essentiels [82, 83] : un diffusif créé par les gradients de concentration en eau dans la membrane, l'autre électroosmotique engendré par des amas de molécules d'eau emportées par des protons (H_2O) nH^+ quand ils traversent la membrane de l'anode vers la cathode mais aussi la perméabilité liée à une différence de pression.

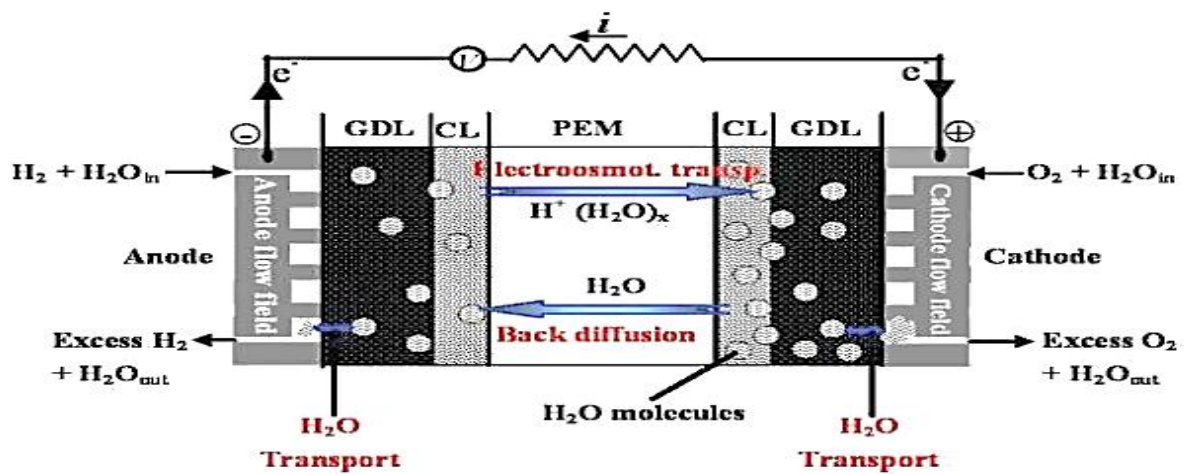


Figure 16 : transport d'eau dans la membrane PEMFC [84]

- L'électro-osmose est le phénomène qui se traduit 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 ce, en particulier, tendance à dessécher la membrane côté anode. On peut caractériser ce phénomène d'électro-osmose en déterminant le coefficient d'électro-osmose, $K_{\text{électro}}$, qui est défini comme étant le nombre moyen de molécules d'eau véhiculé ou entrainé par proton migrant au travers de la membrane :

$$K_{\text{électro}} = J_{\text{électro}} / J_{H^+} \quad (\text{II.62})$$

$J_{\text{électro}}$: flux d'électro-osmose en mol/cm²/s ;

J_{H^+} : flux de proton en mol/cm²/s ;

Pour une membrane du type Nafion, il est proportionnel à la teneur en eau (λ) [85] :

$$K_{\text{électro}} = \frac{22}{2.5} \lambda \quad (\text{II.63})$$

Cette teneur locale en eau se définit comme étant le rapport entre le nombre de moles d'eau et le nombre de moles des sites sulfoniques (SO_3^-) disponibles dans le polymère, on peut l'exprimer comme :

$$\lambda = n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{SO}_3^-} \quad (\text{II.64})$$

Elle peut également être définie en fonction de la masse équivalente M_{eq} , la masse volumique de la membrane sèche ρ_m et la concentration en eau dans la membrane $C_{\text{H}_2\text{O}}$ comme suit :

$$\lambda = \frac{M_{\text{eq}}}{\rho_m} C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{II.65})$$

En pratique, la valeur de λ varie entre 2 et 22 environ permet de qualifier l'état d'hydratation de la membrane. Ainsi la membrane est [86] :

- déshydratée pour $\lambda = 0$
- saturée d'eau pour $\lambda < 14$
- sur hydratée pour $\lambda \geq 14$
- en état d'ébullition pour $\lambda = 22$

Le transport dû au gradient de concentration de molécules d'eau est plus important côté cathode lieu de la production d'eau. Ce phénomène entraîne les molécules de la cathode vers l'anode [87].

Une humidité trop importante impose un noyage fréquent de la pile du côté cathode pour empêcher les réactifs d'atteindre le catalyseur pouvant créer ainsi un appauvrissement en réactif et une diminution de la tension de la cellule [88].

Une humidité trop faible de la membrane a pour effet l'assèchement de la membrane. Elle a lieu la plupart du temps côté anode puisque l'eau est créée du côté cathodique. La dégradation des propriétés isolantes au gaz de la membrane entraîne la perforation de la membrane (pinhole) qui va créer des points chauds locaux accélérant le processus de dégradation de la membrane [89].

Pour donc limiter ces dégâts liés à l'hydratation, il est impératif de maintenir l'équilibre d'eau à l'intérieur de la pile d'où la nécessité d'humidifier le côté anodique que le côté de la cathode en raison de la dimension de la pile [90].

II.8. Polarisations caractéristiques des PEMFC :

- Des résultats d'études expérimentales du laboratoire permettent de développer l'expression simple proposée par J.C. Amphlett et al pour toute la polarisation d'activation [58] :

$$\eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C^*_{O_2}) + \xi_4 T \ln(I_{PAC}) \quad (II.66)$$

I_{PAC} : courant de fonctionnement de la pile

ξ_1, ξ_2, ξ_3 et ξ_4 : coefficients paramétriques appropriés à chaque modèle physique de pile à hydrogène PEMFC [55, 58, 61, 91] tels que :

$$\xi_1 = -0.947 ; \xi_2 = 0,00286 + 0,0002 \ln A + 4,3 \cdot 10^{-5} \ln C^*_{H_2} ; \xi_3 = 7,6 \cdot 10^{-5} ; \xi_4 = -1,93 \cdot 10^{-4}$$

$C^*_{O_2}$: 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 [56, 91] :

$$C^*_{O_2} = (P^*_{O_2}) / (5,08 \times 10^6 e^{-(498/T)}) \quad (II.67)$$

$C^*_{H_2}$: concentration de l'hydrogène (mol/cm^3) sur la surface catalytique de l'anode, s'exprimant par [91] :

$$C^*_{H_2} = (P^*_{H_2}) / (1,09 \times 10^6 e^{(77/T)}) \quad (II.68)$$

- La polarisation ohmique traduit comme un phénomène établi par une décroissance de la tension de la pile presque linéaire avec augmentation du courant se trouve être proportionnelle au courant, liée aux résistances électroniques dans les plaques bipolaires, électrodes et connexions en série de l'assemblage et liée aussi aux résistances ioniques internes, diminuant la tension entre électrodes. Cette chute de tension se détermine principalement par la résistivité de la membrane polymère solide au transfert de protons, qui est supérieure à toutes les autres. En effet, 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 [92, 93].

La loi d'Ohm permet de l'exprimer ainsi :

$$\eta_{ohm} = I_{PAC} \cdot (R_M + R_C) \quad (II.69)$$

R_C : résistance équivalente de contact à la conduction des électrons

R_M : résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons

On peut d'ailleurs la calculer par la relation suivante :

$$R_M = \frac{rm \cdot l}{A} \quad (II.70)$$

l : épaisseur de la membrane (μm)

rm : résistance spécifique de la membrane ($\Omega\cdot\text{cm}$) exprimée par [58, 61] :

$$rm = \frac{181.6[1+0.03\left(\frac{Ipac}{A}\right)+0.062\left(\frac{T}{303}\right)^2.\left(\left(\frac{Ipac}{A}\right)\right)^{2.5}]}{\left[\lambda-0.634-3\left(\frac{Ipac}{A}\right)\right].\exp\left[4.18\left(\frac{T-303}{T}\right)\right]} \quad (II.71)$$

Avec $\frac{181.6}{\lambda-0.634}$ correspond à la résistance spécifique de la membrane ($\Omega\cdot\text{cm}$) à $I_{PAC} = 0$ 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 .

λ : la teneur en eau dans la membrane, admettant une valeur minimale et maximale respectivement de 0 et de 22 [94, 95].

A : la surface active de la pile (cm^2)

L'expression de la polarisation ohmique devient donc par substitution :

$$\eta_{ohm} = \frac{Ipac}{A} \left[\frac{181.6[1+0.03\left(\frac{Ipac}{A}\right)+0.062\left(\frac{T}{303}\right)^2.\left(\left(\frac{Ipac}{A}\right)\right)^{2.5}]}{\left[\lambda-0.634-3\left(\frac{Ipac}{A}\right)\right].\exp\left[4.18\left(\frac{T-303}{T}\right)\right]} \cdot 1 + A \cdot R_C \right] \quad (II.72)$$

- Les pertes de concentration que l'on observe à travers une décroissance proportionnelle à la densité de courant, sont données par la relation suivante [62, 91, 96] :

$$\eta_{conc} = -B\left(1 - \frac{j}{j_{max}}\right) \quad (II.73)$$

B : constante empirique qui dépend du type de pile et de son état de fonctionnement [97]

j : densité de courant du fonctionnement permanente (A/cm^2)

j_{max} : densité de courant maximale (A/cm^2)

- Un potentiel total réel peut ainsi être déduit à partir de l'équation des différentes polarisations précédemment obtenues (II.66) (II.72) (II.73) et l'équation de Nernst (II.10) en rapport avec l'équation (II.8) :

$$V_{PAC_réel} = 0,282 - 0,85 \cdot T^{-3} \cdot (T-298,15) + 4,31 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot [\ln(3/4 \cdot P_{anode}) + (1/2) \ln(1/2 P_{cath})] + [0,00286 + 0,0002 \ln A + 4,3 \cdot 10^{-5} \ln((3/4 \cdot P_{anode}) /$$

$$\begin{aligned}
 & (1,09 \times 10^6 e^{(77/T)})]T + 7,6 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln \left(\frac{1/2 P_{\text{cath}}}{5,08 \times 10^6 e^{-(498/T)}} \right) - \\
 & 1,93 \cdot 10^{-4} T \ln \left(I_{\text{PAC}} \right) - \frac{I_{\text{pac}}}{A} \\
 & \left[\frac{181,6 \left[1 + 0,03 \left(\frac{I_{\text{pac}}}{A} \right) + 0,062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 \cdot \left(\frac{I_{\text{pac}}}{A} \right)^{2,5} \right]}{\left[\lambda - 0,634 - 3 \left(\frac{I_{\text{pac}}}{A} \right) \right] \cdot \exp \left[4,18 \left(\frac{T - 303}{T} \right) \right]} \cdot I + A \cdot R_C \right] + B \left(1 - \frac{J}{J_{\text{max}}} \right)
 \end{aligned}
 \tag{II.74}$$

Cette équation globale représente le comportement électrochimique statique de la pile à combustible. Un circuit électrique équivalent peut être utilisé pour la modélisation du comportement dynamique de la pile [91, 98], il est représenté dans la figure ci-dessous.

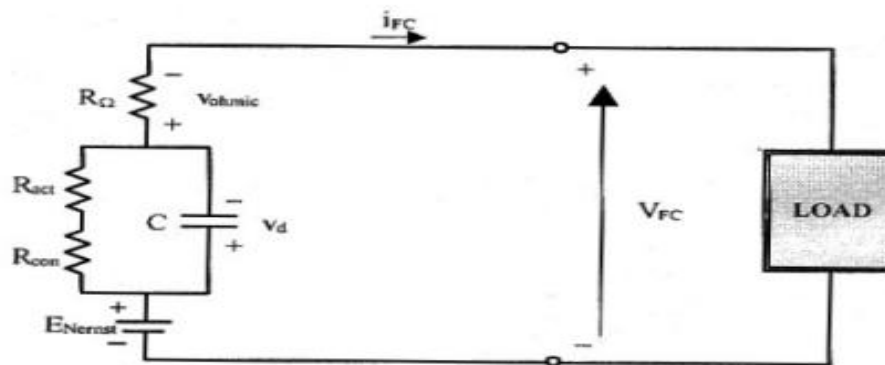


Figure 17 : schéma équivalent du régime dynamique d'une pile [91] (M.G. Simoes, 2004)

Dans ce circuit électrique équivalent, l'écart des tensions d'activation et de concentration (représenté par les résistances R_{act} et R_{conc} , respectivement) est causé par l'effet de la double couche de charge. Sachant que ce phénomène apparaît quand il y a une accumulation de charges entre deux matériaux différents qui sont en contact direct, alors, la couche de charge dans l'interface électrode/électrolyte se comporte comme un condensateur.

II.9. Simulation du modèle sur Matlab :

Pour cette étape, nous ferons recours au modèle de la PEMFC sur Simulink qu'on représentera par la figure ci-dessous avec ses paramètres d'entrée :

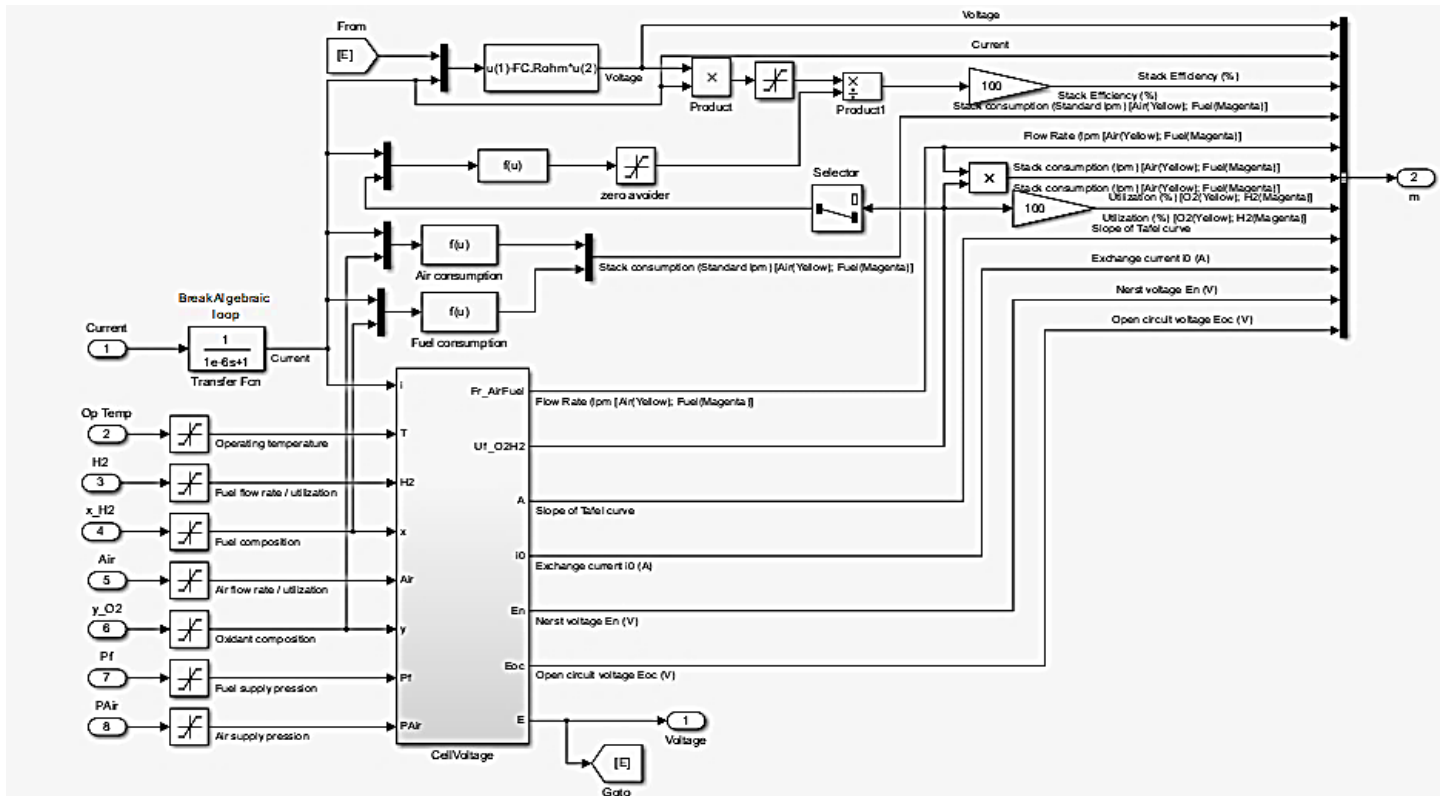


Figure 18 : modèle de pile sur Simulink [99]

Fuel Cell parameters

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 19 : valeur des paramètres d'entrée pour la simulation

II.9.1. Méthode de modélisation sur Simulink :

Une méthodologie de mise en page sur Simulink facilite la modélisation de la PEMFC. Elle permet la compréhension du déroulement et les l'identification des entrées et des sorties du système de la pile. L'organigramme ci-dessous présente les étapes à suivre.

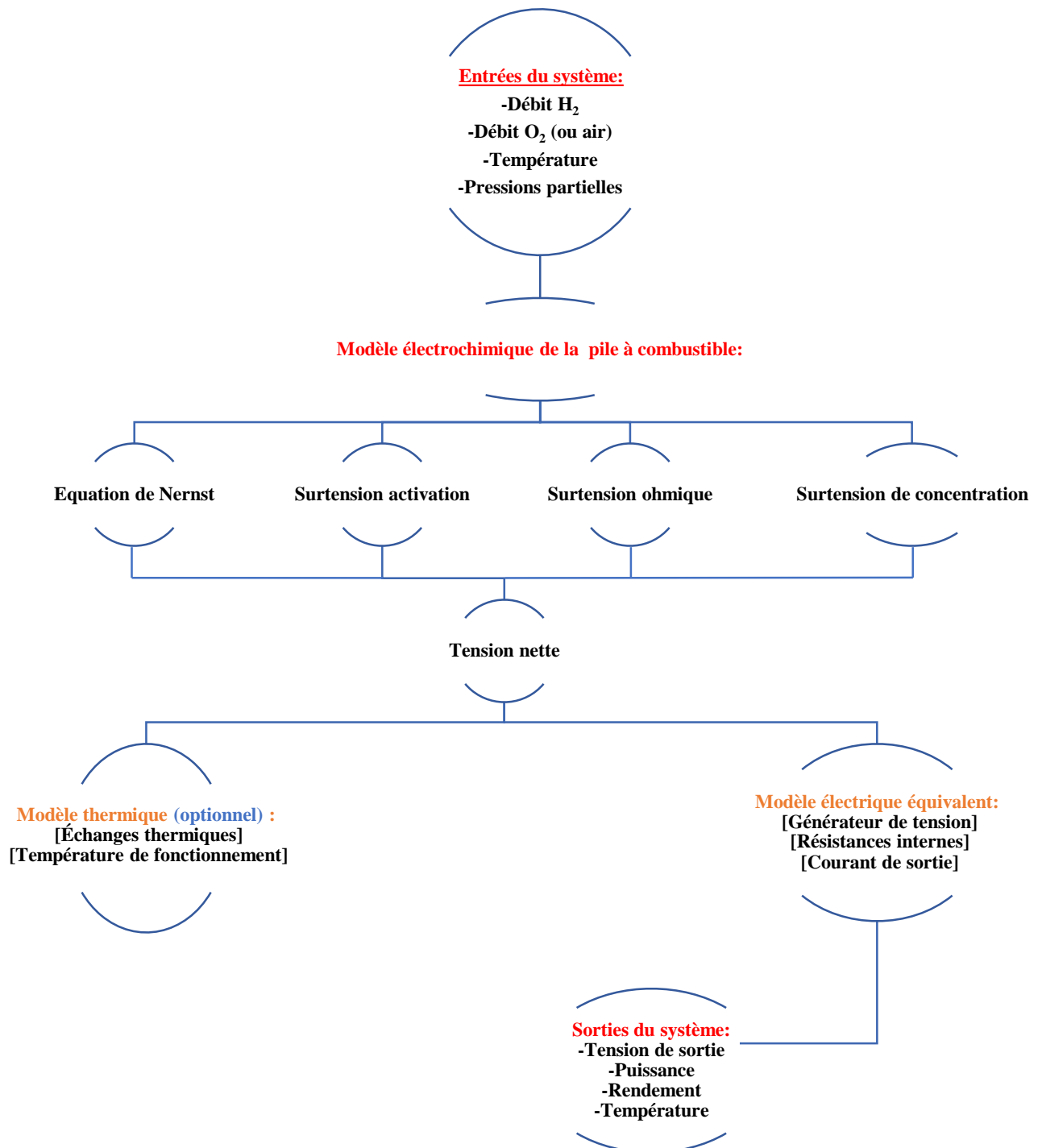


Figure 20 : organigramme de modélisation de la pile sur Simulink

II.9.2. Interprétation de résultats obtenus :

II.9.2.1. Courbe de tension (V-j) :

On se rend compte que la tension réelle décroît au profit de la densité de courant, cette chute progressive s'explique par les surtensions ou polarisations jadis énoncées à savoir les surtensions d'activation pour les faibles densités de courant, ohmique pour les densités de courant moyennes et de concentration pour les fortes densités de courant.

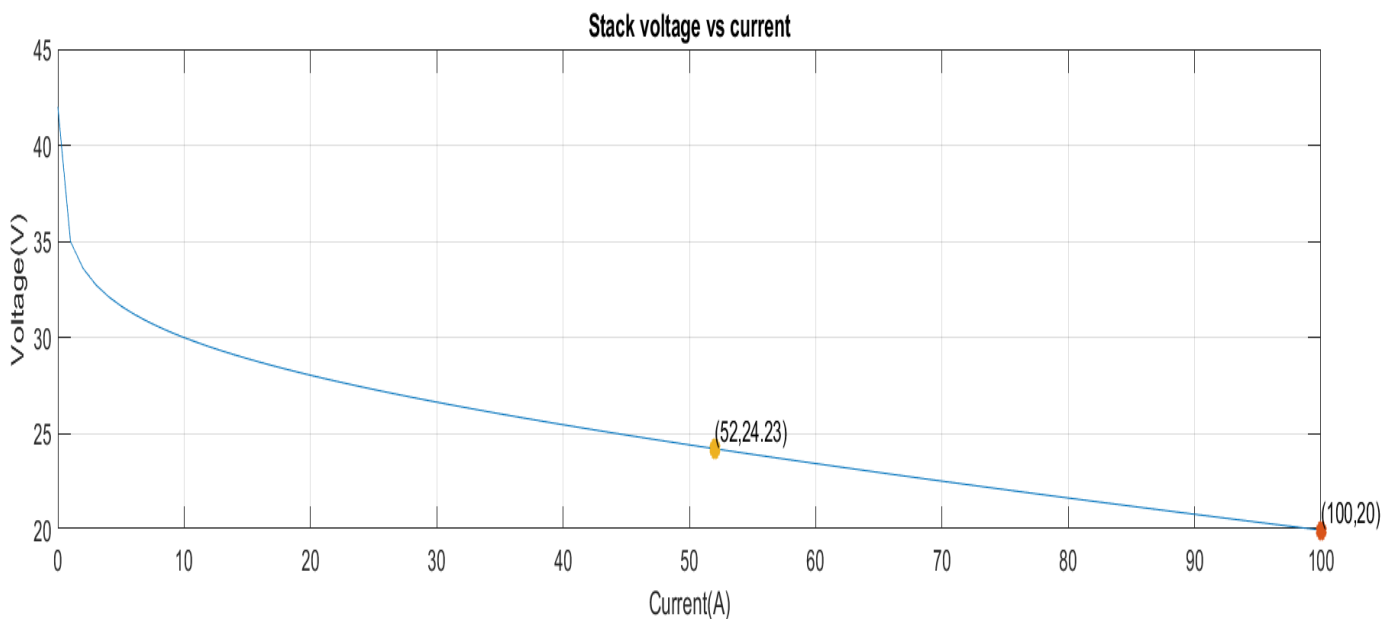


Figure 21 : courbe V-j de la PEMFC

L'allure de la courbe cependant démontre une non-linéarité de sa caractéristique au fur et à mesure de la densité de courant.

II.9.2.2. Courbe de puissance (P-j) :

La courbe de puissance est croissante en fonction de la densité de courant, l'allure de la croissance est à peu près linéaire.

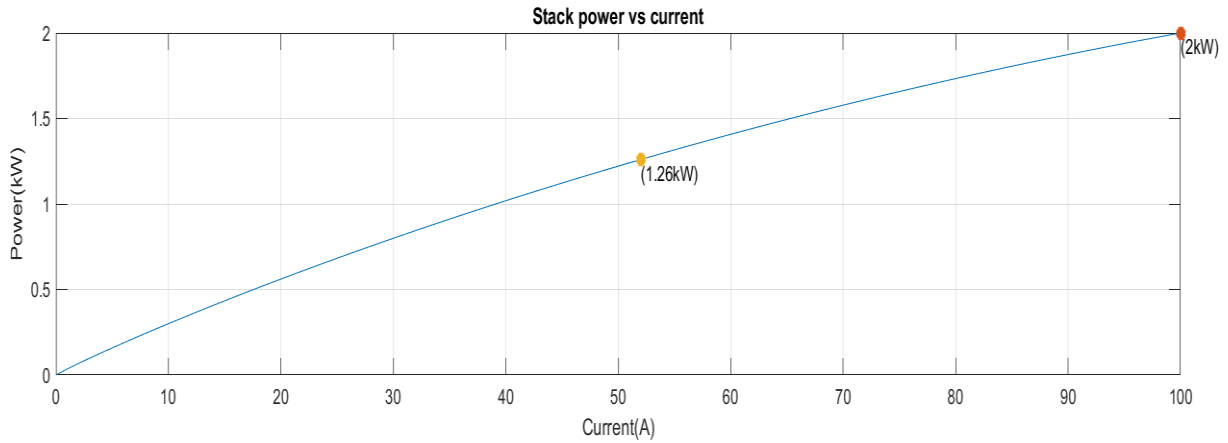


Figure 22 : courbe de puissance de la pile

Cette courbe nous indique le point de fonctionnement maximal utile pour améliorer les performances de la pile.

II.10. Conclusion :

A l'issue de ce chapitre consacré à la modélisation et la simulation de la PEMFC, nous avons établi le modèle électrochimique de la pile à travers les équations caractéristiques, mis en évidence les phénomènes de polarisations responsables de la chute de la tension réelle, les phénomènes de transport et de distribution de l'eau dans la membrane pouvant influencer sur la durabilité de la pile et en dernier lieu les résultats de simulations caractéristiques nécessaire pour optimiser les performances du système de la pile.

CHAPITRE 3

**EXPERIMENTATION DU BANC
D'ESSAI SUR LA PEMFC :
MATERIELS, METHODES,
SIMULATIONS ET INTERPRETATION**

III. CHAPITRE 3

EXPERIMENTATION DE LA PILE A HYDROGENE PEM

III.1. Introduction :

Comme nous l'avons souligné précédemment, notre objectif consiste en la mise au point d'un banc d'essais pour la production de l'énergie via la PAC. Par ailleurs, le développement d'un tel système nécessite de prendre en compte certains points :

- Le type de la pile à combustible : PEMFC
- Source d'hydrogène : bouteille H₂,
- Électrolyseur : type PEM
- La charge

Dans ce chapitre, nous présenterons le banc développé, son principe de fonctionnement, l'influence des différents paramètres (température, pression, humidité et la charge) sur les caractéristiques électriques en qualité de performance (tension, courant, puissance et rendement) de ladite pile.

III.2. Présentation du système :

Le banc d'essai à pile à combustible est une maquette qui peut être utilisée pour des applications expérimentales et aussi comme outil pédagogique de TP. Il permet aux étudiants entre autres de :

- Etudier le fonctionnement de la pile à combustible.
- Étudier les caractéristiques électriques de la PAC (tension, courant, puissance).
- Étudier l'influence de la charge sur la performance de la PAC.

Il est constitué :

- Pile : PEM Heliocentris FC50 de 500w
- Électrolyseur : de type PEM
- Panneau photovoltaïque : de puissance maximale 175w // Bouteille de gaz

- Régulateur : de puissance maximale 2160w
- Batterie : à capacité de 160Ah pour un rendement 80%

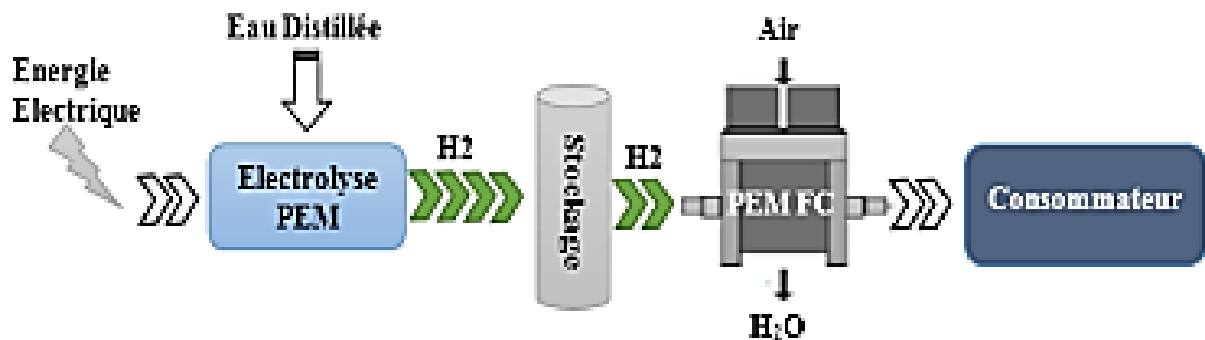


Figure 23 : synoptique du banc d'essai

III.3. Matériels utilisés :

Pour cette étude de conception les matériels cités ci-dessous assurent l'alimentation, la commande, la sécurité et l'analyse des performances de la pile.

III.3.1. Pile : **TYPE PEM Heliocentris FC50 / BSC 500 W**

- Puissance nominale : 500W
- Puissance maximale : 600W
- Tension nominale : 20V
- Courant de fonctionnement : 25A
- Courant maximale : 30A
- Nombre de cellules : 32
- Pression de H₂ : 1atm
- Pression de O₂ : 0,2095atm
- La surface active : 64 cm²
- Température du fonctionnement : 60° C

III.3.2. Electrolyseur : **Type PEM**

- Tension nominale : 48V
- Courant de fonctionnement : 40A
- Puissance nominale : 1920W
- Puissance maximale : 2000W
- Nombre de cellules : 26

- Pression du fonctionnement : 15bars
- Température du fonctionnement : 70°C
- Taux de production de H₂ : 0.45m³/h
- Dimensions : 150 mmx125mmx250mm
- Tension d'une cellule : 1,84V

III.3.3. Générateur d'Hydrogène HG30

L'électrolyseur PEM permet la génération pratique d'hydrogène au besoin. Il est utilisé à la place d'une bouteille de gaz comprimé pour remplir les récipients à hydrure métallique. Le système dispose d'une sécurité intégrée avec arrêt automatique en cas de fuite. Il est muni d'un kit de connexion d'hydrogène réducteur de pression pour bouteilles de gaz comprimé standard de 200 bars avec tube de connexion et adaptateur en deux variantes pour l'alimentation directe de la pile à combustible ou le remplissage du récipient à hydrure méta.

III.3.4. Module de Stockage H₂ :

Le récipient à hydrure métallique en tant que module simulateur de pile à combustible avec un réducteur de pression à double stockage fournit une alimentation en hydrogène pratique à la pile à combustible pour une journée de travaux pratiques entière sans bouteilles de gaz comprimé ni générateur d'hydrogène.

III.3.5. Générateur hydrogène solaire :

Un système photovoltaïque hors réseau de 175wc peut bien aussi être combiné à un électrolyseur PEM. Il produit de l'hydrogène à partir de l'énergie du soleil.

III.3.5.1. Caractéristiques principales :

- Puissance maximale pour charges AC : jusqu'à 175 W
- Electrolyseur et système PV pouvant être utilisés séparément, système modulaire
- Raccordement par raccords rapide pour une installation et montage faciles

III.3.5.2. Fonctionnement :

La conversion solaire se fait à travers le support d'un semi-conducteur qui facilite l'absorption des photons. Ces électrodes (photo-actives) qui sont immergées dans un électrolyte aqueux sont appelées cellules photo électrochimiques (PEC). Sous leur forme la plus simple, elles peuvent être décrites comme des dispositifs photovoltaïques/électrolytiques intégrés ou monolithiques. Bien qu'intrinsèquement simples, les aspects scientifiques et de développement des matériaux de cellules PEC pour la production d'hydrogène sont encore au stade préliminaire de la recherche fondamentale.

Quatre étapes principales sont mises en jeu dans le processus photoélectrochimique de la dissociation de l'eau [100] :

- La première étape consiste en la génération d'une charge électronique à la surface de la photoanode soumise au rayonnement solaire, produisant des paires électron-trou.
- La deuxième étape est l'oxydation de l'eau à la photoanode par les trous produisant des molécules d'oxygène (O_2).
- La troisième étape est celle du transport des ions hydrogène (H^+) et des électrons de la photoanode à la cathode, respectivement via l'électrolyte et la connexion électrique (la cathode pouvant être une photocathode induite par la lumière).
- La quatrième étape représente l'étape de réduction des ions H^+ à la cathode sous forme de molécules d'hydrogène (H_2) à l'aide des électrons.

L'hydrogène produit peut ensuite être stocké dans un ou deux des hydrures métallique.

Le courant continu généré par le module PV solaire charge une batterie du système au moyen d'un régulateur de charge. L'électronique de puissance comprend un convertisseur DC pour une sortie 12 V et un onduleur 230 V AC. Le système de contrôle assure le bon fonctionnement du générateur d'hydrogène. Il ne démarre pas tant que la batterie n'a pas atteint une charge minimale. Cela assure un fonctionnement ininterrompu du système en cas d'ensoleillement irrégulier.

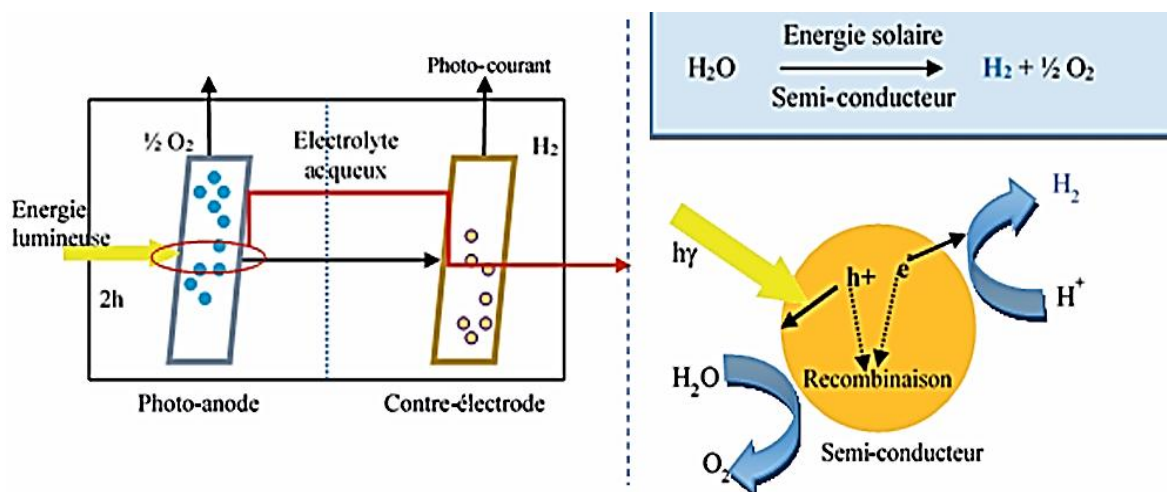


Figure 24 : processus photo-électrolyse

III.3.6. Panneau solaire photovoltaïque :

- Puissance maximale pour charges AC : jusqu'à 175 W
- Electrolyseur et système PV pouvant être utilisés séparément, système modulaire

- Raccordement par raccords rapide pour une installation et montage faciles
- Tension de la Puissance maximale (V_{pm}) : 35.4V
- Courant du Puissance maximale (I_{pm}) : 4.95A
- Voltage du Circuit ouvert (V_{OC}) : 44.4V
- Courant du court-circuit (I_{SC}) : 5.4A
- Dimensions : 1640mm x 994mm x 46mm

III.3.7. Régulateur :

- Courant max du générateur : 45A
- Puissance max du générateur : 2160W
- Courant max de l'utilisation : 60A
- Puissance max d'utilisation : 2880W

III.3.8. Batterie :

- Capacité en C10 : 160Ah
- Rendement (η_b) : 80 %
- Seuil de surcharge : 6,3V
- Seuil de décharge excessive : 5,7V
- Profondeur de décharge max (PD) : 60 %

III.3.9. Système d'acquisition assisté par ordinateur :

Il s'occupe du traitement informatisé des valeurs de sortie de flux d'hydrogène, de température, de courant-tension ainsi que du ventilateur.

III.4. Principe de fonctionnement du banc d'essai :

Le banc de test possède deux lignes distinctes : une ligne sèche et une ligne humide. La ligne sèche simule l'entrée de la cathode, en sortie de compresseur (humidité relative à 0%). Elle est émulée par un réchauffeur et une vanne de régulation de pression. La ligne humide correspond à la réinjection de l'eau produite par le fonctionnement de la pile en sortie de cathode [101]. Le choix pour une ligne entre les deux types de gaz se fait par l'intermédiaire d'une vanne trois voies en façade du pilote. L'admission et la régulation en débit s'effectuent au moyen de deux

débitmètres massiques. Un des débitmètres envoie le gaz dans un bulleur thermostaté (de la température ambiante jusqu'à 80°C). Le gaz en sortie du bulleur est donc saturé en vapeur d'eau. L'autre débitmètre fournit un gaz de même nature mais parfaitement sec. Ces deux flux gazeux sont ensuite mélangés. Le rapport des débits de gaz sec et humide permet de contrôler le taux d'humidité du mélange [102-104]. Le bulleur est thermostaté par l'intermédiaire d'un cordon chauffant piloté par un régulateur Chauvin-Arnoux. Un serpentín entourant le bulleur, dans lequel circule de l'eau du réseau à température ambiante sert de source froide [103, 105] pour atteindre une bonne stabilité en température. Après le té de mélange, les caractéristiques Humidité relative (%), Température (°C) et Pression (mbar) sont mesurées et enregistrées. Les capteurs d'humidité relative (sonde Rotronic) et de pression (capteur numérique Keller) sont positionnés dans une mini enceinte régulée par un régulateur de température PID statop 24-60. Les gaz sont envoyés à la pile et ensuite récupérés par l'intermédiaire de tube semi-souple en téflon calorifugé dont la température est régulée par des cordons chauffants pilotés par des statop 24-60. La température de la pile est régulée par un cordon chauffant piloté toujours par un statop 24-60. Les caractéristiques des gaz en sortie de process (Humidité relative, Température et Pression) sont mesurées et enregistrées par un système identique à celui disposé en amont du process. En sortie du pilote de gestion des gaz et sur chaque ligne sont positionnés un condenseur à double enveloppe refroidi par de l'eau du réseau à température ambiante ainsi qu'un déverseur manuel permettant de réguler la pression. L'enceinte du pilote de gestion des gaz est aussi régulée en température pour éviter l'apparition de point froid.

Chaque ligne possède donc et dans l'ordre :

- deux débitmètres massiques Brooks positionnés à l'extérieur du pilote ;
- un bulleur avec sa gestion de température ;
- deux dispositifs de mesure d'humidité relative et de pression avec leurs gestions de température indépendantes ;
- une sortie (vers la pile) et une entrée (venant de la pile) sur lesquelles sont raccordées les lignes souples d'alimentation de la pile avec leurs gestions de température indépendantes ;
- un condenseur refroidi à l'eau du réseau et
- un déverseur.

De plus, un système de vanne et de clapet anti-retour offre la possibilité de créer un bypass permettant d'isoler la pile et de préparer les gaz de façon indépendante. À chaque température de fonctionnement de la pile, l'enceinte du pilote est chauffée à la même valeur. La température des capteurs et des tuyaux de gaz est supérieure de 5°C à celle de la pile [102, 105-106]. La

température des bulleurs doit être inférieure à celle de l'enceinte du pilote. Ces conditions de température ont pour but d'éviter toute condensation dans le pilote ce qui pourrait donner des valeurs inexacts du bilan de la matière.

Il est nécessaire de revoir l'influence des différents paramètres [105, 107-108], dont notamment : les paramètres électrochimiques, thermiques et mécaniques pour déterminer leurs influences sur les caractéristiques de performance de la pile.

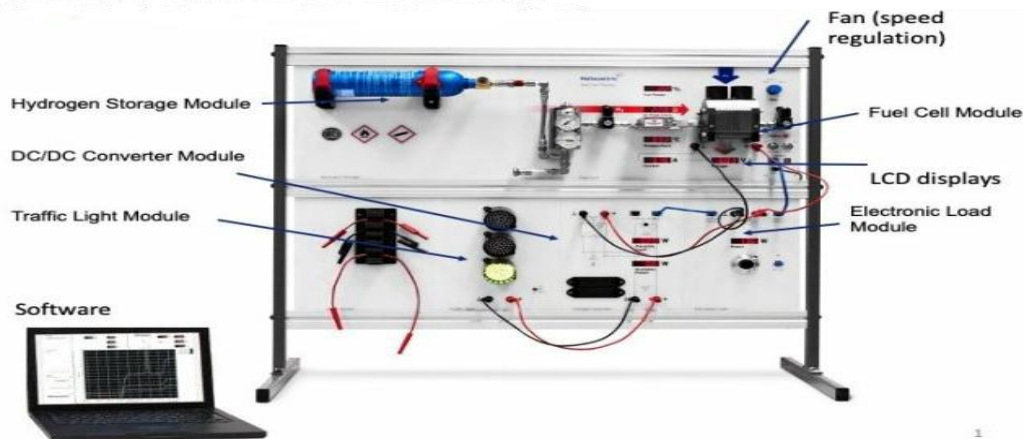


Figure 25 : banc d'essai pédagogique de la PAC

III.5. Etude des paramètres :

La performance de la pile à combustible repose sous plusieurs paramètres à caractères électrochimiques dont la température de fonctionnement, la pression d'hydrogène, le taux de conversion d'oxygène, l'humidité relative, la tension de la cellule, les surtensions (d'activation, ohmique, de concentration), la densité de courant et aussi l'efficacité globale.

Rappelons que la tension de la cellule énoncée dans la modélisation est théoriquement d'environ 1,23V à 25°C et pression standard et réellement inférieure à 1,23 V à cause des pertes électrochimiques (surtensions ou sur-efforts comme les pertes d'activation, ohmiques et de concentration), si bien qu'on l'a définie généralement entre : [0,6 et 0,9] (V).

La densité de courant (j) plus élevée a pour effet une chute de tension à cause des pertes internes, elle entre dans la plage de [0,2 et 1] (A/cm^2) pour notre cas de pile PEMFC.

Les surtensions quand a elles correspondent aux pertes de tension dues aux phénomènes physiques dans la pile dont celle d'activation η_{act} causée par la lenteur des réactions électrochimiques, en particulier à la cathode (réduction de O_2), ohmique (η_{ohm}) la résistance au

passage des ions H^+ dans la membrane et des électrons dans les conducteurs et celle de concentration (η_{conc}) par la diminution de tension due à la baisse de concentration des réactifs à la surface des électrodes.

Le taux de conversion d'hydrogène varie entre 75 – 90 % lorsque le taux d'utilisation de l'oxygène (dans l'air) à la cathode est généralement de 40 – 60 %.

L'humidité relative de la membrane dans la PEMFC est un paramètre critique pour assurer une bonne conductivité ionique. En effet, si la membrane est trop sèche, elle perd sa capacité à conduire les protons, à l'inverse, si elle est trop humide, un excès d'eau peut entraîner l'inondation des électrodes limitant l'accès des réactifs et réduisant l'efficacité globale du système.

La mesure de la résistance globale d'une pile à combustible, qui comprend les composantes de résistance série, de résistance de diffusion et de résistance de transfert de charge, permet d'identifier et de quantifier les différentes sources de pertes électrochimiques.

Tous ces paramètres sont à prendre en considération pour un rendement global optimal.

Notre étude se portera principalement sur l'effet du débit d'hydrogène et de la température de fonctionnement sur les performances de la pile à combustible.

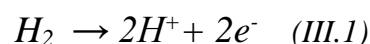
III.5.1. Débit d'hydrogène :

Si l'hydrogène est important pour la production de l'énergie électrique, son débit reste délicat voir un paramètre clé qui influe directement sur les performances d'une pile à combustible.

Le débit d'hydrogène (H_2) doit être suffisant pour maintenir la réaction électrochimique, cela permet d'éviter les pénuries locales (zones sous-alimentées), limiter les pertes de surtension de concentration et ainsi assurer une bonne régulation de la température (via le gaz).

Car un débit faible entraîne une baisse de tension (zones pauvres en H_2), une surtension de concentration accrue, un risque d'endommagement local ou encore une inhomogénéité dans l'empilement pendant qu'un débit trop élevé provoque le gaspillage de combustible, des pertes énergétiques (baisse de rendement), l'augmentation des coûts d'exploitation ainsi que le dessèchement de la membrane (débit sec) menaçant la durabilité de la pile.

Sa réaction à l'anode se traduit par :



La consommation molaire d'hydrogène \dot{n}_{H_2} (mol/s) pour un courant I est donnée par la loi de Faraday :

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{I}{2F} \quad (\text{III.2})$$

-F étant la constante de Faraday équivalant à 96485 (C/mol)

-Le facteur 2 venant de $H_2 \rightarrow 2e^-$

Le ratio d'hydrogène (λ_{H_2}) entre en jeux pour garantir une consommation stable, il s'exprime par :

$$\lambda_{H_2} = \frac{n_{H_2}^{prod}}{n_{H_2}^{cons}} \quad (\text{III.3})$$

Plus le ratio λ_{H_2} est élevé, plus l'hydrogène est en excès de production, ce qui permet une meilleure performance mais moins de rendement global. En général λ_{H_2} est compris entre 1,1 et 2.

III.5.2. Température de fonctionnement :

Le fonctionnement du cœur des piles à combustible de type PEMFC est très sensible à la température. Une température élevée permet d'accélérer la cinétique des réactions chimique et de faciliter l'évacuation de l'eau produite sous forme de vapeur. A l'opposé, une température basse favorise d'une bonne humidification de la membrane électrolyte. Il existe une température optimale de fonctionnement. On parle d'une température "optimale" parce qu'en pratique la pile à combustible est très compacte et faite de matériaux bons conducteurs de la chaleur. L'augmentation de la température, dans les électrodes et l'électrolyte de la pile, est due à la surtension d'activation (transfert de charge), à la surtension ohmique (résistance de polarisation), à la surtension de réaction (chaleur dégagée par la réaction chimique) et à la surtension de diffusion.

Les paramètres physiques qui dépendent de la température sont les suivants :

- La densité de courant d'échange $J_0(T)$ de la réaction de réduction de l'oxygène augmente rapidement avec la température à cause de l'accélération de la cinétique de réaction et faisant diminuer la surtension d'activation (η_{act}) qui lui est inversement proportionnel.

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{J}{J_0(T)} \right) \quad (\text{III.4})$$

$$J_0(T) = J_{0,ref} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0,ref}}\right)\right) \quad (\text{III.5})$$

$J_{0,ref}$: densité de courant d'échange à $T_{0,ref}$ [A/cm²]

$T_{0,ref}$: Température de référence [K]

E_a : Énergie d'activation [J/mol]

• La conductivité de la membrane augmente car une température élevée conduit aussi à une grande diffusion des protons d'hydrogène dans la membrane (Nafion), par la réduction de sa résistance. La résistance ohmique diminue du fait que la membrane protonique devient plus conductrice.

$$\sigma_m(T) \propto \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{III.6})$$

• Bien que l'équation de Nernst montre une diminution du potentiel de référence E_0 avec une température croissante, les résultats expérimentaux indiquent une augmentation, qui peut être expliquée avec une diffusivité plus élevée de l'hydrogène avec l'augmentation de la température.

$$E_{th} = 1,229 - 0,85 \times 10^{-3}(T - 298,15) \quad (\text{III.7})$$

• Concernant le coefficient de diffusion D qui quantifie la capacité d'un gaz à se propager dans un milieu donné (gaz ou poreux), une augmentation de la température mène à une augmentation de la diffusion des gaz. La loi d'Arrhenius modifiée ou la relation de Chapman-Enskog permet de l'exprimer :

$$D(T) = D_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n_{exp}} \quad (\text{III.8})$$

- D_0 : coefficient de diffusion à la température de référence T_0 (souvent 273,15 ou 298,15 K)
- $n_{exp} \approx 1,5$ (pour les gaz (empiriquement)) : exposant empirique souvent obtenu par ajustement expérimental
- Pour les milieux liquides ou polymères (comme exemple Nafion), $n \approx 2-3$

Il est à noter qu'une valeur plus élevée de $D(T)$ signifie une amélioration de l'alimentation en réactifs et donc moins de perte de concentration dans la pile. Par contre une température excessive peut entraîner différents types de pertes notamment : un dessèchement de la membrane ou l'humidité pouvant compenser ce gain.

Le dessèchement de la membrane à haute température réduit la conductivité ionique.

III.6. Analyse des influences sous simulation :

Pour cette simulation qu'on réalisera sur Matlab, on utilisera les valeurs d'entrée des paramètres enregistrés sous le tableau ci-dessous :

Tableau caractéristique des paramètres d'entrée :

| Paramètres | Valeurs |
|--|------------|
| Constantes physiques | |
| Constante de Faraday (F) [C/mol] | 96485.3415 |
| Constante des gaz parfaits (R) [J/mol·K] | 8.314 |
| Nombre d'électrons transférés (n) | 2 |
| Coefficient de transfert de charge (α) | 0.5 |
| Paramètres électriques fixes | |
| Densité de courant (J) [A/cm ²] | [0.2 - 1] |
| Densité de courant d'échange (J_0) [A/cm ²] | 1e-4 |
| Densité de courant limite (J_{lim}) [A/cm ²] | 1.5 |
| Résistance ohmique (R)[Ohm·cm ²] | 1.5 |
| Nombre de cellules en série (Ns) | 50 |
| Pressions partielles | |
| Pression d'hydrogène (P_{H_2}) [atm] | 1.0 |
| Pression d'oxygène (P_{O_2}) [atm] | 0.21 |
| Pression d'eau (P_{H_2O}) [atm] | 1.0 |
| Paramètres thermodynamiques | |
| Variation d'enthalpie (ΔH) [J/mol] | 285800 |
| énergie libre de Gibbs (ΔG) [J/mol] | 237200 |
| Température de la cellule (T_0) [K] | 298.15 |

Tableau 4 : tableau caractéristique des paramètres d'entrée

III.6.1. Influence de la température :

III.6.1.1. Sur la polarisation d'activation :

La perte de tension est due à la lenteur des réactions électrochimiques, notamment l'oxydation de l'hydrogène à l'anode ainsi que la réduction de l'oxygène à la cathode (la plus limitante).

La loi d'Arrhenius jadis citée démontre que la constante de réaction J_0 (T) augmente avec la température qui lui est inversement proportionnelle.

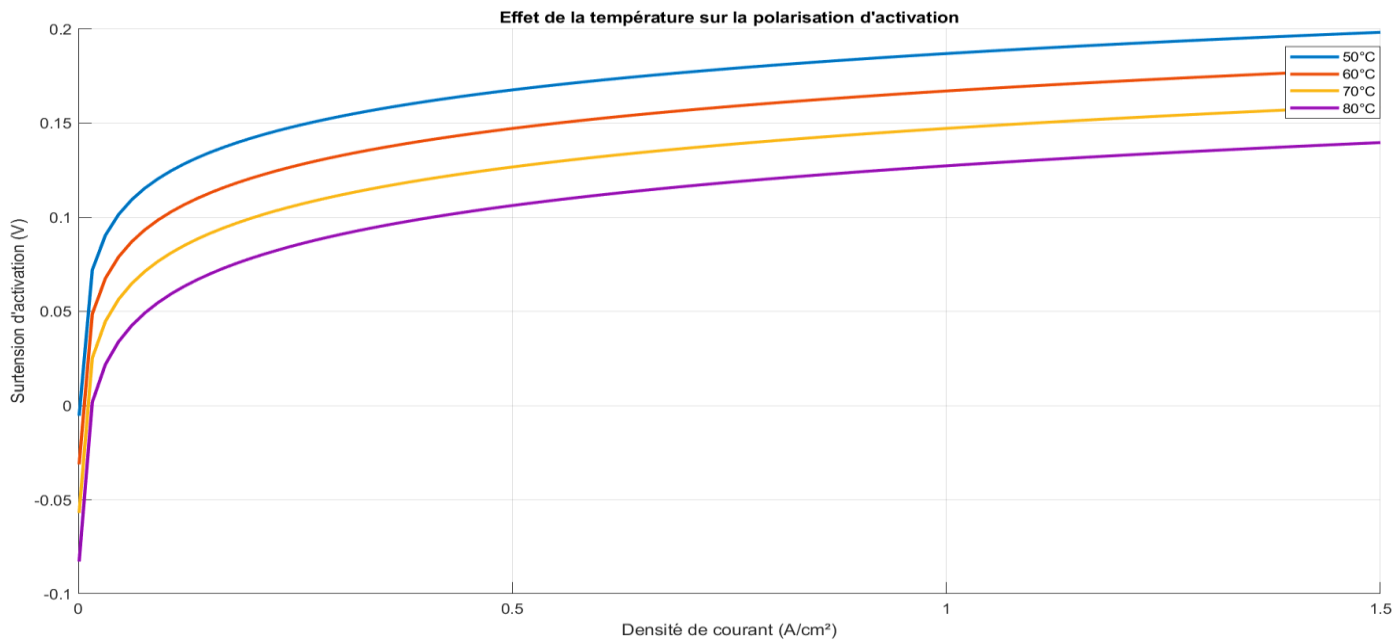


Figure 26 : effet de la température sur la polarisation d'activation

Synthèse : sur cette figure obtenue après simulation, on voit clairement une baisse de perte d'activation quand on augmente la température progressivement en raison d'une meilleure cinétique des réactions ce qui donne un meilleur rendement.

III.6.1.2. Sur la tension réelle de la pile :

Suivant l'équation de Nernst le potentiel thermodynamique de la réaction dépend positivement de la température même si effet est limité ($\sim 1 \text{ mV}/^\circ\text{C}$). La température améliore la cinétique des réactions électrochimiques (surtout la réduction de l'oxygène à la cathode), ce qui réduit les surtensions d'activation et la membrane échangeuse de protons (comme Nafion) devient plus conductrice à haute température, réduisant la résistance ohmique de la pile.

Parcontre si le débit de réactifs n'est pas bien géré, des pertes de concentration ou pertes de transport de masse peuvent apparaître plus tôt à fort courant ce qui peut réduire la tension à haute densité de courant.

Les PEMFCs classiques fonctionnent typiquement entre 60°C et 80°C , au-delà de 100°C , des membranes spéciales sont nécessaires (membranes à haute température), car Nafion perd son humidité et sa conductivité.

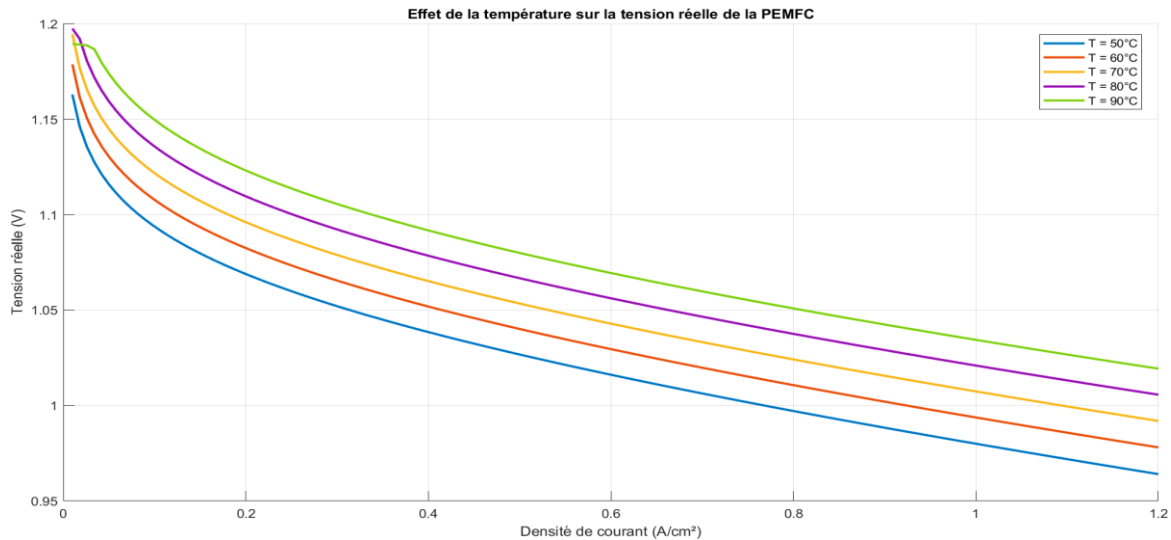


Figure 27 : effet de la température sur la tension réelle

Synthèse : on remarque une augmentation progressive chaque fois que la température est élevée. Aussi à faible courant, la tension est plus élevée à température modérée et à fort courant, la tension chute plus lentement quand la température est plus élevée.

III.6.1.3. Sur la puissance électrique :

La puissance électrique étant directement proportionnelle à la tension et modélisée par $P_{PAC} = V_{PAC} \cdot j$.

L'augmentation de la température décale le pic de puissance vers des courants plus élevés et améliore la puissance max, car les pertes d'activation sont réduites. On trouve la figure résultante :

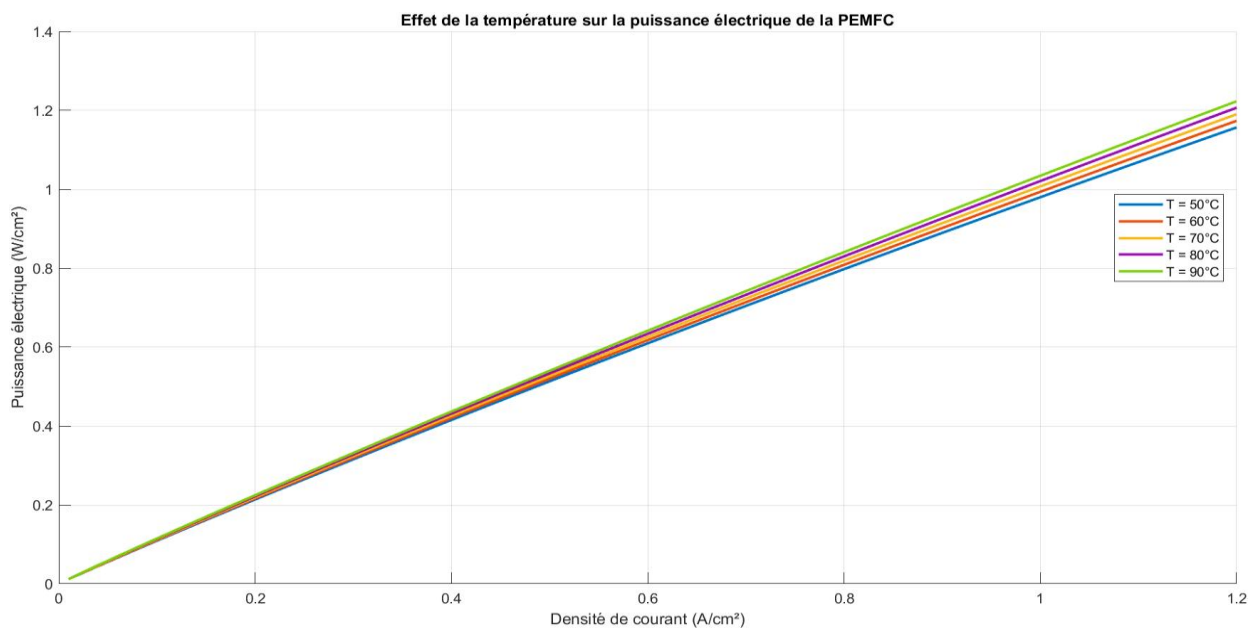


Figure 28 : effet de la température sur la puissance électrique

Synthèse : la puissance étant nettement proportionnelle à la tension réelle, les effets de température ne seront qu'identiquement positifs sur les caractéristiques de cette dernière.

III.6.1.4. Sur le rendement global :

Le rendement global est équivalent au rapport de la puissance électrique et de la puissance chimique aussi bien égale au rapport de la tension réelle et de tension idéale réversible (ou encore tension de Nernst). L'augmentation de la tension réelle est plus importante que celle de E_{Nernst} au vu de l'élévation de la température.

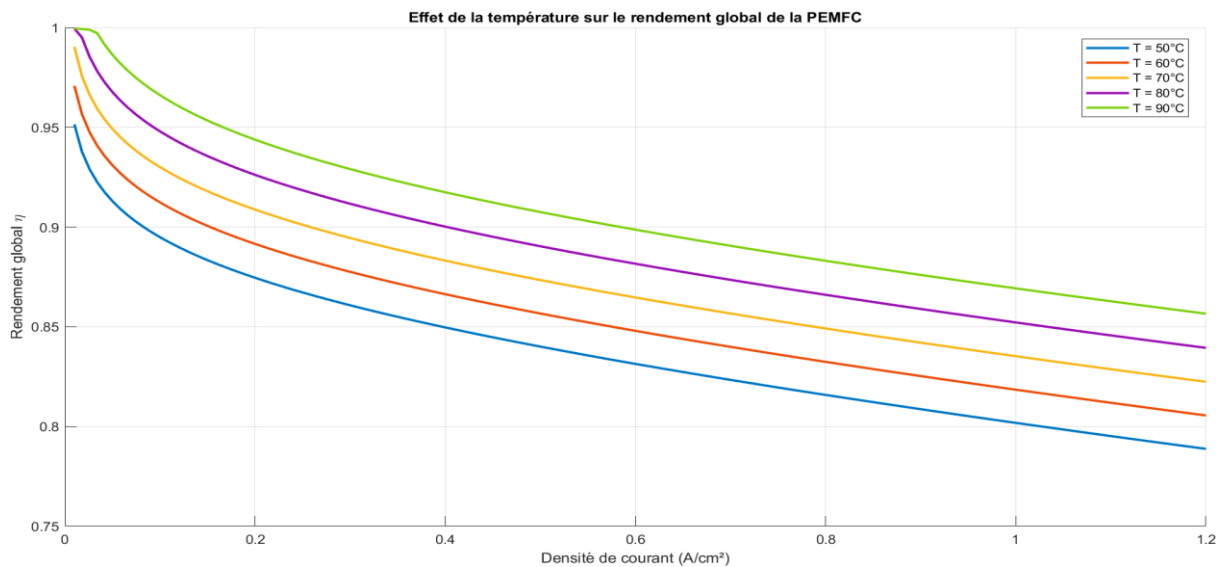


Figure 29 : effet de la température sur le rendement global

Synthèse : la tension réelle étant croissante à l'augmentation de la température tout comme la tension réversible (mais très légèrement), le rendement est tout naturellement favorable à l'augmentation de la température.

III.6.2. Influence de la pression :

La pression élevée augmente la concentration des réactifs à la surface de l'électrode, cela réduit les pertes d'activation. Les pertes ohmiques étant liées à la résistance interne (membrane, contacts, etc.), la pression a peu ou pas d'effet direct. Les pertes de concentration quant à elles sont réduites surtout à fort courant à pression plus élevée du fait que les réactifs diffusent plus efficacement vers les sites de réaction. La tension d'équilibre théorique de l'équation qui intègre les pressions partielles, augmente avec la pression.

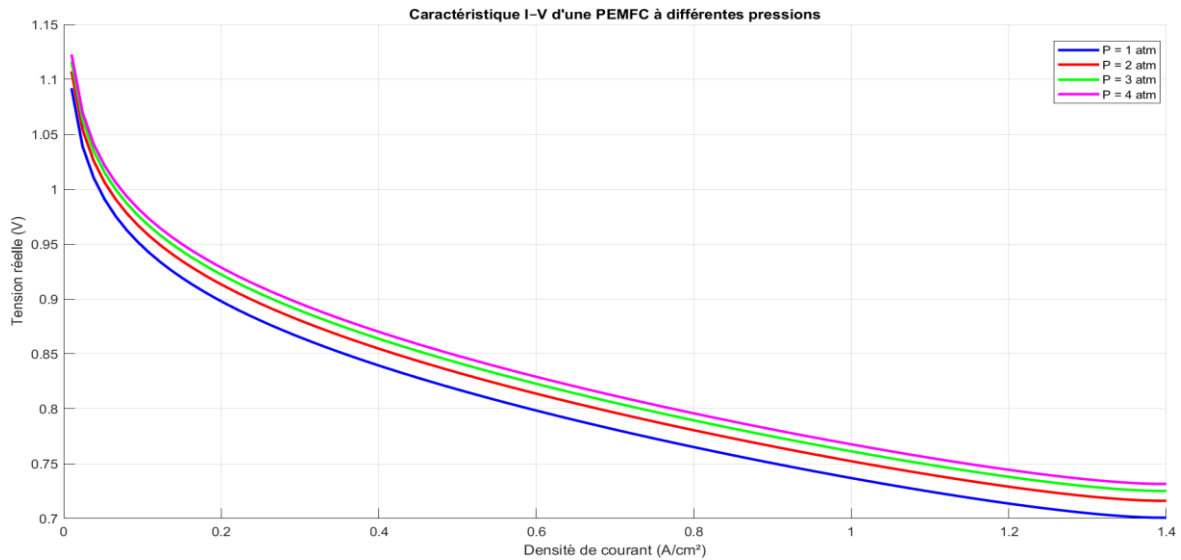


Figure 30 : effet de la pression sur la caractéristique V-j

Synthèse : sur le graphe, on constate que la caractéristique de tension augmente légèrement au profit d'une élévation de pressions partielles, ceci s'explique par les influences sur les différents paramètres électrochimiques, l'amélioration de la cinétique électrochimique et à une réduction des pertes de concentration.

III.6.3. Influence du débit des réactifs :

III.6.3.1. Sur la tension réelle :

Le débit des réactifs contrôle la quantité de gaz disponible aux électrodes. À fort courant, si le débit est trop faible, la pile ne reçoit pas assez de H_2 ou O_2 donc la concentration chute localement, provoquant des pertes de concentration, une baisse rapide de la tension, voire une extinction locale de réaction. Un débit plus élevé réduit les pertes de concentration, particulièrement à fort courant.

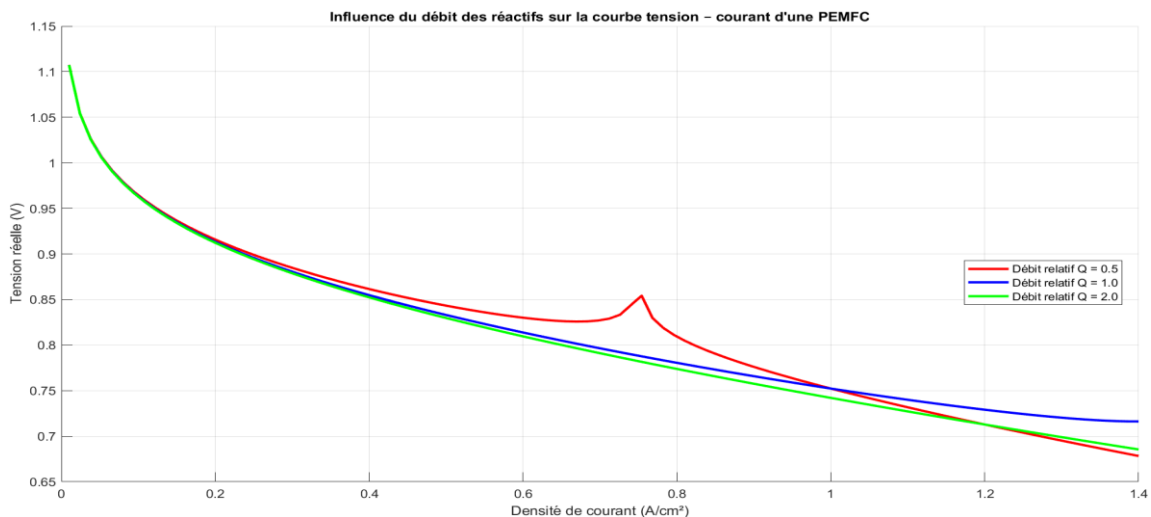


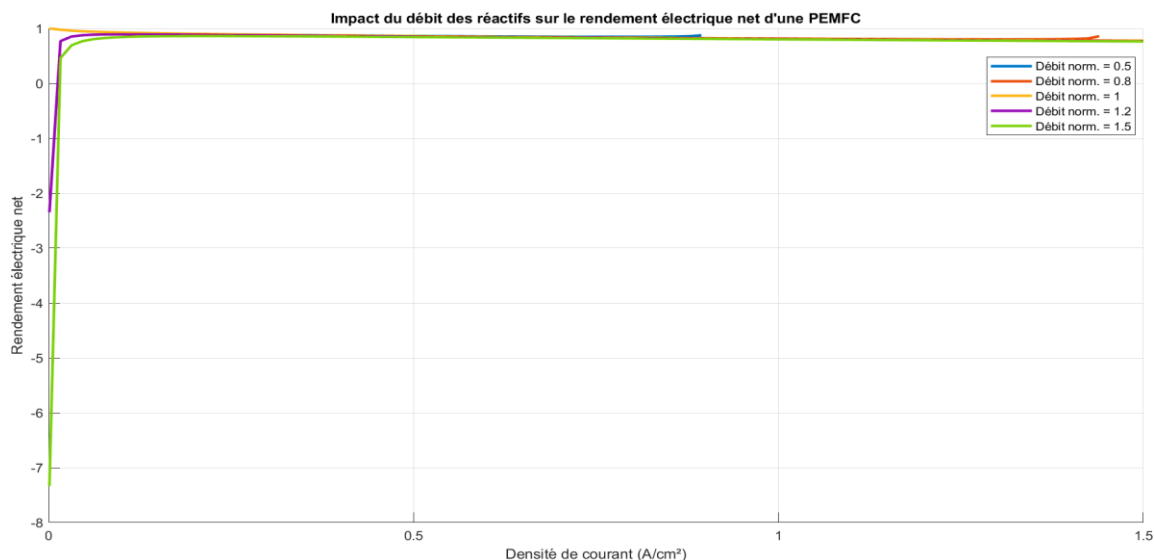
Figure 31 : effet du débit des réactifs sur la tension réelle

Synthèse : ce qu'on peut remarquer sur ce graphe c'est une meilleure tenue de la tension à fort courant pour le débit $\dot{Q} = 1$ (car plus de réactifs disponibles), une tension correcte mais avec des pertes normales pour $\dot{Q} = 2$ et une chute brutale de la tension à fort courant après un pic (car manque de réactifs) pour $\dot{Q} = 0,5$.

III.6.3.2. Sur le rendement net électrique :

Le rendement électrique et la tension réelle maintiennent une relation proportionnelle, donc plus la tension réelle est proche de la valeur idéale, plus le rendement est élevé. Un débit insuffisant (manque de H₂ ou O₂) entraîne des pertes de concentration jouant sur la tension réelle qui voit baisser donc conséquence d'un faible rendement.

Pour un débit optimisé à concentration stable les pertes sont réduites donc un rendement plus élevé. Mais un débit trop élevé engendre le risque de perte en humidité ce qui baisse indirectement la tension mais avec peu d'effet direct sur le rendement électrique.

*Figure 32 : effet du débit des réactifs sur le rendement électrique*

Synthèse : le rendement est élevé pour tous les débits à faible courant, la différence se remarque pour les densités de courant plus élevées lorsque seuls les débits élevés permettent de maintenir un meilleur rendement.

III.6.4. Influence de l'humidité relative :

L'humidité relative (HR) joue un rôle crucial dans le fonctionnement d'une PEMFC car elle affecte directement la conductivité ionique de la membrane (Nafion), la cinétique électrochimique et le transport d'eau à travers la cellule. Un faible taux d'humidité relative (HR) fait croître des pertes ohmiques en raison du séchage de la membrane provoquant une faible conductivité protonique pendant qu'un excès de HR fait inonder les électrodes, ce qui réduit la diffusion des gaz et conduit à des pertes de concentration.

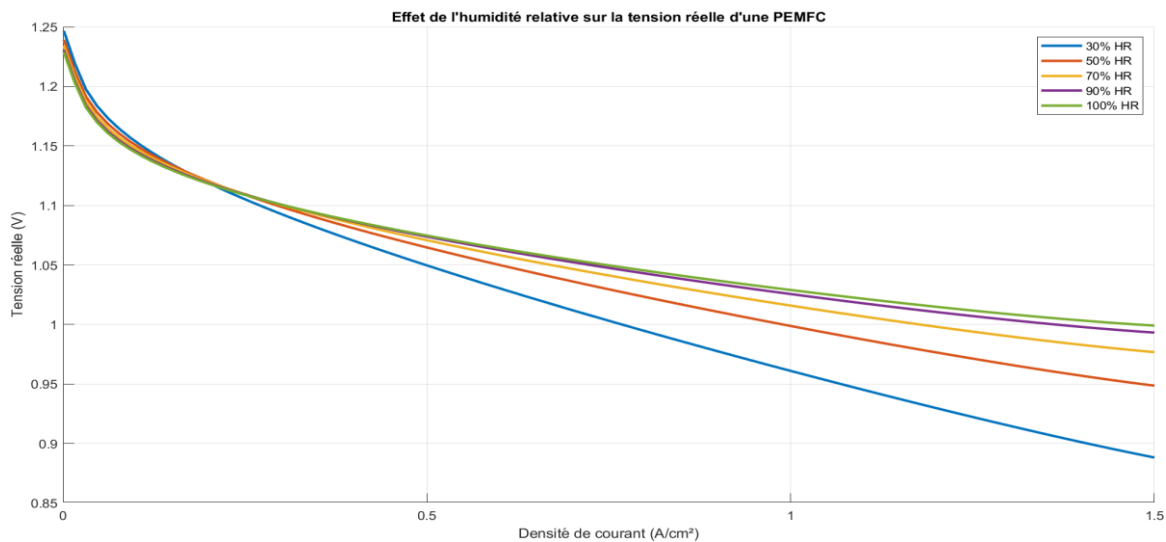


Figure 33 : effet de l'humidité relative sur la tension réelle

Synthèse : la tension est stable et plus importante pour une HR à 100% alors qu'elle chute très rapidement pour HR=30% en raison de l'assèchement de la membrane menant une mauvaise conduction, cause des pertes.

III.6.5. Effet croisé des paramètres d'influences :

Après étude cas par cas de l'influence des paramètres électrochimiques précédents (T , P , \dot{Q} et HR), on se lance à l'optimisation de la performance globale de la PEMFC par la conjonction de l'ensemble des paramètres sur le rendement global en comparaison avec la courbe idéale optimisée par les meilleurs paramètres.

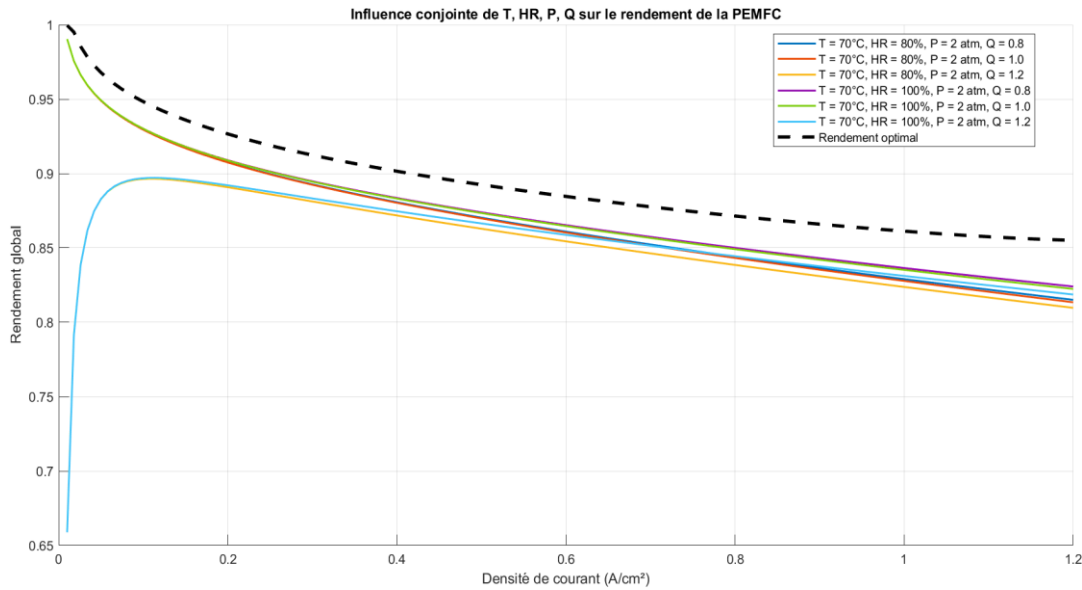


Figure 34 : influence conjointe de T, P, Q, HR sur le rendement de la PEMFC

Synthèse générale : ce qu'on peut déduire c'est que le rendement optimal le plus proche de l'idéal (en trait) est obtenu avec un bon équilibre entre :

- Une température (T) de 70°C, assez élevée mais sans dessèchement ;
- Une humidité relative (HR) de 100%, ou proche ;
- Une Pression (P) de 2atm, mais modérée à forte densité et
- Un débit de gaz réactif (\dot{Q}) à 1, suffisant pour éviter les pertes de concentration.

III.7. Conclusion :

Ce chapitre a fait l'objet d'étude de conception d'un banc d'essai pédagogique, d'étude des paramètres électrochimiques pouvant influencer les performances globales de la PEMFC à travers la simulation sur Matlab des ces effets sur les caractéristiques électriques en vu d'une optimisation.

Conclusion générale :

Les piles à combustible notamment les PEMFC ont évolué de manière significative au cours des dernières décennies, allant de la technologie des matériaux à la réduction des coûts et à l'élargissement des applications. Entre 2020 et 2023, on note son développement à faible coût par les nouvelles membranes à haute conductivité et des catalyseurs encore plus performants, l'amélioration de la durabilité, l'apparition de véhicules à hydrogène et des systèmes stationnaires. Ceci n'a pas manqué d'attirer notre attention sur la PEMFC, un choix basé sur des qualités de performances en terme de température de fonctionnement relativement basse facilitant un démarrage rapide, d'insensibilité au CO₂ dans l'air, d'électrolyte de nature solide allongeant sa durée de vie par rapport à ceux des électrolytes liquides faisant de lui un modèle idéal pour notre étude de performance

Ce travail de recherche s'est consacré sur l'étude de performances de la PAC. Pour se faire, on a développé une modélisation des paramètres en jeu traduits par les équations caractéristiques de la structure cellulaire des PEMFC, des performances idéales, l'étude des phénomènes internes (polarisation), le transport d'eau dans la membrane, les performances réelles déduites pour déduire le modèle du rendement global. Dans ce sens, on a poursuivi notre étude par des simulations des caractéristiques électriques notamment la tension réelle, la densité de courant, la puissance et le rendement net, et ce, en mettant en évidence l'influence des paramètres électrochimiques tels que la température de fonctionnement, les pressions partielles, le débit des réactifs mais aussi l'humidité relative.

Le modèle électrochimique a surtout permis d'étudier les phénomènes internes notamment les polarisations (activation, concentration et ohmique), d'identifier leur zone de fonctionnement, de déduire les performances réelles, de déterminer les conditions d'opération appropriés à travers l'étude des paramètres électrochimiques, de comprendre l'importance de l'humidité dans la membrane régie par la teneur en eau (λ). La compréhension des caractéristiques de modélisation a eu pour objet d'optimiser les performances à travers la prédiction de la tension réelle selon les conditions d'opération, la réduction des pertes d'énergie en adaptant les conditions optimales de fonctionnement et aider à concevoir le banc d'essai.

L'étude de conception du banc d'essai a permis de comprendre le fonctionnement de la PAC, d'étudier les caractéristiques électriques de la pile et les effets des paramètres d'entrée sur les performances de la pile. La réalisation n'ayant malheureusement pas eu lieu faute de matériels,

une étude de simulation sur Matlab R2024a a permis de mettre en évidence les influences des différents paramètres électrochimiques sur les caractéristiques électriques de la pile.

Ces influences ont concerné les paramètres d'entrée suivants : la température de fonctionnement (T), les pressions partielles (P), le débit (Q) des réactifs [H₂ et O₂] et l'humidité relative (HR). Voici l'essentiel de ce que la simulation a montré :

-Une augmentation de la température influe positivement sur les performances de la pile en raison d'une meilleure cinétique de réactions mais de façon modérée pour ne pas dessécher la membrane

La pression partielle a pour effet une légère augmentation de la tension réelle ceci s'explique par l'amélioration de la cinétique électrochimique et à une réduction des pertes de concentration.

-Une augmentation modérée de la pression donne une meilleure tenue de la tension réelle à fort courant mais un excès engendre le risque de perte en humidité ce qui baisse indirectement la tension

- Une bonne humidité relative optimise les performances car elle affecte directement la conductivité ionique de la membrane (Nafion), la cinétique électrochimique et le transport d'eau à travers la cellule, donc mais trop de HR cause l'inondation des électrons.

L'expérience des effets croisés nous a fait comprendre qu'il faut que l'ensemble de chacun de ces paramètres soient optimisés pour constituer une condition opératoire optimale permettant une performance optimale de la pile.

REFERENCES

- [1] Renaut Mosdale, « *Piles à combustibles appliquées aux véhicules* », *Techniques de l'ingénieur*, 10 juillet 2008
- [2] NASA Spinoff. (2024, janvier 29). *NASA's Moon Shot Launched Commercial Fuel Cell Industry. Spinoff.*
<http://pileacombustible.free.fr/historique.htm>
- [3] Reaves, W. F., & Hoberrecht, M. A. (2003). *Proton Exchange Membrane Fuel Cell Status and Remaining Challenges for Manned Space-Flight Applications.* NASA Glenn Research Center.
- [4] Blunier, B., & Miraoui, A. (2007). *Piles à combustible : Principes, modélisation, applications – Avec exercices et problèmes corrigés.* Paris : Ellipses, coll. Technosup.
- [5] Boudellal, M. (2007). *La pile à combustible.* Paris : Dunod, coll. Technique et ingénierie.
- [6] Blunier, B., & Miraoui, A. (2009). *20 Questions sur la pile à combustible.* Paris : Éditions Technip.
- [7] H2SYS, *Pile à combustible et pile à hydrogène : explications.2017/09/27/*<<h2sys.fr>>
- [8] Site : <http://www.jobsinfuelcells.com/fctypes.htm>
- [9] Xiao-Zi Yuan, *PEM Fuel Cell Fundamentals*, Springer, 2008/ Sebnem Pehlivan-Davis, *PEM Fuel Cell Seals Durability, Doctoral Thesis*, 2015/ Ahmad Haddad, *Modèle dynamique non linéaire de la PEMFC*, UFBM, 2009
- [10] K. B. Rafael-Antonio Linares-Lamus, Melika Hinaje, "Alimentation d'une bobine supraconductrice par une pile hydrogène", in *Jeunes Chercheurs en Génie Électrique (JCGE'14)*, 2014, no. June, pp. 1-10.
- [11] INOCEL, *comment-fonctionne-une-pile-a-combustible*, <https://inocel.com/fr>
- [12] Ram B. Gupta, *Hydrogen fuel: production, transport and storage*, Taylor and Francis Group, LLC, 2009.
- [13] Alfred Rufer, *Energy Storage Systems and Components*, Taylor & Francis Group, LLC, 2018.

- [14] IFP Énergies Nouvelles (IFPEN), *Tout savoir sur l'hydrogène (2024)*. <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr> | ADEME (2023–2024), *Nouvelle classification officielle de l'hydrogène par origine carbone (renouvelable, fossile, bas-carbone)*. <https://www.ademe.fr/expertises/hydrogene>
- [15] J.M. Ogden, 'Prospects for Building a Hydrogen Energy Infrastructure', *Annual Review Energy Environment*, Vol. 24, pp. 227 – 279, 1999.
- [16] NASA Document NSS 1740.16, 'Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems, Guidelines for Hydrogen System Design, Materials Selection, Operations, Storage, and Transportation'.
- [17] Document sur l'Association Française de l'Hydrogène (AFH2), (www.afh2.org).
- [18] Samer Rabih, *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, France, 2008*.
- [19] Document de l'AFH2, 'Mémento de l'Hydrogène, Production d'Hydrogène à partir des Combustibles Fossiles', Fiche 3.1.
- [20] M. Pagliaro and A. D. Konstandopoulos, *Solar hydrogen: fuel of the future*. Cambridge: RSC Publ, 2012.
- [21] Proceedings of the Ninth World Hydrogen Energy conference, Paris, France. 'Decomposition of Hydrocarbons into Hydrogen and Carbon for the CO₂-Free Production of Hydrogen', Vol. 3, 1992.
- [22] S. M'Raoui, 'Méthodes de Production d'Hydrogène', C.D.E.R, Bouzaréh, Alger.
- [23] Hydrogen Workshop, *British Columbia Institute of Technology, Vancouver, BC. November 14th, 1998*.
- [24] C. Eteivant, 'L'Hydrogène Solaire du Sahara, une Energie d'Avenir pour l'Humanité', 2ème Symposium du Comité Algérien de l'Energie, Alger, 2000.
- [25] S.J. Yates, D.J. Zhou, A.E. Anderson, A.E. van Til, 'High Temperature Size Selective Membranes', *Proceeding of Coal fired Power System*, June 21-23, 1994.
- [26] G. Lefebvre et C. Raimbault, 'Hydrogène', *Techniques de l'Ingénieur*, Vol. J6, N°J6367, 12-1998.

- [27] Report, Office of Power Delivery, Office of Power Technologies, Energy Efficiency and Renewable Energy, U.S. Department of Energy. *'A Multiyear Plan for the Hydrogen R&D Program National'*, Structure and Technology Roadmaps, August 1999. ICRESO'2007: L'hydrogène, vecteur énergétique solaire 247
- [28] T.J. Gardner, E.P. Boesflug, C.J. Brinker, A.G. Sault, A.C. Tsai and J.P. Collins, *'Hydrogen Production for Fuel Cells by Selective Dehydrogenation of Alkanes in Catalytic Membrane Reactors'*, Sandia, Report SAND99-0681, 1999.
- [29] A. Kogan et M. Kogan. *Production of hydrogen and carbon by solar thermal splitting, 1. The unseeded reactor. International Journal of Hydrogen Energy, 28: 1187-1198, 2003.*
- [30] Hawkes, Hussy et al. 2007, Guo, Trably et al. 2010
- [31] (Levin, Pitt et al. 2004)
- [32] (Hawkes, 2007)
- [33] (Fang, Liu et al. 2005)
- [34] T. P. Dipietro et E. G. Skolnik *"Analysis of the H-Br based hydrogen production process"*, subcontract report DOE/GO/10170-710. 1997.
- [35] C.B. Thorsness, *'Process Modeling of Hydrogen Production from Municipal Solid Waste'*, Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Report UCR-L-1D-119231, 1998.
- [36] Rapport, *'Hydrogen Production by Supercritical Water Gasification of Biomass'*, General Atomics Report N°3264901, 1997.
- [37] OUALID Mohammed, *Production de l'hydrogène à partir des énergies renouvelables, mémoire de magistère, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2009.*
- [38] Document de l'AFH2, *'Mémento de l'Hydrogène, Production de l'Hydrogène par Dissociation de l'Eau à Partir d'un Réacteur Nucléaire'*, Fiche 3.2.2.
- [39] A. Steinfeld, A. Meier et R. Palumbo, *'Combustibles Fabriqués à Base de Rayonnement Solaire et d'Eau'*, Institut Paul Scherrer.
- [40] N. Muradov, *'Thermocatalytic CO2 Free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels'*, Final Cooperative Agreement Report N°DE-FC39-99GO10456, 1995.

- [41] H. Wendt et G. Kreysa, *‘Génie Electrochimique, Principes et Propriétés’*, Editions Dunod, 2001.
- [42] C. Vauge, *‘Le Choix Solaire’*, Editions CNRS Tchou, 1978.
- [43] Encyclopédie des Sciences Industrielles, *Edition Guillet, Vol. E1*.
- [44] E. Schouler, E. Fernandez et H. Bernard, *‘Electrolyseur de la Vapeur d’Eau à Haute Température, Principe et Etat de Développement’*, *Revue Générale de l’Electricité*, N°3, Mars 1982.
- [45] Catalyseur dont l'activité est déterminée par son exposition à un rayonnement lumineux. *Source : CNRS L*.
- [46] De 20°C à 60°C. *Source : Hydrogen Production Technical Team Roadmap, 2013. / Voir : Un champ électrique interne pour booster la production d’hydrogène lors de la photoélectrolyse de l’eau, CNRS, 2015*
- [47] A.K.M. Fazle Kibria, Y.H. Mo, K.S. Nahm and M.H. Yun, *‘Electrochemical Hydrogen Storage Behaviors of CVD, AD and LA Grown Carbon Nanotubes in KOH’*, *Medium, International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 26, N°8, pp. 823 - 829, 2001.
- [48] E. Poirier, R. Chahine and T.K. Bose, *‘Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures’*, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 26, N°8, pp. 831 - 835, 2001.
- [49] P. Bernard and R. Chahine, *‘Modelling of Adsorption Storage of Hydrogen on Activated Carbon’*, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 26, N°8, pp. 849 - 855, 2001.
- [50] Encyclopedia of Science and Technology, *7th Edition, New York. Liquefaction of Gases, Vol. 10, 1992. Mc Graw-Hill*.
- [51] Document de l’AFH2, *‘Mémento de l’Hydrogène, Stockage de l’Hydrogène’*, *Fiche 4.4*.
- [52] Document de l’AFH2, *‘Mémento de l’Hydrogène, Stockage de l’Hydrogène sous Forme de Gaz Pressurisé’*, *Fiche 4.2*.
- [53] Xiao-Zi Yuan, *PEM Fuel Cell Fundamentals, Springer, 2008*/ Matthew M. Mench, *Fuel Cell Engines, John Wiley & Sons, 2008*/ Milewski J., *Advanced Methods of Solid Oxide Fuel Cell Modeling, Springer, 2011*/ Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology

- [54] Mémento de l'hydrogène, *Fiche 5.2.1, Les piles à combustible (PAC), AFHYPAC, 07/2016.*
- [55] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge and T.J. Harris, '*Performance Modelling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell II, Empirical Model Development*', *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 142, N°9-5, 1995.
- [56] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge and A. Rodrigues, '*Parametric Modelling of the Performance of a 5 kW Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Stack*', *Journal of Power Sources*, Vol. 49, pp. 349 - 356, 1994.
- [57] H. Wendt et G. Kreysa, '*Génie Electrochimique : Principes et Procédés*', Ed. Dunod, p.372, Paris, 2001.
- [58] R.F. Mann, J.C. Amphlett, M.A.I. Hooper, H.M. Jensen, B.A. Peppley and P.R. Roberge, '*Development and Application of a Generalised Steady-State Electrochemical Model for a PEM Fuel Cell*', *Journal of Power Sources*, Vol. 86, pp. 173 - 180, 2000.
- [59] Fuel cell Handbook (Sixth Edition). *Science Application International Corporation Under Contract No. DE-AM26 99FF40575 U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, November 2002.*
- [60] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge and T.J. Harris, '*Performance Modelling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell I, Mechanistic Model Development*', *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 142, N°8, 1995.
- [61] M.W. Fowler, R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley and P.R. Roberge, '*Incorporation of Voltage Degradation into a Generalised Steady State Electrochemical Model for a PEM Fuel Cell*', *Journal of Power Sources*, Vol. 106, pp. 274 - 283, 2002.
- [62] J.M. Corrêa, F.A. Farret and L.N. Canina, '*An Analysis of the Dynamic Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using an Electromechanical Model*', in *Proc. IEEE JECN'01*, pp.141-146, 2001.
- [63] A.R. Maher and S. Al-Baghdadi, '*Modelling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance Based on Semi-Empirical Equations*', *Renewable Energy*, Vol. 30, pp. 1587 - 1599, 2005.

- [64] J. Ramousse, *Transferts couplés masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible*, (2005). [Files/245/TRANSFERTS COUPLES MASSE-CHARGE-CHALEUR dans cellule de pile à combustible.pdf](#).
- [65] W. Nernst, *Experimental and theoretical applications of thermodynamics to chemistry*, Yale Unive, 1907.
- [66] W. Nernst, *Traité de chimie générale. Partie 1, Propriétés générales des corps, atome et molécule*, A. Hermann, 1911.
- [67] W. Nernst, *Traité de chimie générale. Partie 2, Transformations de la matière et de l'énergie*, A. Hermann, 1912.
- [68] J. Ramousse, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet, *Heat sources in proton exchange membrane (PEM) fuel cells*, *J. Power Sources*. 192 (2009) 435–441. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.038>.
- [69] T. Gaumont, *Resistance protonique d'électrodes de piles à combustible à membrane (PEMFC) : effets de l'humidité et des dégradations*, Université de Lorraine, 2017.
- [70] C. Francia, V.S. Ijeri, S. Specchia, P. Spinelli, *Estimation of hydrogen crossover through Nafion® membranes in PEMFCs*, *J. Power Sources*. 196 (2011) 1833–1839. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.058>.
- [71] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, H. Wang, *PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C*, *J. Power Sources*. 163 (2006) 532 <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.026>.
- [72] S.A. Vilekar, R. Datta, *The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells*, *J. Power Sources*. 195 (2010) 2241–2247. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.023>.
- [73] S.T. Revankar, P. Majumdar, *Fuel cells: Principles, design, and analysis*. CRC Press, 2016. <https://doi.org/10.1201/b15965>
- [74] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.S. Liu, H. Wang, J. Shen, *A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation*, *J. Power Sources*. 165 (2007) 739–756. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.012>.
- [75] R.P. O'Hayre, *Fuel cell fundamentals*. John Wiley and Sons, 2006.
- [76] M.K. Debe, *Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells*, *Nature*. 486 (2012) 43–51. <https://doi.org/10.1038/nature11115>.

- [77] A.L. Dicks, D.A.J. Rand, *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley and Sons, 2018.
- [78] S. ABBOU, *Phénomènes locaux instationnaires dans les piles à combustible à membrane (PEMFC) fonctionnant en mode bouché (dead-end)*, Université de Lorraine, 2015.
- [79] M. Mikkola, << *Experimental Studies on Polymer Electrolyte Membrane Fuel cell stacks* >>. Helsinki University of Technology, Masters, 10/12/2001. <http://www.hut.fi/Units/AES/studies/dis/mikkola.pdf>
- [80] J. Mainka, *Local impedance in H₂/air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Theoretical and experimental investigations*, Université de Lorraine, 2011.
- [81] J. Larminie et A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, 2000.
- [82] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 8, August 1991.
- [83] T. V. Nguyen, R. E. White, "A water and Thermal Management Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 140(8), 1993.
- [84] W. Dai, H. Wang, X.-Z. Yuan, J. J. Martin, D. Yang, J. Qiao, and J. Ma, "A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 9461-9478, 2009.
- [85] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 8, August 1991.
- [86] S. Slade, S. A. Campbell, T. R. Ralph, and F. C. Walshc, << *Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes* >>. *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (12) A1556-A1564 (2002).
- [87] L. Gerbaux, *Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996.
- [88] M. Kim, N. Jung, K. Eom, S. J. Yoo, J. Y. Kim, J. H. Jang, H.-J. Kim, B. K. Hong, and E. Cho. *Effects of anode flooding on the performance degradation of polymer electrolyte membrane fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 266 :332–340, 2014.

- [89] E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, and Y. Takimoto. *Degradation study of MEA for PEMFCs under low humidity conditions. Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(7) : A209–A211, 2004.
- [90] M. M. Mench, C.Y. Wang et S. Thynell, « *Introduction aux piles à combustible et aux phénomènes de transport associés* ». *Journal of Transport Phenomena* 2001.
- [91] J. M. Corrêa, F. A. Farret, M. Godoy Simões, V. A. Popov, << *Sensitivity analysis of the modeling parameters used in simulation of proton exchange membrane fuel cells* >>. *Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE)*, *Accepted for Publication - 2004*.
- [92] D. Chu and R. Jiang, ‘*Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Stacks - Part I, Evaluation and Simulation of an Air Breathing PEMFC Stack*’, *Journal of Power Sources*, Vol. 83, pp. 128 - 133, 1999.
- [93] O. Morisot, ‘*Evaluation et Analyse Technico-Economique des Systèmes Piles à Combustible - Hiérarchisation des Verrous sur la Voie des Applications Stationnaires*’, *Rapport final de l’étude EASYPAC, Août 2001*.
- [94] T. Okada and G. Xie, ‘*Simulation for Water Management in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells*’, *MEEG, Electrochimica Acta.*, Vol. 43, N°14-15, pp. 2141 - 2155, 1998.
- [95] Y. Wang and C-Y. Wang, ‘*Transient Analysis of Polymer Electrolyte Fuel Cells*’, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, pp. 1307 – 1315, 2005.
- [96] J.M. Corrêa, F.A. Farret, J.R. Gomes and M. Godoy Simes, ‘*Simulation of Fuel-Cell Stacks Using a Computer - Controlled Power Rectifier with the Purposes of Actual High Power Injection Applications*’, *IEE Transactions on Industry Applications*, Vol. 39, N°4, July/August 2003.
- [97] J.C. Amphlett, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge and A. Rodrigues, ‘*A Model Predicting Transient Responses of Proton Exchange Membrane Fuel Cells*’, *Journal of Power Sources*, Vol. 61, pp. 183 - 188, 1996.
- [98] D. Yu and S. Yuvarajan, ‘*Electronic Circuit Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*’, *Journal of Power Sources*, Vol. 142, Issue: 1-2, pp. 238 – 242, March 24, 2005.
- [99] MathWorks. (n.d.). *Documentation MATLAB/Simulink – Fuel Cell Modeling*

- [100] J. Rodriguez, 2013 : *Production d'hydrogène par photocatalyse et conversion électrochimique dans une pile à combustible*, thèse de Doctorat de l'Université de Grenoble.
- [101] “banc de test pour auxiliaires conçu et fabriqué par h2pulse”, 7 février 2025, <https://h2pulse.com/banc-de-test-pour-auxiliaires-concu-et-fabriqué-par-h2pulse/>
- [102] Barbir, F. (2005). *PEM fuel cells: Theory and practice*. Elsevier.
- [103] Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained (2nd ed.)*. Wiley-Brooks Instrument. (n.d.). *Mass flow controllers & meters*. sur <https://www.brooksinstrument.com/en>
- [104] Ocloń, P., Radosz, M., Wilk, M., Bielski, A., & Wróbel, M. (2021). *Fuel cell experimental test station: Design and control system*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(41), 21329–21340.
- [105] Millet, P. (Ed.). (2012). *Les piles à combustible : Principes, technologies et applications*. Lavoisier.Chauvin Arnoux. (n.d.). *Régulateurs Statop 24-60*. Sur <https://www.chauvin-arnoux.com/fr/produit/statop>
- [106] Appleby, A. J., & Foulkes, F. R. (1993). *Fuel cell handbook*. Van Nostrand Reinhold.
- [107] U.S. Department of Energy. (2008). *Fuel cell testing protocols: Fuel Cell Technologies Program*. DOE.
- [108] IEC. (2012). IEC 62282-2: Fuel cell technologies - Part 2: *Test methods for proton exchange membrane fuel cells*. International Electrotechnical Commission.