



HAL
open science

Étude de dispositifs de recirculation d'hydrogène à pompage électrochimique pour systèmes pile à combustible PEM

Benjamin De Grisard

► **To cite this version:**

Benjamin De Grisard. Étude de dispositifs de recirculation d'hydrogène à pompage électrochimique pour systèmes pile à combustible PEM. Energie électrique. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014. Français. NNT : 2014ENMP0082 . tel-01668442

HAL Id: tel-01668442

<https://pastel.hal.science/tel-01668442>

Submitted on 20 Dec 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 432 : Sciences et Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité “ Energétique ”

présentée et soutenue publiquement par

Benjamin de GRISARD

le 17 décembre 2014

Thèse confidentielle
(date de fin de 17/12/2017)

**Etude de dispositifs de recirculation d'hydrogène à pompage
électrochimique pour systèmes pile à combustible PEM**

Directeurs de thèse : **Patrick ACHARD – Rudolf METKEMEIJER**

Jury

M. Daniel HISSEL, Professeur des Universités, FC Lab, Université de Franche-Comté
M. François LAPICQUE, Directeur de Recherche CNRS, LRGP Nancy
M. Pierre MILLET, Professeur des Universités, Université Paris-Sud 11
M. Luc ROUVEYRE, Docteur, SymbioFCCell
M. Patrick ACHARD, Directeur de Recherche ENSMP, PERSEE, MINES ParisTech
M. Rudolf METKEMEIJER, Docteur, PERSEE, MINES ParisTech

Rapporteur
Président
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

MINES ParisTech
PERSEE

Rue Claude Daunesse, B.P. 207
06904 SOPHIA ANTIPOLIS Cedex

The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds the most discoveries, is not "Eureka!" but "Hmm. That's funny"...

Isaac Asimov

Remerciements

Tout d'abord, je remercie les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mes travaux et ont participé à ma soutenance de thèse. Je suis très reconnaissant envers François Lapique et Daniel Hissel pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux. Leurs remarques et leurs questions lors de la soutenance m'ont apporté une vision différente de mes recherches.

Je remercie également Luc Rouveyre de la société SymbioFCCell qui a fourni les différents systèmes testés au cours de ma thèse et qui a pu se rendre disponible pour prendre part aux nombreuses discussions qui ont émaillé ma thèse.

Je remercie très sincèrement Rudolf Metkemeijer et Patrick Achard qui ont encadré mes travaux et qui m'ont accordé leur confiance pour la réalisation de ceux-ci. J'ai beaucoup apprécié leur expertise et leurs conseils avisés. Je retiens également leur gentillesse et leur sympathie. Dank je wel et merci

J'adresse également mes plus sincères remerciements à Patrick Leroux qui m'a offert une aide indispensable au laboratoire. Sans sa gentillesse, sa disponibilité, sa compétence et son expertise mes travaux n'auraient pas pu aboutir.

Ce document et tout ce qui s'y rattache a été réalisé au sein du centre PERSEE, où j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler. Je remercie donc les membres du personnel qui par leurs expertises ont permis la réalisation de ce manuscrit. Je tiens notamment à remercier Guillaume Lainé qui m'a assisté dans l'obtention de résultats expérimentaux.

La vie au laboratoire est rythmée par les différents doctorants qui y entrent et en sortent. Chacun d'entre eux apporte aux autres aux travers de nombreuses discussions que l'on peut avoir. et ceux du site de Sophia-Antipolis m'ont beaucoup apporté. De la horde que j'ai pu croisé je remercie : Théophile, Arthur, Zhipeng, Didier, Alexandre, Christophe, Massiel, Yassine, Fiona, Sabri, Laetitia, Guillaume, Maxime, Thibault, Ghislain et les autres non cité par manque de place.

Enfin, je remercie ma famille qui à force d'acharnement a beaucoup apporté à ces travaux. Cette victoire est aussi la leur. Merci Papa, Maman, Jérémie, Jean-Louis, Olivier, Parain, tatie Martine et la cohorte d'oncles, de tantes et de cousins qui m'ont soutenu sur le chemin.

Sommaire

Introduction générale.....	- 13 -
Chapitre I : Description théorique de la pile à combustible PEM	- 17 -
I.1 Introduction.....	- 18 -
I.2 Aspect théorique de la conversion d'énergie.....	- 18 -
I.2.1 Convertisseur d'énergie chimique en énergie électrique	- 18 -
I.2.2 Principe électrochimique.....	- 19 -
I.2.3 Différents types de pile	- 20 -
I.3 Les piles à combustible PEM	- 23 -
I.3.1 Description de la pile PEM.....	- 24 -
I.3.2 Réponse en tension de la cellule unitaire	- 28 -
I.3.3 Mise en stack.....	- 31 -
I.4 Conclusion	- 32 -
I.5 Bibliographie.....	- 33 -
Chapitre II : Description des phénomènes en présence lors du fonctionnement d'un stack de pile à combustible PEM.....	- 35 -
II.1.Introduction.....	- 36 -
II.2 Ecoulement de matière à travers la membrane.....	- 36 -
II.2.1 Eau	- 37 -
II.2.2 Gaz	- 40 -
II.3 Ecoulement des réactifs	- 43 -
II.3.1 Ecoulement des réactifs en amont du stack	- 44 -
II.3.2 Humidification des gaz	- 45 -
II.3.3 Ecoulements vers les plaques bipolaires.....	- 46 -
II.3.4 Ecoulements dans les plaques bipolaires.....	- 46 -
II.4 Dégagement de chaleur	- 47 -
II.5 Conclusion	- 49 -
II.6 Bibliographie.....	- 50 -

Chapitre III : Eléments composants le système pile à combustible PEM H ₂ -Air et leurs fonctions	- 53 -
III.1. Introduction.....	- 54 -
III.2 Le système pile à combustible	- 54 -
III.3 Circuit des réactifs	- 55 -
III.3.1 Circuit d'air	- 56 -
III.3.2 Circuit d'hydrogène	- 57 -
III.4 Circuit de refroidissement.....	- 60 -
III.6 Circuit de commande	- 63 -
III.7 Rendements	- 64 -
III.7.1 Rendement faradique.....	- 64 -
III.7.2 Rendement système.....	- 64 -
III.7.3 Rendement global	- 65 -
III.8 Conclusion	- 65 -
III.9 Bibliographie.....	- 66 -
Chapitre IV : <i>Pressure Swing Recirculation System</i>	- 69 -
IV. 1. Introduction.....	- 71 -
IV. 2. Théorie	- 72 -
IV.2.1. Architecture	- 72 -
IV.2.2. Fonctionnement.....	- 73 -
IV.3. Etude analytique	- 77 -
IV.3.1 Modélisation	- 77 -
IV.3.2. Etude paramétrique	- 83 -
IV.3.3. Conclusion.....	- 90 -
IV.4. Etude Numérique	- 90 -
IV.4.1. Modélisation	- 91 -
IV.4.2. Etude paramétrique	- 99 -
IV.4.3. Conclusion.....	- 107 -
IV.5. Conclusion	- 107 -
IV.6. Bibliographie	- 108 -

Chapitre V : Etude expérimentale du *Pressure Swing Recirculation System* - 111 -

V.1 Introduction	- 113 -
V.2 Banc d'essais	- 113 -
V.2.1 Architecture.....	- 115 -
V.2.2 Programmes de commande	- 116 -
V.3 Etude préliminaire de dimensionnement	- 118 -
V.3.1 Architecture de la boucle de recirculation.....	- 118 -
V.3.2 Allure du cycle de recirculation.....	- 119 -
V.3.3. Démarrage.....	- 121 -
V.3.4 Effet du volume	- 122 -
V.3.5 Effet de la pression sur les tensions de cellules.....	- 122 -
V.3.6 Conclusion et cahier des charges du prototype.....	- 124 -
V. 4 Architecture intégrée	- 124 -
V.4.1 Conception du réservoir.....	- 125 -
V.4.2 Essais de longue durée.....	- 129 -
V.4.3 Versatilité	- 132 -
V.4.4 Effet de l'azote	- 134 -
V.4.5 Conclusion et cahier des charges du prototype.....	- 137 -
V.5 Version finale du PSRS.....	- 137 -
V.5.1 Nouvelle architecture.....	- 137 -
V.5.2 Essais de longue durée.....	- 138 -
V.5.3 Bilan énergétique	- 140 -
V.5.4 Conclusion	- 142 -
V.6 Perspectives d'évolution pour le PSRS.....	- 142 -
V.7 Conclusion	- 144 -
V.8 Bibliographie	- 146 -

Chapitre VI : Recirculation avec une pompe électrochimique..... - 147 -

VI.1 Introduction	- 148 -
VI.2 Pompes électrochimiques de l'hydrogène.....	- 149 -
VI.2.1 Fonctionnement.....	- 149 -

VI.2.2 Etude expérimentale.....	- 150 -
VI.2.3 Filtration de gaz.....	- 158 -
VI.2.4 Effet de la nature de la cathode.....	- 162 -
VI.3 Boucle de recirculation avec pompe électrochimique.....	- 163 -
VI.3.1 Architecture de la boucle de recirculation.....	- 163 -
VI.3.2 Présentation du banc d'essais.....	- 165 -
VI.3.3 Essais de boucle	- 166 -
VI.3.4 Essais avec un gaz pollué.....	- 168 -
VI.4 Utilisation de la pompe électrochimique dans un process de reformage.....	- 170 -
VI.4.1 Principe de fonctionnement	- 170 -
VI.4.2 Système intégrant la pompe électrochimique	- 172 -
VI.5 Conclusion	- 173 -
VI.6 Bibliographie	- 174 -
Conclusions générales	- 175 -

Introduction générale

La prise de conscience collective de l'impact néfaste sur l'environnement de l'utilisation des énergies fossiles a, au cours des dernières décennies, amené au développement de nouvelles technologies plus tournées vers les énergies renouvelables. Cela va de l'apparition de l'énergie éolienne et photovoltaïque dans les réseaux de distribution d'électricité, au développement de plus en plus rapide de véhicules électriques. Ce développement est d'autant plus rapide que les véhicules en question sont maintenant produits en série.

Les véhicules électriques sont multiples. Dans tous les cas, le mouvement est permis par la transformation de l'énergie électrique en énergie cinétique. Là où ces véhicules vont, entre autres, se différencier les uns des autres c'est par rapport à leur source d'électricité, soit une batterie, soit une pile à combustible, soit les deux.



Au vu de leur importance croissante, ces deux technologies ont rapidement évolué au cours des 50 dernières années amenant à la possibilité de les intégrer dans des véhicules roulants. Nous allons ici particulièrement nous intéresser à la pile à combustible.

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible, qui permet de produire de l'énergie électrique à partir d'une réaction chimique, a été découvert dès 1839 par Sir William Grove. Pourtant ces systèmes viennent seulement de devenir matures et donc commencent seulement à être utilisés dans des applications grand public.

Cette longue gestation s'explique par différentes raisons, principalement la suprématie des moteurs à explosion qui a donc retardé le développement des véhicules électriques et donc des piles à

combustible. Mais on peut aussi mentionner l'évolution des technologies qui en évoluant au cours du temps ont régulièrement entraîné des changements majeurs de technologie dans les piles à combustible. De nos jours, il existe près d'une dizaine de technologies différentes de piles à combustible avec chacune leurs besoins et leurs applications spécifiques.

Par exemple, les piles à combustible utilisées dans les véhicules électriques sont le plus souvent des piles à membrane échangeuse de protons (*Proton Exchange Membrane*) dont la mise au point a eu lieu dans les années 1960 lors de la conquête spatiale. Leurs puissances modérées, leur faible température de fonctionnement et surtout leur rapidité de démarrage les rendent très adaptées aux véhicules.

La lenteur du développement des piles à combustible ne peut s'expliquer par les seules raisons déjà citées, elle est aussi expliquée par la complexité et l'aspect multi-échelle d'une pile à combustible. En effet, au cœur de la pile, il y a des réactions électrochimiques qui permettent la production d'électricité. C'est l'élément central de la pile et son principe est connu de longue date. Par contre, afin de permettre ces réactions, il est nécessaire de créer un système complexe autour du cœur de la pile pour par exemple permettre l'apport des réactifs ou permettre le contrôle en température de la pile. Tous ces éléments autour du cœur de la pile sont indispensables au fonctionnement de la pile. L'ensemble de ces éléments et le cœur de la pile sont alors définis comme un système pile à combustible.

Les recherches entourant les systèmes pile à combustible dans l'optique de leurs améliorations peuvent ainsi intervenir sur plusieurs aspects de ce système. Des recherches peuvent se faire sur le cœur de la pile pour améliorer la production d'électricité ou pour réduire son coût de fabrication. Mais il est aussi possible de chercher à améliorer le système en améliorant les performances de chaque élément entourant le cœur de pile. En effet, l'électricité produite par la pile sert à alimenter tous les autres éléments, ainsi s'ils sont peu efficaces, le rendement global du système sera faible et le système pile à combustible ne sera pas utilisable.

C'est dans cette optique que nous allons nous intéresser à un élément spécifique des systèmes pile à combustible : les systèmes de gestion des gaz anodiques et plus précisément le système de recirculation des gaz anodiques.

L'objectif de cette thèse est ainsi d'étudier un système de recirculation des gaz anodiques utilisant des phénomènes électrochimiques afin de mettre en mouvement les gaz. Cette thèse devra aussi expliquer les différents phénomènes qui interviennent lors du fonctionnement de ces systèmes. Enfin elle devra mettre en avant les avantages et les inconvénients apportés par ces systèmes ainsi que leur impact sur le rendement global du système.

Les travaux effectués au cours de cette thèse sont fortement inscrits dans un contexte industriel. Ils ont été réalisés en collaboration avec la société SymbioFCCell qui a fourni un système pile à combustible

PEM complet et qui a permis la conception de différents prototypes suivant des critères de conception industriels.

Le présent manuscrit se décompose en six chapitres.

Le premier chapitre présentera les piles à combustible en général et se concentrera sur le fonctionnement de la pile PEM. Nous y parlerons des spécificités de ce type de pile et des différents éléments permettant la production d'électricité. Nous nous concentrerons sur les phénomènes intervenant au cœur de la pile qui permettent cette production.

Le second chapitre se détachera de la problématique de la production d'électricité et s'intéressera aux différents phénomènes parasites qui peuvent intervenir dans la pile. Leurs causes mais surtout leurs impacts possibles sur le système seront également discutés. Ce chapitre permettra de mettre en avant l'ensemble des problèmes que doit gérer le système pile à combustible.

Le troisième chapitre présentera l'ensemble des composants du système pile à combustible PEM typique et la façon dont ils prennent en charge les différents phénomènes se produisant dans la pile. Le rendement des piles à combustible PEM sera alors présenté et l'influence des différents composants sera alors discutée. Une attention particulière sera portée aux systèmes de gestion des gaz anodiques existants.

Le quatrième chapitre s'intéressera à un système de gestion des gaz anodiques appelé le *Pressure Swing Recirculation System*. Il s'agit d'une boucle de recirculation permettant la gestion des gaz anodiques utilisant un phénomène électrochimique et une électrovanne pour mettre les gaz en mouvement. Dans une première partie le fonctionnement innovant de ce système sera expliqué. Par la suite, une étude analytique et une étude numérique seront présentées. Elles ont permis de mettre en avant l'influence des différents composants de cette boucle de recirculation. Mais elles ont surtout permis le dimensionnement d'un prototype, utilisé dans l'étude expérimentale du chapitre suivant.

Le cinquième chapitre présentera alors l'étude expérimentale. Celui-ci s'articule sur une évolution progressive du prototype qui a été modifié à chaque itération en prenant en compte les résultats obtenus grâce à l'itération précédente. Cela nous permettra alors de présenter le prototype final adapté et intégrable à un système pile à combustible spécifique et de présenter les performances du système pile à combustible complet.

Le sixième chapitre présentera lui une pompe non-mécanique : la pompe électrochimique d'hydrogène qui utilise un phénomène électrochimique pour pomper l'hydrogène. Cette pompe a un fonctionnement permettant le pompage exclusif de l'hydrogène que nous expliquerons et que nous mettrons en avant à travers une étude expérimentale. Enfin différents systèmes utilisant cette pompe seront présentés, notamment un système de recirculation d'hydrogène.

Chapitre I : Description théorique de la pile à combustible PEM

Table des matières

I.1 Introduction.....	- 18 -
I.2 Aspect théorique de la conversion d'énergie.....	- 18 -
I.2.1 Convertisseur d'énergie chimique en énergie électrique	- 18 -
I.2.2 Principe électrochimique.....	- 19 -
I.2.3 Différents types de pile	- 20 -
I.2.3.1 SOFC.....	- 21 -
I.2.3.2 MCFC	- 21 -
I.2.3.3 PAFC.....	- 22 -
I.2.3.4 AFC.....	- 22 -
I.2.3.5 PEMFC.....	- 23 -
I.3 Les piles à combustible PEM	- 23 -
I.3.1 Description de la pile PEM.....	- 24 -
I.3.1.1 Electrolyte.....	- 25 -
I.3.1.2 Electrode	- 26 -
I.3.1.3 Assemblage MEA	- 26 -
I.3.1.4 Couche de diffusion.....	- 27 -
I.3.1.5 Plaques terminales	- 27 -
I.3.1.6 Cellule unitaire.....	- 28 -
I.3.2 Réponse en tension de la cellule unitaire	- 28 -
I.3.2.1 Réponse théorique	- 28 -
I.3.2.2 Réponse effective.....	- 29 -
I.3.3 Mise en stack.....	- 31 -
I.4 Conclusion	- 32 -
I.5 Bibliographie.....	- 33 -

Table des figures

<i>Figure 1 : Principe d'une pile ou d'une batterie</i>	- 20 -
<i>Figure 2 : Vue éclatée d'une cellule d'une pile PEMFC</i>	- 24 -
<i>Figure 3 : Courbe tension courant typique d'une pile PEM</i>	- 30 -
<i>Figure 4 : Principe électrique et pneumatique d'un stack</i>	- 32 -

I.1 Introduction

Ce premier chapitre va se concentrer sur la présentation générale des piles à combustible et plus particulièrement sur celle des piles à combustible PEM. Nous présenterons les différents phénomènes qui permettent la production d'électricité ainsi que les différents éléments de la pile qui permettent de les mettre en œuvre. Pour ce faire, nous commencerons par expliquer le comportement théorique de la réaction électrochimique qui permet le dégagement d'électrons et donc la production d'électricité. Puis nous ferons un rapide état des lieux des différentes technologies existantes avant de nous intéresser plus spécifiquement à la technologie PEM et aux éléments qui la composent. Cela nous permettra alors d'expliquer les performances et les limites liées à la pile dans les systèmes pile à combustible PEM.

I.2 Aspect théorique de la conversion d'énergie

Dans un premier temps, nous allons présenter le principe de fonctionnement d'une pile et par extension celui d'une pile à combustible. Néanmoins, avant cela nous allons voir ce qui différencie une pile à combustible d'une pile « classique ».

I.2.1 Convertisseur d'énergie chimique en énergie électrique

Les piles à combustible sont des systèmes complexes permettant la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique et thermique en faisant intervenir des réactions électrochimiques. Elles sont en ce sens semblables aux piles « classiques » et aux batteries qui font intervenir les mêmes phénomènes. Il faut noter que ces deux systèmes sont identiques, seule une différence sémantique les sépare. Dans la suite du manuscrit, seule la terminologie de batterie sera conservée, le terme pile étant réservé aux seules piles à combustible.

Dans le cas des piles et des batteries, le phénomène fondamental est une réaction électrochimique au cours de laquelle un dégagement d'électrons se produit. Pour que ces réactions se fassent, il faut logiquement qu'il y ait des réactifs. C'est sur la gestion des réactifs que les piles et les batteries se

différencient. Les batteries embarquent une quantité limitée de réactifs qui finira par s'épuiser, provoquant ainsi, l'arrêt de la production d'électricité. Même si, dans la plupart des cas, ces réactifs peuvent être régénérés par la recharge de la batterie par une source électrique extérieure. Cela empêche la production en continu d'électricité.

Dans le cas d'une pile à combustible, les réactifs sont apportés en continu ce qui permet si l'apport de réactif n'est pas interrompu de produire de l'électricité sur des durées très longues. Cela permet alors de s'affranchir d'une recharge électrique de la batterie car les réactifs ne sont jamais épuisés.

Il faut noter que, du fait de ces fonctionnements différents, les piles et les batteries ont des utilisations différentes. Par exemple, une batterie produira de l'électricité sur des durées plus courtes. Mais elle permettra des variations de production d'électricité violentes puisque, l'ensemble des réactifs sont déjà présents. A l'inverse, une pile pourra produire de l'électricité sur des durées plus longues, mais du fait de contraintes d'approvisionnement des réactifs, elle aura des difficultés à produire un courant électrique fortement instationnaire. De même, un système pile est à priori plus complexe que celui d'une batterie qui ne nécessite pas la mise en place de circuit d'approvisionnement en réactifs.

Etudions maintenant le principe électrochimique qui permet la production d'électricité.

I.2.2 Principe électrochimique

Les piles font intervenir deux réactifs, un combustible et un comburant, intervenant dans deux demi-réactions électrochimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent intervenir sur des catalyseurs. Le siège de ces réactions est dénommé électrode. Les deux réactions sont les suivantes : le combustible est oxydé et le comburant est réduit. Ces deux réactions provoquent la libération d'ions et d'électrons. L'électrode où sont libérés les électrons est appelé anode. L'autre électrode est nommée cathode. Les deux réactifs sont séparés par un électrolyte imperméable aux réactifs, isolant électrique et conducteur ionique. Sous l'effet du champ électrique causé par les deux réactions, les ions traversent alors l'électrolyte pour aller d'une électrode à l'autre alors que les électrons vont de l'anode à la cathode à travers un circuit électrique externe créant ainsi un courant électrique. La figure suivante présente les différents éléments d'une pile.

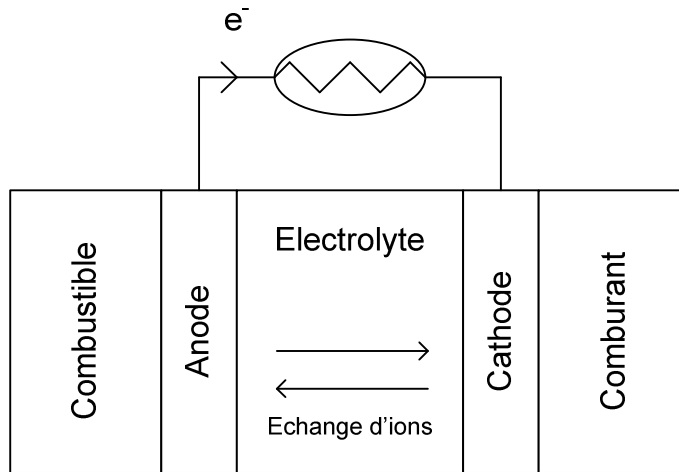


Figure 1 : Principe d'une pile ou d'une batterie

Ces réactions électrochimiques apparaissent de la même façon dans les piles et dans les batteries. Dans ces deux cas, elles peuvent faire intervenir différents couples comburant-combustible et différents électrolytes adaptés au couple en questions. Nous allons par la suite présenter différentes technologies de pile à combustible et nous expliciterons les différentes réactions propres à chaque pile.

I.2.3 Différents types de pile

Différentes technologies ont été développées au cours du temps, les technologies que nous allons présenter sont toujours utilisées de nos jours mais ont chacune leurs domaines d'applications. Elles se différencient par les réactifs utilisés et l'électrolyte mis en œuvre et qui impose les conditions d'utilisation des piles, notamment en termes de température, ce qui permet de les classer sous différents types.

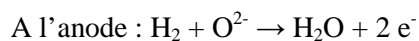
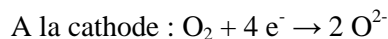
Ainsi, on distingue deux grandes familles :

Les piles hautes températures qui sont composées des piles à oxyde solide (Solid Oxide Fuel cell, SOFC) et des piles à carbonates fondus (Melted Carbonate Fuel Cell, MCFC). Elles ont l'avantage de ne pas utiliser de matériaux nobles sur leurs électrodes et d'avoir une grande tolérance aux polluants dans les gaz réactifs. En contre partie, leurs hautes températures les limitent, à l'heure actuelle, à des applications statiques et stationnaires.

Les piles basses températures qui sont composées des piles à acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), des Piles alcalines (Alkaline Fuel Cell, AFC) et des piles à membrane échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC). La description des différentes piles s'appuie sur la littérature [1].

I.2.3.1 SOFC

Les SOFC sont étudiées depuis les années 30, elles utilisent l'hydrogène et l'oxygène comme réactifs autour d'un électrolyte solide. Les deux demi-réactions mises en jeu au sein de cette pile sont :



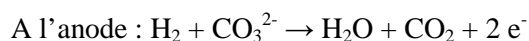
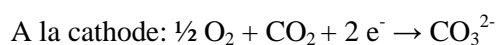
L'électrolyte a pour particularité de n'être conducteur ionique qu'à haute température c'est-à-dire entre 650°C et 900°C. Il impose donc une température de fonctionnement élevée et induit différents avantages et contraintes.

La température élevée permet d'avoir des cinétiques de réactions suffisamment élevées pour permettre de s'affranchir de métaux nobles, catalyseurs, sur les électrodes. De même, les températures élevées permettent de considérer une cogénération, c'est à dire une utilisation de la chaleur produite, afin d'améliorer le rendement global du système.

En contre partie, cette température risque de faciliter la corrosion des différents éléments de la pile. De même, les températures et les pressions rendent difficile la prévention des fuites. Enfin, le démarrage de la pile impose un préchauffage de celle-ci afin de permettre d'avoir une conductivité ionique suffisante pour permettre le fonctionnement de la pile. Au final, cette technologie est préférée pour des applications statiques et stationnaires

I.2.3.2 MCFC

Les autres piles hautes températures sont les MCFC qui fonctionnent à une température de 600°C. Elles utilisent comme électrolyte des carbonates fondus (carbonate de lithium et de potassium) contenus dans une matrice en céramique. Les différentes réactions électrochimiques sont :

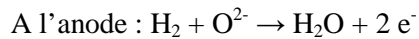
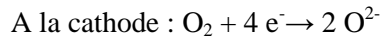


La réaction à la cathode impose un apport de dioxyde de carbone, celui-ci peut être récupéré à l'anode avant d'être réinjecté à la cathode.

Là encore la haute température permet de s'affranchir de catalyseurs en métaux nobles et de faciliter la cogénération et le reformage interne. On retrouve malgré tout les mêmes contraintes de fuite. Là encore, un fonctionnement statique et stationnaire est préféré.

I.2.3.3 PAFC

Les piles à acide phosphorique sont des piles qui fonctionnent à des températures comprises entre 150°C et 220°C. Elles font intervenir le couple hydrogène et oxygène aux électrodes et utilisent de l'acide phosphorique (H_3PO_4) comme électrolyte. Celui-ci est maintenu dans une matrice généralement en carbure de silicium. Les demi-réactions mises en jeu sont :



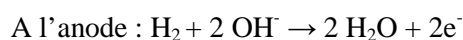
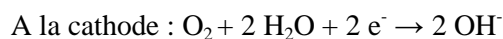
L'avantage de cette technologie est une bonne tolérance au CO, jusqu'à 5% du volume de gaz réactifs, ce qui permet l'utilisation d'hydrogène issu de réformage. Là encore, la chaleur issue de la réaction peut être utilisée pour faire de la cogénération.

L'inconvénient majeur de cette technologie est le fait que l'acide phosphorique se solidifie à une température de 42°C et que ce changement d'état s'accompagne logiquement d'une variation de volume qui peut endommager la pile. Ainsi, la pile doit être maintenue à une température supérieure à la température de solidification de l'électrolyte.

I.2.3.4 AFC

Les piles AFC ont été grandement développées au cours des années 60, elles ont été notamment utilisées lors du programme Apollo. Elles utilisent un électrolyte liquide à base d'hydroxyde de potassium (KOH) en milieux aqueux.

Les deux demi réactions sont :

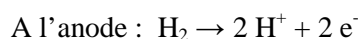
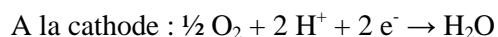


La gestion de l'électrolyte est un point important de cette technologie. Celui-ci est liquide et est maintenu entre les deux électrodes. La gestion de cet électrolyte est importante car, au cours du fonctionnement de la pile, des gradients de concentration en KOH risquent d'apparaître à cause de la dilution causée par la production d'eau à l'anode. Cela impose la mise en place de différents systèmes afin d'homogénéiser l'électrolyte, par exemple la mise en place d'un système de recirculation à pompe. Suivant la concentration en KOH, la pile peut fonctionner jusqu'à 250°C et peut démarrer à des températures ambiantes. Cela permet ainsi, un démarrage simple de la pile. En contrepartie, la température modérée impose l'utilisation de catalyseurs en métaux nobles même si d'autres métaux que le platine peuvent être utilisés, notamment en alliages intermétalliques.

Enfin, l'électrolyte peut subir une carbonatation du fait du CO₂ présent dans l'air à la cathode, ce qui dégrade le fonctionnement de la pile. Cette possibilité limite les utilisations actuelles de cette pile pour des applications anaérobies avec de l'oxygène pur.

1.2.3.5 PEMFC

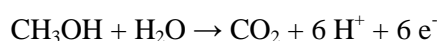
Les piles PEM sont elles aussi développées depuis les années 60, elles utilisent une membrane polymère perfluorée sulfonée comme électrolyte. Cette pile fait intervenir les réactions suivantes :



A cause de la membrane, les températures de fonctionnement sont limitées à 90°C. Mais des recherches sont menées pour élever la température de d'utilisation de ces membranes. Cette température basse permet là encore un démarrage rapide du système, mais en contre partie impose l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs.

A la différence des piles alcalines, les PEMFC sont peu impactées par le CO₂ ce qui permet l'utilisation d'air comme comburant et rend donc la technologie PEM, plus adaptée pour des applications embarquées aérobie, comme par exemple dans un véhicule. Néanmoins, ces piles sont très impactées par la présence de CO dans les gaz anodiques, ce qui limite l'utilisation d'hydrogène issu du reformage.

A noter, cette technologie peut utiliser du méthanol ou d'autres alcools comme combustible, celui-ci est alors oxydé à l'anode selon la réaction:



Le CO₂ doit alors être évacué ; la pile fonctionne alors de la même manière qu'avec de l'hydrogène pur. Les performances de la pile sont moins bonnes que celles d'une pile utilisant de l'hydrogène mais comme le stockage de méthanol est plus simple que celui de l'hydrogène, le système l'est aussi. Cette pile se dénomme DMFC pour *Direct Methanol Fuel Cell*.

Etudions maintenant les éléments de la pile qui permettent son fonctionnement.

I.3 Les piles à combustible PEM

Comme nous l'avons vu à travers cette présentation succincte des différentes technologies de pile à combustible, celles-ci peuvent être complexes afin de permettre la production d'électricité. Nous allons présenter plus précisément les éléments de la pile PEM qui permettent les différents

phénomènes qui amènent à la production d'électricité. Commençons par décrire ces différents éléments.

I.3.1 Description de la pile PEM

L'élément élémentaire d'une pile à combustible est appelé une cellule. Elle se compose de :

- En son centre, l'électrolyte, dans le cas d'une pile PEM, la membrane échangeuse de protons.
- De deux électrodes situées de part et d'autre de l'électrolyte, qui permettent les réactions chimiques.
- De deux couches de diffusion (*Gas Diffusion Layer, GDL*) posées sur les électrodes et qui permettent l'approvisionnement en gaz des réactifs vers les électrodes ainsi que la conduction des électrons.
- De deux plaques terminales qui permettent de maintenir l'étanchéité de la cellule, d'alimenter celle-ci en réactifs et de permettre le contact électrique entre les différents éléments. Elles peuvent également permettre la gestion thermique de la pile. Par exemple la chauffe de celle-ci quand la puissance thermique n'est pas suffisante, ou son refroidissement dans le cas contraire.

La figure suivante présente cette architecture :

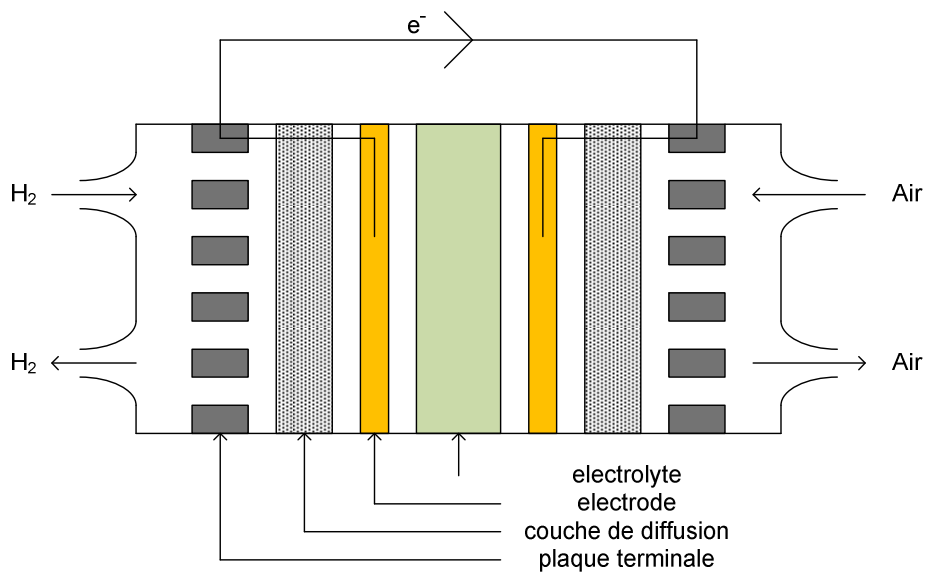


Figure 2 : Vue éclatée d'une cellule d'une pile PEMFC

Il s'agit d'une vue éclatée. Les deux plaques terminales sont maintenues serrées afin d'assurer l'étanchéité de la pile et de permettre le contact entre les différents éléments. L'ensemble de ces éléments est présent dans toutes les technologies de pile à combustible où ils ont sensiblement les mêmes fonctions. Elles seront néanmoins décrites dans les paragraphes suivants dans le cadre d'une pile à combustible PEM.

I.3.1.1 Electrolyte

Un électrolyte est un conducteur ionique et un isolant électrique. Il permet le passage exclusif d'ions. La différence de potentiel entre l'anode et la cathode provoque un entrainement des charges par électro-osmose. Comme l'électrolyte est un isolant électrique, seuls les ions le traversent. Pour maintenir un équilibre électrique, les électrons sont alors contraints de parcourir le circuit électrique externe, ce qui crée le courant dans ce circuit. L'électrolyte a aussi le rôle secondaire d'empêcher le contact direct entre les deux réactifs. Il est donc fondamental pour le bon fonctionnement d'une pile à combustible.

Dans le cas d'une pile PEM, il est constitué d'une membrane acide permettant l'échange d'ions en polymère (ionomère). Ces membranes permettent le passage des ions hydrogène, elles ont également une grande étanchéité aux réactifs, même si une légère perméabilité, qui risque d'impacter le comportement de la pile, subsiste (cf II.2.2). Plus la membrane est fine, plus le transport des ions est aisé mais plus la perméabilité aux gaz augmente.

Il existe plusieurs types de membrane, mais les plus couramment utilisées sont les membranes de type Nafion, développées par Dupont de Nemours. Des membranes de ce type seront utilisées dans les piles étudiées dans ce manuscrit. Elles sont constituées d'un squelette en PTFE (Téflon) sur lequel sont greffées des chaînes perfluorosulfonées. En présence d'eau, il y a séparation entre des phases hydrophobes, constituées du squelette perfluorocarboné (chaîne $-CF_2-CF_2-$) et des phases hydrophiles, où se trouvent les sites sulfonates et de l'eau. Des ions hydrogène peuvent alors s'associer aux sites sulfonates ($-SO_3^-/H_3O^+$). En présence d'un potentiel électrique au travers de la membrane, les ions vont migrer par électro-osmose avec les molécules d'eau, les groupes sulfonates demeurant fixes car liés à la structure en Téflon. Le phénomène d'électro-osmose sera décrit plus précisément par la suite (cf II.2.1.1). Néanmoins, nous pouvons voir que les mécanismes de transport des ions hydrogènes sont très fortement dépendants de l'hydratation de la membrane. Nous verrons par la suite (cf III.3) comment est gérée l'humidification de la membrane.

Les membranes sont les éléments qui limitent la température de fonctionnement des piles. Par exemple, le fait qu'elles soient humidifiées fait qu'elles peuvent être dégradées à des températures négatives lors du gel et du dégel de l'eau [2][3]. De même à cause de problème d'humidification et de vitrification du polymère, les températures de fonctionnement sont de l'ordre de 70°C [4]. Des études sont en cours afin d'élever cette température de fonctionnement, ce qui aura pour effet d'augmenter la résistance aux polluants, et d'améliorer les performances en augmentant les cinétiques des réactions. Les membranes ont une épaisseur qui varie usuellement entre 20 et 25 μm .

Les électrodes sont plaquées sur chaque face de la membrane électrolyte.

I.3.1.2 Electrode

Les électrodes sont les sites des réactions électrochimiques. Elles sont différenciées suivant les réactions mise en jeu. L'anode est le lieu où intervient l'oxydation, la réaction qui dégage des électrons. La cathode est le lieu où des électrons sont absorbés au cours de la réaction. Les électrodes doivent ainsi permettre le transfert des électrons mais également des ions mis en jeu dans les réactions.

Les températures relativement basses des piles PEM imposent l'utilisation de catalyseurs afin de permettre les réactions chimiques. Ce catalyseur est usuellement du platine qui permet d'améliorer la cinétique de la réaction en particulier celle de la réduction d'oxygène qui est une réaction très lente. Aux vues de la rareté et du coût du platine, celui-ci n'est pas utilisé de manière brute dans les électrodes mais est intégré à un support carboné directement en contact avec la membrane.

Pour concevoir cette structure, des particules de platine ou d'alliage de platine sont dispersées sur du un support carboné mésoporeux (charbon actif, nanotubes) qui permet le transport des électrons dégagés ou absorbés par les réactions chimiques. De plus ces particules doivent être en contact avec l'électrolyte afin de permettre la diffusion des ions vers celui-ci. L'apport de réactifs sur le catalyseur est fait quand à lui par les couches de diffusion qui seront décrites par la suite (cf I.3.1.4).

La rareté du platine a amené de nombreux développements au cours des dernières décennies. Ainsi des améliorations sur l'utilisation du platine a permis de réduire considérablement la quantité de platine nécessaire. De même, le développement de nouveaux catalyseurs à base d'alliages de platine qui n'affectent pas les performances de la pile sont à l'étude [5][6][7].

Un élément important pour le bon fonctionnement de la pile est la façon dont vont interagir l'électrode et la membrane. Afin de permettre de bonnes interactions, ces deux éléments sont fabriqués au sein d'un seul et même assemblage, l'assemblage membrane électrode ou MEA (*Membrane Electrode Assembly*).

I.3.1.3 Assemblage MEA

Au lieu de la réaction, les réactifs, les ions et les électrons doivent pouvoir interagir. Or, ces éléments arrivent de différentes sources. Les ions proviennent de l'électrolyte ou s'acheminent vers lui, les réactifs viennent de la couche de diffusion et les électrons proviennent de l'électrode ou vont vers celle-ci. La réaction ne peut alors intervenir qu'à l'interface de ces 3 éléments, on parle alors de point triple.

Ce point triple est le lieu des réactions chimiques. Afin d'augmenter ce nombre de points triples, de petites structures constituées de platine et de graphite ou de noir de carbone sont pulvérisées directement sur la membrane afin de permettre une grande densité et une grande dispersion de points triples de petite taille, ce qui permet d'avoir de bonnes performances de la pile grâce à ce grand

nombre de points triples et donc de lieux siège de réactions. La faible taille des particules permet également d'optimiser la quantité de platine utilisée dans les électrodes puisque dans ces conditions, la surface active de platine est maximale par rapport à la masse considérée.

A noter, la réaction d'oxydation de l'hydrogène étant plus « facile » (cinétique plus rapide) que celle de la réduction de l'oxygène, les besoins en platine sont moindres. Ainsi pour la pile que nous utiliserons, le taux de platine est de 0.1 mg/cm² à l'anode et de 0.4 mg.cm² de platine à la cathode.

Là encore, de nombreuses études sont menées afin d'améliorer ces « structures » notamment en terme de dégradations dans le temps [8][9].

Les couches de diffusion sont plaquées sur cette assemblage ce qui permet à la fois la diffusion des réactifs mais également la conduction des électrons.

1.3.1.4 Couche de diffusion

Les couches de diffusion sont placées entre les électrodes et les plaques terminales, elles permettent l'acheminement des réactifs vers les sites réactionnels, elles permettent également l'évacuation des produits de la réaction, typiquement celui de l'eau à la cathode. Mais elles permettent également le transport des électrons des sites catalytiques vers les plaques bipolaires.

Dans le cadre des piles PEM, il s'agit d'une matrice poreuse, afin de permettre la diffusion des gaz. Elle est constituée de graphite afin de permettre la conduction électrique et imprégnée de PTFE afin de la rendre hydrophobe et de faciliter l'évacuation de l'eau. Une des difficultés liées à ces couches de diffusion est leur tendance à s'écraser entre l'AME et les plaques terminales lors du serrage de la pile. Les GDL sont alors comprimées ce qui réduit la taille des pores de la matrice et qui impacte la diffusion des réactifs. Il est donc nécessaire de limiter le serrage de la pile notamment grâce à l'utilisation de joints qui permettent à la fois d'assurer l'étanchéité de la pile et de limiter la contrainte sur la GDL. Comme pour les composants précédents, celui-ci est également l'objet de nombreuses recherches notamment pour améliorer les phénomènes de diffusion [10][11].

Enfin ces éléments sont maintenus en place par les plaques terminales.

1.3.1.5 Plaques terminales

Les plaques terminales sont placées en contact avec les couches de diffusion et leur fonction première est de permettre l'approvisionnement des réactifs sur l'ensemble de la couche de diffusion. Pour ce faire, les plaques sont parcourues de canaux de formes diverses permettant la distribution des réactifs sur les surfaces des GDL. La couche de diffusion permet alors une répartition homogène de ces réactifs sur la surface active. La forme de ces canaux d'approvisionnement est très variable : un seul serpent, des canaux rectilignes parallèles, des canaux ondulés parallèles ou différentes combinaisons

de ces éléments. De plus, ils peuvent être de différentes profondeurs et largeurs afin de faciliter plus ou moins le transport de réactifs.

De plus, ces plaques sont les seuls éléments rigides de la pile. Elles permettent donc d'assurer la tenue mécanique de celle-ci.

Enfin comme tous les éléments de la pile à l'exception de l'électrolyte, c'est un conducteur électrique permettant le passage des électrons vers les collecteurs de courants.

Pour les piles PEM, ces plaques peuvent être soit métalliques soit en graphite ou en matériaux composites chargés en graphite. Ces deux éléments étant conducteurs, la différence se fait sur l'usinage et la tenue mécanique. Les plaques en graphite sont plus difficiles à usiner mais elles sont très rigides. A l'inverse les plaques métalliques qui sont mises en œuvre par emboutissage, sont plus facile à réaliser mais ont tendance à se déformer et un traitement de surface est nécessaire pour éviter tout phénomène de corrosion.

I.3.1.6 Cellule unitaire

Ces différents éléments sont ainsi assemblés au sein d'une cellule unitaire qui a pour but de délivrer un courant électrique à une tension donnée. Nous allons maintenant nous intéresser à la réponse en tension de la pile.

I.3.2 Réponse en tension de la cellule unitaire

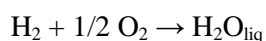
I.3.2.1 Réponse théorique

La réaction chimique de l'hydrogène et de l'oxygène est une réaction d'oxydoréduction. Elle permet de transformer de l'énergie chimique en énergie électrique, selon l'équation :

$$\Delta G + nFE_{eq} = 0$$

Avec G, l'énergie libre de Gibbs, E_{eq} le potentiel thermodynamique de la pile à l'équilibre (à courant nul), n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction et F le nombre de Faraday, qui représente la quantité de charges électriques par mole d'électrons.

Dans le cas de la pile à combustible PEM, la réaction d'oxydoréduction est :



Dans les conditions standards, 1 atm et 25°C, on a $\Delta G = -237$ kJ/mole H_2 consommée, ce qui nous montre que cette réaction est exothermique et $n = 2$.

A partir de la relation précédente, on obtient alors :

$$E_{eq} = -\frac{\Delta G}{nF} = 1.23 \text{ V}$$

Cette valeur est la valeur théorique de tension d'une cellule de pile à combustible PEM lorsque le courant est nul.

Néanmoins, il nous faut noter que le calcul fait avec l'énergie libre de Gibbs ne prend pas en compte la variation d'entropie lors de la réaction. Si l'on souhaite estimer le rendement théorique à l'équilibre η_{eq} d'une pile à combustible, il nous faut considérer l'enthalpie de la réaction. On obtient alors avec les conditions standards, $\Delta H = -285 \text{ kJ/mole H}_2$ consommée.

$$\eta_{eq} = -\frac{\Delta G}{\Delta H} = 0.83$$

On a donc un rendement bien plus élevé que pour des moteurs thermiques classiques qui ont un rendement maximal de l'ordre de 40%. Par ailleurs, il nous faut noter que ce calcul de rendement se fait à courant nul, ce qui apparaît contreproductif pour une pile.

Étudions maintenant le comportement en tension de la pile lorsque celle-ci débite du courant.

1.3.2.2 Réponse effective

Au cours du fonctionnement de la pile PEM, l'influence de différents phénomènes va apparaître progressivement, au fur et à mesure que le courant délivré par la pile augmente. Nous allons ainsi décrire les différents phénomènes qui interviennent dans la pile, au cours de cette évolution.

La figure suivante représente la réponse en tension d'une cellule unitaire d'une pile PEM en fonction du courant produit par cette pile.

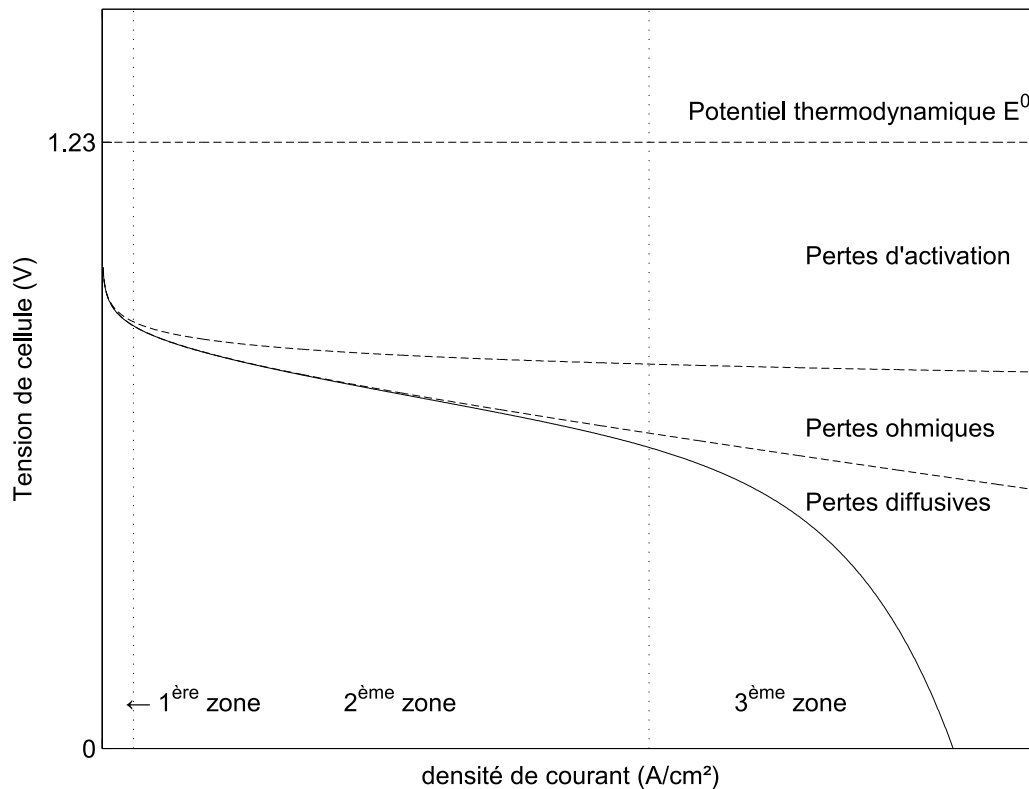


Figure 3 : Courbe tension courant typique d'une pile PEM

Nous pouvons voir que cette réponse en tension peut se découper en 3 zones distinctes dans lesquelles les proportions des différents phénomènes varient.

Dans un premiers temps, nous pouvons voir que la tension théorique de 1.23V n'est pas atteinte en circuit ouvert ($I=0A$). Cela est due aux irréversibilités de la réaction de réduction de l'oxygène qui crée une surtension et qui réduit donc la tension en circuit ouvert. En réalité, suivant la pile, cette tension est plutôt de l'ordre de 0.9V.

1^{ère} zone : Les premières pertes qui apparaissent dans la réponse en tension de la pile pour des courants faibles, sont essentiellement les pertes d'activation. Elles sont dues à la mauvaise cinétique de réaction sur les électrodes, notamment celle de la réduction de l'oxygène à la cathode.

2^{ème} zone : Le comportement linéaire de la réponse en tension est principalement dû aux pertes causées par la résistance électrique des éléments de la pile et à la résistance ionique de la membrane. Ces différentes pertes étant proportionnelles au transfert de charge, cela explique le comportement linéaire. On les appelle pertes ohmiques.

3^{ème} zone : La dernière zone se caractérise par l'importance des pertes par diffusion des gaz. Elles apparaissent lorsque les réactifs n'atteignent plus les électrodes dans les bonnes conditions. A courant

élevé, la consommation importante de réactifs provoque une baisse de pression aux électrodes qui provoque un changement des conditions de la réaction et donc une perte de performance. Cette zone n'est pas infinie, il existe un courant maximal auquel la réponse en tension est nulle et où tout le potentiel électrique de la réaction est transformé en chaleur. En pratique à cause du dégagement de chaleur important, l'extrémité de cette zone n'est pas utilisée.

La tension du point de fonctionnement nominal d'une pile à combustible PEM est de l'ordre de 0.6 V. Ce point se situe habituellement dans la zone 2 où les pertes par diffusion sont faibles. Pour prendre en compte cette évolution de la réponse en tension en fonction du courant produit, on introduit alors le rendement cellule :

$$\eta_{cellule} = \frac{\text{énergie électrique produite par une mole de combustible}}{PCS} = \eta_{eq} \cdot \frac{U_{cellule}}{E^0}$$

Avec PCS, le pouvoir calorifique supérieur, $U_{cellule}$ la tension de cellule et E^0 la tension théorique en boucle ouverte.

En fonctionnement nominal, pour une tension de cellule de l'ordre de 0.6V, ce rendement est de l'ordre de 40%.

I.3.3 Mise en stack

La tension au point de fonctionnement nominal d'une pile à combustible PEM varie entre 0.6V et 0.7V. Afin d'obtenir une tension de pile utilisable, et donc plus élevée, différentes cellules unitaires sont mises en série électriquement.

Cette mise en série se fait au sein d'un empilement de cellule, en anglais un *stack*, qui permet à la fois la mise en série électrique des cellules mais également l'alimentation en parallèle en gaz réactifs des différentes cellules. Cette alimentation en parallèle permet alors d'avoir théoriquement les mêmes conditions de réactions dans toutes les cellules du stack.

Pour permettre cet empilement, les plaques « terminales » situées au milieu du stack sont remplacées par des plaques bipolaires qui permettent l'alimentation en réactifs des différentes cellules et qui assurent également la conduction des électrons d'une cellule à l'autre (cf figure 4) ainsi que le passage d'un fluide caloporteur permettant le refroidissement de la pile.

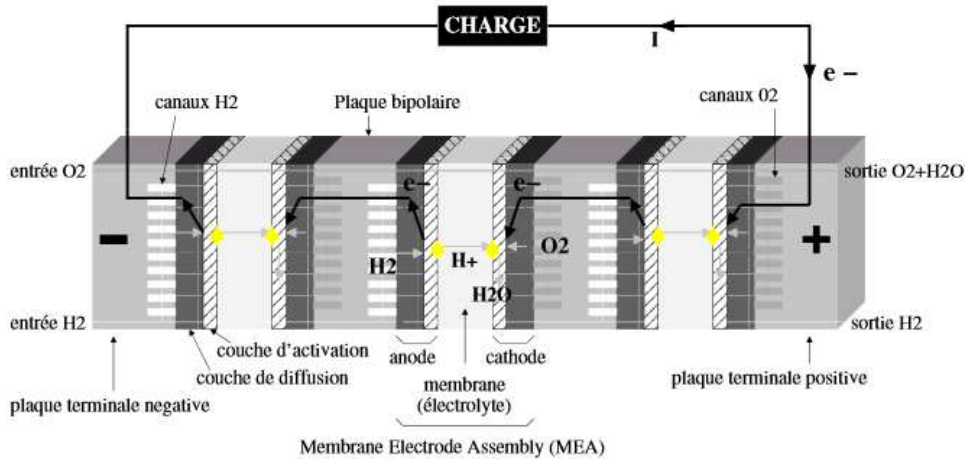


Figure 4 : Principe électrique et pneumatique d'un stack

Les spécificités et le design des plaques bipolaires seront présentés dans le chapitre 3 qui présentera l'ensemble des systèmes qui permettent le fonctionnement de la pile.

I.4 Conclusion

La description de ces différentes technologies de pile à combustible et plus spécifiquement de la pile PEM, nous a permis de mettre en avant la grande variété de technologies différentes existantes dans la pile à combustible.

Une étude plus poussée des piles à combustible PEM nous a surtout permis de présenter la difficulté à situer l'influence des différents éléments permettant la production électrique. Au seul niveau de la cellule unitaire, l'électrolyte, les électrodes, les couches de diffusion et les plaques bipolaires doivent permettre la synergie des différents transferts de charges, de réactifs et de produits de la réaction.

Chacun de ces éléments ont fait et font toujours l'objet de nombreuses études afin de permettre une amélioration des performances de la pile ou une réduction du coût de ces éléments.

Nous avons présenté les différents phénomènes qui interviennent dans la pile à combustible et qui permettent la production d'électricité. Nous allons par la suite nous intéresser aux autres phénomènes qui interviennent dans la pile mais qui ne participent pas directement à la production d'électricité.

I.5 Bibliographie

- [1] F. Barbir, « Fuel Cell Basic Chemistry, Electrochemistry and Thermodynamics », *MINIMICRO FUEL CELLS Fundam. Appl.*, p. 13–26, 2008.
- [2] Q. Yan, H. Toghiani, Y.-W. Lee, K. Liang, et H. Causey, « Effect of sub-freezing temperatures on a PEM fuel cell performance, startup and fuel cell components », *Spec. Issue Sel. Pap. Present. Int. Workshop Molten Carbonate Fuel Cells Relat. Sci. Technol. 2005 Together Regul. Pap.*, vol. 160, n° 2, p. 1242-1250, oct. 2006.
- [3] G. Gavello, J. Zeng, C. Francia, U. A. Icardi, A. Graizzaro, et S. Specchia, « Experimental studies on Nafion® 112 single PEM-FCs exposed to freezing conditions », *Hysydays*, vol. 36, n° 13, p. 8070-8081, juill. 2011.
- [4] J. S. Wainright, M. H. Litt, et R. F. Savinell, « High-temperature membranes », in *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [5] E. Antolini, R. R. Passos, et E. A. Ticianelli, « Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 48, n° 3, p. 263-270, déc. 2002.
- [6] H. R. Colón-Mercado et B. N. Popov, « Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 155, n° 2, p. 253-263, avr. 2006.
- [7] S. Hidai, M. Kobayashi, H. Niwa, Y. Harada, M. Oshima, Y. Nakamori, et T. Aoki, « Changes in electronic states of platinum-cobalt alloy catalyst for polymer electrolyte fuel cells by potential cycling », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 20, p. 8340-8345, oct. 2011.
- [8] S. Thanasilp et M. Hunsom, « Effect of MEA fabrication techniques on the cell performance of Pt-Pd/C electrocatalyst for oxygen reduction in PEM fuel cell », *Fuel*, vol. 89, n° 12, p. 3847-3852, déc. 2010.
- [9] D. Seo, J. Lee, S. Park, J. Rhee, S. W. Choi, et Y.-G. Shul, « Investigation of MEA degradation in PEM fuel cell by on/off cyclic operation under different humid conditions », *3rd Annu. Korea-USA Jt. Symp. Hydrog. Fuel Cell Technol.*, vol. 36, n° 2, p. 1828-1836, janv. 2011.
- [10] S. Park et B. N. Popov, « Effect of a GDL based on carbon paper or carbon cloth on PEM fuel cell performance », *Fuel*, vol. 90, n° 1, p. 436-440, janv. 2011.
- [11] C. Lim et C. Y. Wang, « Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 24, p. 4149-4156, sept. 2004.

Chapitre II : Description des phénomènes en présence lors du fonctionnement d'un stack de pile à combustible PEM

Sommaire

II.1.Introduction.....	- 36 -
II.2 Ecoulement de matière à travers la membrane.....	- 36 -
II.2.1 Eau	- 37 -
II.2.1.1 Electro-osmose	- 37 -
II.2.1.2 Diffusion	- 38 -
II.2.1.3 Bilan d'eau	- 38 -
II.2.1.4 Assèchement de la membrane.....	- 39 -
II.2.1.5 Engorgement de la membrane.....	- 40 -
II.2.2 Gaz.....	- 40 -
II.2.2.1 Azote.....	- 41 -
II.2.2.2 Oxygène et Hydrogène	- 42 -
II.3 Ecoulement des réactifs	- 43 -
II.3.1 Ecoulement des réactifs en amont du stack	- 44 -
II.3.2 Humidification des gaz	- 45 -
II.3.3 Ecoulements vers les plaques bipolaires.....	- 46 -
II.3.4 Ecoulements dans les plaques bipolaires.....	- 46 -
II.4 Dégagement de chaleur	- 47 -
II.5 Conclusion	- 49 -
II.6 Bibliographie.....	- 50 -

Table des figures

<i>Figure 1 : mouvement d'eau au sein de la pile</i>	- 39 -
<i>Figure 2 : écoulements de gaz à travers la membrane</i>	- 43 -
<i>Figure 3 : Sources de chaleur dans une pile à combustible PEM</i>	- 48 -

II.1.Introduction

La fonction première d'une pile à combustible PEM est la transformation d'énergie chimique en énergie électrique. Cette transformation amène irrémédiablement à une formation d'eau et à un dégagement de chaleur. Ces deux phénomènes sont concomitants de la libération d'électrons et ils doivent donc être pris en compte lors de la conception d'un système pile à combustible. De plus, ils ne sont pas les seuls qui interviennent au sein d'une pile PEM. En effet, les choix de design et notamment la mise en stack, induisent des phénomènes qui peuvent avoir un impact sur les performances de la pile. Ce chapitre a pour objectifs de présenter les différents phénomènes qui interviennent au sein d'une pile à combustible PEM ainsi que leur influence sur la production d'électricité. Les différents phénomènes électrochimiques et électriques ayant été présentés dans le chapitre précédent, ils ne seront pas traités ici.

Nous allons, dans un premier temps, présenter les différents phénomènes qui apparaissent au sein de la membrane. Par la suite, nous nous intéresserons à ceux qui interviennent lors de l'écoulement des réactifs vers leurs sites réactionnels. Enfin nous nous intéresserons aux phénomènes thermiques intervenant au sein de la pile.

II.2 Ecoulement de matière à travers la membrane

La membrane échangeuse de protons est l'élément central de la pile, nous commencerons alors par nous intéresser aux différents phénomènes qui lui sont liés. Dans un premier temps, le cas des écoulements d'eau sera traité puis le cas des écoulements de gaz.

II.2.1 Eau

L'eau est un produit de la réaction chimique entre l'hydrogène et l'oxygène, elle est la contrepartie de la production d'électricité et celle-ci intervient de différentes manières au sein de la pile. Elle a, de plus, une importance capitale dans le fonctionnement de la pile. En effet, afin que la membrane échangeuse de protons soit conductrice ionique et permette ainsi le fonctionnement de la pile, celle-ci doit être hydratée. Cela permet alors le transfert des ions d'hydrogène sous forme aqueuse par électro-osmose de l'anode à la cathode. L'eau est ainsi indispensable au bon fonctionnement de la pile et son imprégnation dans la membrane l'est tout autant. Le premier phénomène relatif à l'eau est lié à l'électro-osmose qui intervient au cœur de la pile.

II.2.1.1 Electro-osmose

Lors du transfert des ions de l'anode vers la cathode par électro-osmose, une partie de l'eau présente dans la membrane est entraînée par ceux-ci. Ce transfert s'explique par une équation de la forme suivante :

$$N_{H_2O,drag} = n_{drag} \cdot J$$

Avec : $N_{H_2O,drag}$ le flux d'eau entraîné par électro-osmose, n_{drag} le coefficient d'entraînement dépendant des caractéristiques (nature et taux d'humidité) de la membrane et J la densité de courant à la membrane.

Le coefficient d'entraînement est propre à chaque type de membrane et se détermine expérimentalement. On le retrouve exprimé sous différentes formes dans la littérature [1][2].

Nous pouvons constater que ce phénomène est directement proportionnel à la densité de courant traversant la membrane et qu'il est donc dépendant du point de fonctionnement de la pile. Plus la pile débitera de courant, plus l'entraînement de l'eau sera important. Il aura alors tendance à provoquer un assèchement de la membrane à l'anode.

Un autre phénomène intervenant au sein de la membrane met en jeu l'eau, la diffusion.

II.2.1.2 Diffusion

La production d'eau au sein de la pile se fait à la cathode là où l'oxygène, les ions d'hydrogène et les électrons réagissent. Cette formation d'eau induit logiquement une différence de concentration d'eau au sein de l'électrolyte. Cette différence de concentration provoque alors un phénomène de diffusion des zones de haute concentration vers les zones de basse concentration. Comme la création d'eau se fait à la cathode le phénomène de diffusion a tendance à entraîner l'eau de la cathode vers l'anode. Ce phénomène peut s'expliquer par une loi de Fick sous la forme de l'équation suivante :

$$N_{H_2O,diff} = -D_{H_2O} \cdot \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial x}$$

Avec $N_{H_2O,diff}$ le flux d'eau à travers la membrane lié à la diffusion, D_{H_2O} Le coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane. Ce coefficient dépend ici encore des caractéristiques de la membrane [3]. C_{H_2O} est la concentration d'eau au sein de la membrane et ∂x est la longueur infinitésimale le long de l'épaisseur de la membrane.

Ces deux phénomènes interviennent en parallèle au sein de la pile; il faut donc maintenant s'intéresser au bilan d'eau résultant de ces deux phénomènes au sein de la membrane.

II.2.1.3 Bilan d'eau

Au cours du fonctionnement de la pile, les deux phénomènes décrits précédemment vont rentrer en compétition, l'electro-osmose liée au fonctionnement de la pile va provoquer un écoulement d'eau de l'anode vers la cathode, ce qui devrait induire une concentration d'eau élevée à la cathode. Or, cette concentration élevée tend à se réduire par diffusion de l'eau de la cathode vers l'anode. On est alors dans la configuration d'un mouvement continu d'eau à travers la membrane. Le schéma suivant présente les phénomènes présents dans la membrane.

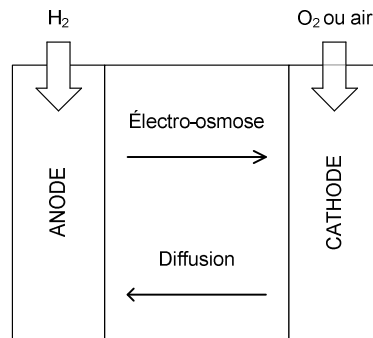


Figure 1 : mouvement d'eau au sein de la pile

Les mouvements d'eau se font dans des sens opposés et leur importance respective va dépendre grandement du courant produit par la pile mais aussi des caractéristiques de la membrane. Par exemple, D. Picot [4] a montré que pour une membrane Nafion 117 (membrane épaisse) le flux net en eau était nul alors que pour une membrane Nafion 115 (membrane plus fine), 40% de l'eau produite se retrouvait à la cathode.

Ce bilan d'eau nous montre que, suivant les cas, les mouvements d'eau dans la membrane seront différents et que donc on a un risque soit d'assèchement local soit d'engorgement de la membrane suivant les cas où localement la membrane n'est pas assez ou est trop humidifiée. Ces deux phénomènes ont un impact différent sur le fonctionnement de la pile.

II.2.1.4 Assèchement de la membrane

Lorsque le bilan d'eau dans la membrane n'est pas homogène, il est possible que la concentration d'eau au sein de la membrane soit localement très faible. Cela peut intervenir aussi bien à l'anode qu'à la cathode. Dans ces conditions on a alors un assèchement de la membrane [5][6]. La concentration d'eau au sein de la membrane n'est alors plus suffisante pour maintenir une bonne conduction ionique. Il y a alors une augmentation des pertes ohmiques, liée à cette chute de conductivité ionique. Cette situation est dangereuse pour la pile car ces pertes vont alors induire une augmentation locale de température, ce qui peut être dangereux pour le système et notamment la membrane. Le phénomène inverse, une concentration trop élevée d'eau peut aussi poser problème (cf ci-dessous).

II.2.1.5 Engorgement de l'AME

Lorsque le bilan d'eau est trop favorable à une des électrodes, il y a le risque que cette eau forme des bouchons obstruant la circulation des gaz. On est alors dans le cadre d'un engorgement de l'AME. Ces bouchons empêchent les réactifs d'accéder aux sites réactionnels. La surface engorgée n'est alors plus productrice d'électricité, le circuit électrique étant interrompu. Dans le cadre d'une pile, le courant à produire par la pile est imposé par le circuit électrique extérieur. Cette perte de surface active est alors compensée par le reste de la surface. On a alors localement une augmentation de la densité de courant. Or comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, l'augmentation de la densité de courant va réduire la réponse en tension de la pile [7][8]. On peut même se placer dans les conditions où les pertes par diffusion deviennent prédominantes et où le dégagement de chaleur qui en découle devient dangereux pour la pile.

Au final, nous pouvons voir que les différents phénomènes faisant intervenir l'eau au sein de la membrane sont d'une importance capitale puisqu'ils peuvent mettre en danger la pile. C'est pour répondre à cette problématique que différents éléments constituant le système pile à combustible sont indispensables à son bon fonctionnement. Ils seront présentés dans le chapitre suivant.

Il est important de noter que la migration de l'eau n'est pas le seul phénomène qui intervient au sein de la membrane. Intéressons-nous alors au passage des gaz au travers de la membrane.

II.2.2 Gaz

La pile faisant intervenir différents réactifs, la membrane est conçue pour être imperméable au passage d'autres espèces que les ions hydrogène. Nous avons déjà vu qu'elle autorisait le passage de l'eau. Ce ne sont pas les seuls espèces qui la traversent. En effet, la membrane a une légère perméabilité aux gaz. Cette perméabilité dépend du gaz et des caractéristiques de la membrane. Or, au cours du fonctionnement de la pile, il y a différents gaz de part et d'autre de la membrane sous différentes pressions partielles. Sous l'effet de cette différence de pression partielle ceux-ci tendent à diffuser à travers la membrane.

Nous allons ici nous intéresser aux gaz les plus usuellement présents dans une pile à combustible, les réactifs : l'hydrogène et l'oxygène, mais aussi l'azote, gaz présent dans l'air utilisé comme source d'oxygène. En effet, dans une large majorité des cas, les piles PEM utilisées actuellement sont alimentées en hydrogène pur et en air. Les avantages de cette solution sont la disponibilité de l'air et la possibilité de limiter le stockage des réactifs à l'hydrogène seul. Commençons par étudier le cas de l'azote qui tend à passer de la cathode vers l'anode.

II.2.2.1 Azote

L'azote est présent dans l'air qui est utilisé comme une source d'oxygène, il est ainsi présent à la cathode à un taux de 80%. L'air étant injecté à la cathode, il n'y a initialement pas d'azote présent à l'anode. Il y a donc un gradient de pression d'azote au travers de la membrane. La légère perméabilité gazeuse de la membrane induit alors une diffusion de l'azote à travers celle-ci suivant la loi.

$$N_{N_2,diff} = -D_{N_2} \cdot \frac{P_{N_2,c} - P_{N_2,a}}{e}$$

Avec $N_{N_2,diff}$ le flux d'azote à travers la membrane, D_{N_2} le coefficient de diffusion de l'azote à travers la membrane [9]. Ce coefficient dépend ici encore des caractéristiques de la membrane. $P_{N_2,c}$ est la pression partielle d'azote à la cathode, constante et égale à 80% de la pression totale à la cathode, $P_{N_2,a}$ est la pression partielle d'azote à l'anode. Cette pression est initialement égale à 0. Enfin e est l'épaisseur de la membrane.

On retrouve là une loi de diffusion classique. La diffusion a alors tendance à réduire la différence de pression partielle d'azote entre l'anode et la cathode.

La cathode étant alimentée en continu en air, la pression partielle à la cathode est constante. A l'anode, il existe deux possibilités soit l'azote qui traverse la membrane est évacué en continu auquel cas, l'écoulement d'azote à travers la membrane est constant mais n'impacte pas les performances de la

pile. Soit celui-ci s'accumule, par exemple, dans une boucle de recirculation d'hydrogène (cf III.3.2), à l'anode jusqu'à équilibrage des deux pressions d'azote à l'anode et à la cathode.

L'accumulation d'azote à l'anode peut avoir un effet négatif sur les performances de la pile [10] en réduisant la pression partielle d'hydrogène. Cela semble dépendre de la pile puisque la littérature rapporte des cas [11] où l'azote n'a pas eu d'impact sur les performances de la pile.

Cette perméabilité aux gaz ne se limite pas uniquement au cas de l'azote mais elle existe pour tous les gaz en présence tels que les réactifs, l'hydrogène et l'oxygène.

II.2.2.2 Oxygène et Hydrogène

En effet, la membrane est aussi perméable aux gaz réactifs que sont l'oxygène et l'hydrogène qui pour les mêmes raisons que l'azote diffusent vers l'électrode opposée à celle où ils sont injectés. A la différence de l'azote, ces deux espèces ne sont pas inertes. Ainsi, l'espèce qui a traversé la membrane réagit directement avec l'autre réactif sur le catalyseur de l'électrode. Il n'y a alors pas accumulation de réactif sur l'électrode opposée. On a alors une loi de diffusion de la forme :

$$N_{reac,diff} = -D_{reac} \cdot \frac{P_{reac}}{e}$$

Avec $N_{reac,diff}$ le flux de réactif à travers la membrane, D_{reac} le coefficient de diffusion du réactif à travers la membrane. Ce coefficient dépend ici encore des caractéristiques de la membrane. P_{reac} est la pression partielle de réactif à l'électrode où il est injecté, cathode pour l'oxygène et anode pour l'hydrogène. Enfin e est l'épaisseur de la membrane.

La réaction directe des deux réactifs produit de l'eau mais n'injecte pas d'électrons dans le circuit électrique et ne permet pas la production d'électricité. De plus, les réactions ont lieu sur le catalyseur ce qui induit une perte de surface active disponible pour les autres réactions chimiques. Pour ces

raisons, le passage des réactifs au travers de la membrane a un impact sur le rendement du système. Néanmoins, la diffusion de ces gaz reste faible au vu des débits de gaz consommés [12][13].

Le schéma suivant présente les différents passages de gaz à travers la membrane.

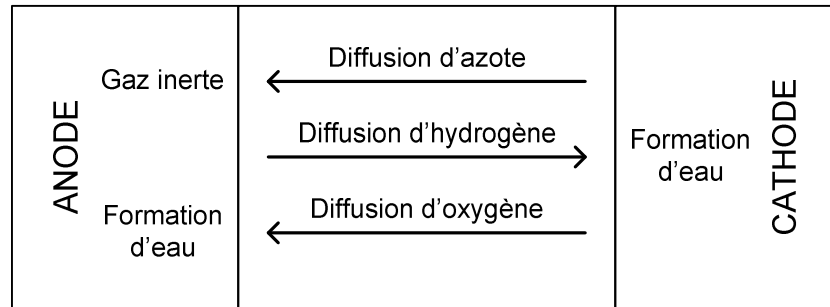


Figure 2 : écoulements de gaz à travers la membrane

Nous venons de voir différents phénomènes autres que ceux permettant la production d'électricité, au sein de la membrane. Nous avons pu voir que leur importance respective dépendait grandement des caractéristiques de la membrane et de l'électricité produite. L'ensemble de ces phénomènes doit donc être pris en compte lors du développement d'un système pile à combustible puisqu'ils ont un impact direct sur les performances de la pile.

Ils ne sont pas les seuls qui interviennent lors de la mise en œuvre d'une pile à combustible. Nous allons maintenant discuter des différents phénomènes inhérents à l'approvisionnement des réactifs aux électrodes.

II.3 Ecoulement des réactifs

Comme nous l'avons vu, au cœur de la pile de nombreux phénomènes interviennent liés à la nature de la membrane et ils sont donc difficilement évitables, mais d'autres problèmes apparaissent au delà de la membrane. Les réactifs de la pile étant consommés au fur et à mesure de la production d'électricité,

il est nécessaire de les apporter en continu vers les électrodes pour maintenir la production d'électricité. De plus, afin de fournir une puissance électrique optimale, les réactifs doivent être conditionnés avant leur contact avec les électrodes afin que les réactions chimiques puissent se faire dans des conditions optimales.

Nous allons ici nous intéresser au conditionnement des gaz en amont du stack puis à leur distribution dans les différentes cellules du stack et enfin à leur distribution au sein d'une cellule.

II.3.1 Ecoulement des réactifs en amont du stack

Comme pour la majorité des réactions chimiques, avoir des quantités, des pressions et des températures de réactifs élevés permet d'améliorer la cinétique des réactions et donc d'améliorer les performances de la pile, la température de fonctionnement de la pile étant limitée par la nature de la membrane. Seules les pressions et les quantités de réactifs sont à prendre en compte dans le cadre du conditionnement des gaz.

Un apport en excès de réactifs aura pour effet de faciliter leur entrée en contact avec les sites réactionnels et permettra d'améliorer les performances de la pile. L'excédant de réactifs n'étant pas consommé est perdu. Cette solution est donc difficilement viable pour le cas de l'hydrogène. Par contre, dans le cadre de l'alimentation en air, la perte d'air n'étant pas un problème, il est possible de fonctionner en sur-stœchiométrie, usuellement la stœchiométrie à la cathode est supérieure à 1.5 [14]. Cette stœchiométrie permet également d'améliorer la cinétique de réduction de l'oxygène. Il faut de plus noter qu'au-delà d'une certaine valeur de stœchiométrie, celle-ci n'apporte plus rien en termes de gain de performances de la pile mais continue à provoquer la perte de réactifs. De plus, le sur débit de réactifs peut provoquer un assèchement local de la membrane en entraînant l'eau hors de la pile [15]. Le choix de la sur-stœchiométrie résulte donc d'un compromis à faire entre le gain de performance et la perte de réactifs.

Une autre possibilité pour améliorer les performances de la pile est d'augmenter la pression des réactifs [16]. Ainsi, les réactifs seront plus mobiles et rentreront plus facilement en contact avec les sites réactionnels, améliorant ainsi les performances de la pile. Là encore, l'effet de l'augmentation de la pression des réactifs ne se limite pas aux seules performances de la pile. En effet, si les pressions

de part et d'autre de la membrane ne sont pas égales, il y a alors une contrainte mécanique sur la membrane [17]. Cette contrainte sera d'autant plus forte que la différence de pression est importante. Il y a alors un risque de déchirure de la membrane. Or, s'il y a déchirure de la membrane, celle-ci ne fait plus office d'électrolyte dans la pile et la pile ne peut donc plus produire d'électricité. Usuellement, la différence de pression est limitée à 0.5 bar.

De plus, les phénomènes de diffusion sont amplifiés par cet écart de pression puisque l'augmentation de la pression totale à l'électrode implique une augmentation de la pression partielle de chacun des gaz en présence.

La dernière contrainte liée à la pression vient de l'étanchéité du stack. En effet, plus la pression au sein du stack devient importante, plus les moyens à mettre en œuvre pour permettre l'étanchéité de la pile seront complexes. En effet, il est plus difficile de contenir une pression élevée. Encore une fois, le choix de la pression des réactifs est le résultat d'un compromis, ici entre une augmentation des performances et un risque accru de fuite.

A la fois le débit des réactifs et leur pression respective sont des conditions à mettre en place avant que les réactifs ne rentrent dans les cellules du stack de la pile à combustible. Un autre conditionnement doit être fait en amont de la pile afin d'assurer le bon fonctionnement de celle-ci, leur humidification.

II.3.2 Humidification des gaz

Nous l'avons vu, le bon fonctionnement de la pile nécessite une bonne teneur en eau de la membrane. Une des sources de cette eau est la réaction chimique mais elle est limitée et dépend du courant délivré par la pile. Afin d'assurer une humidification optimale de la membrane, il est également possible d'humidifier les gaz en amont de la cellule.

Nous avons vu précédemment que l'assèchement de la membrane empêchait le bon fonctionnement de la pile. Afin d'éviter cela les gaz entrants dans la pile peuvent être humidifiés, c'est-à-dire chargés en vapeur d'eau afin que cette eau puisse humidifier la membrane. Cet apport d'eau permet d'éviter l'apparition d'un assèchement de l'AME. En contrepartie, le risque d'engorgement est accru. Il y a là

encore un compromis à faire entre le risque d'assèchement et le risque d'engorgement pour déterminer l'humidification à apporter aux gaz.

Le conditionnement des gaz a un impact important sur le fonctionnement de la pile à la fois en termes de performances mais également en termes de sécurité de la pile. Ce conditionnement intervient en amont de la pile. Il est aussi nécessaire de discuter de la distribution des réactifs vers les cellules.

II.3.3 Ecoulements vers les plaques bipolaires

Une fois conditionnés, les réactifs sont acheminés vers les électrodes pour être consommés. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'afin d'obtenir une tension électrique utilisable, les différentes cellules de la pile sont mises en série électriquement, au sein du stack. Cette mise en série est purement électrique, l'apport des réactifs est fait en parallèle pour chaque cellule.

Ainsi, pour obtenir les mêmes performances pour chaque cellule, il est nécessaire d'assurer l'approvisionnement des réactifs de manière identique pour chaque cellule. Cela permet à la pile de fonctionner dans des conditions optimales et de prévenir un vieillissement anticipé de celle-ci. En effet, si l'une des cellules fonctionne sous des conditions plus sévères (pression plus basse ou mauvaise humidification de la membrane), c'est l'ensemble du stack qui sera impacté par le vieillissement anticipé de cette cellule [18]. Il est donc nécessaire d'assurer une distribution homogène des réactifs aux différentes cellules du stack afin d'avoir des conditions d'utilisation identique et donc un vieillissement identique pour toutes les cellules du stack.

Ce problème de distribution est également présent quand on considère une cellule seule.

II.3.4 Ecoulements dans les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires permettent la distribution des réactifs sur la surface active des électrodes. Ainsi tout le long du réseau de distribution des réactifs de la plaque bipolaire, ceux-ci sont consommés. On a alors un changement de composition le long du distributeur. Localement, les conditions des réactions

chimiques varient au sein même de la cellule. Là encore, cela peut avoir un impact sur le vieillissement de la membrane [19][20]. Cela se traduit par une tension inhomogène sur la surface active de l'AME, et donc un vieillissement inhomogène de celui-ci.

L'alimentation en gaz d'une pile à combustible est une problématique complexe comme nous venons de le voir. Elle a un impact direct sur les performances de la pile et sa durée de vie. Elle intervient directement sur les réactifs mis en jeu par la réaction et donc logiquement sur la réaction elle-même. Il reste enfin un dernier phénomène à prendre en compte dans les systèmes pile à combustible, à savoir le dégagement de chaleur.

II.4 Dégagement de chaleur

La pile produit de l'électricité, de l'eau et de la chaleur. L'électricité est récupérée dans le circuit électrique extérieur et l'eau se comporte au sein de la pile suivant les différents phénomènes explicités précédemment. Le dégagement de chaleur, lui, intervient également à différents endroits de la pile et l'évacuation de cette chaleur produite est indispensable pour limiter l'élévation de la température de la pile et la protéger. Commençons par étudier les sources de chaleur au sein de la pile à combustible.

Les sources de chaleur dans la pile à combustible sont nombreuses et d'importances différentes et dépendent du point de fonctionnement de la pile.

La première source de chaleur est celle causée par les deux réactions à l'anode et à la cathode. En effet, elles sont toutes les deux exothermiques. Cette production de chaleur est inhérente au fonctionnement de la pile et est présente même à très faible courant.

Lorsque la pile commence à débiter du courant, il y a alors un transport de charges à travers les électrodes et la membrane. Les électrons libérés par l'oxydation de l'hydrogène circulent à travers l'anode puis à travers le circuit électrique pour aller réagir avec les ions d'hydrogène et l'oxygène à la cathode. Ce mouvement de charges induit logiquement des pertes par effet Joule dans les électrodes à cause de la résistance électrique de celles-ci. Un autre transport de charges provoque aussi un dégagement de chaleur. Les ions hydrogène qui traversent la membrane subissent une résistance ionique. Il y a alors un dégagement de chaleur au sein de la membrane. Ces phénomènes gagnent

Chapitre II : Description des phénomènes en présence lors du fonctionnement d'un stack d'une pile à combustible PEM

logiquement en importance au fur et à mesure que le transport de charges augmente, c'est-à-dire quand le courant augmente.

Par la suite un autre phénomène gagne en importance lorsque le courant augmente encore. Il s'agit des pertes par frottement des réactifs dans les couches de diffusion. Lorsque le courant produit est important, la consommation de réactifs l'est également et donc l'écoulement des réactifs vers les sites réactionnels gagne également en intensité. Il y a alors un dégagement de chaleur lié aux pertes de charge dans les couches de diffusion et dans les canaux de distribution des plaques bipolaires, ce sont les pertes par diffusion.

Enfin, un dernier phénomène intervient relatif encore une fois à l'eau. Celle-ci étant produite sous forme liquide, elle peut néanmoins changer d'état au sein de la pile. Ainsi, cette eau produite aura tendance soit à s'évaporer et à emmagasiner de la chaleur soit à se condenser et à restituer de la chaleur.

La figure suivante résume les différentes sources de chaleur dans une cellule PEM.

ANODE	MEMBRANE	CATHODE
Oxydation de l'hydrogène (réaction exothermique)		Réduction de l'oxygène (réaction exothermique)
Evaporation/condensation de l'eau	Perte ohmique (résistance ionique)	Evaporation/condensation de l'eau
Pertes par effet Joule (résistance électronique)		Pertes par effet Joule (résistance électronique)
Pertes par diffusion (transport des réactifs)		Pertes par diffusion (transport des réactifs)

Figure 3 : Sources de chaleur dans une pile à combustible PEM

L'inventaire de ces sources de chaleur est bien présent dans la littérature. Par contre l'importance des différents phénomènes varie suivant les auteurs. Par exemple, Ahn et al. [21] considèrent que la réaction à la cathode est prépondérante sur les autres phénomènes alors que Ramousse et al. [22] donnent une description plus précise des différents phénomènes.

La gestion de la chaleur est importante puisque bien gérer cette perte permet de maintenir la température de la pile et donc d'assurer sa sécurité.

II.5 Conclusion

La production d'électricité par une pile à combustible PEM requiert la mise en place d'un système complexe. En effet, il est le siège de différents phénomènes pouvant nuire à la production d'électricité. Ceux-ci doivent être pris en compte lors de la conception afin d'obtenir des performances optimales du système pile.

Ces phénomènes imposent alors au système pile à combustible PEM d'avoir plusieurs fonctions :

- La production d'électricité,
- La gestion de l'eau dans le stack,
- La gestion de la pression des réactifs dans le stack,
- La gestion des gaz inertes dans le stack,
- Et la gestion de la chaleur dans le stack.

Tous ces points délicats forment le cahier des charges auquel le système pile devra répondre. Pour ce faire de nombreux organes composent la pile à combustible. Le prochain chapitre s'attardera sur les différents éléments qui composent un système pile à combustible et leurs fonctions au sein du système.

II.6 Bibliographie

- [1] D. Lee et J. Bae, « Evaluation of the net water transport through electrolytes in Proton Exchange Membrane Fuel Cell », *J. Power Sources*, vol. 191, n° 2, p. 390-399, juin 2009.
- [2] E. Misran, N. S. M. Hassan, W. R. W. Daud, E. H. Majlan, et M. I. Rosli, « Water transport characteristics of a PEM fuel cell at various operating pressures and temperatures », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 22, p. 9401-9408, juill. 2013.
- [3] Y. Lee, B. Kim, et Y. Kim, « An experimental study on water transport through the membrane of a PEFC operating in the dead-end mode », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, n° 18, p. 7768-7779, sept. 2009.
- [4] D. Picot, « Etude numérique et expérimental des écoulements dans une pile à combustible PEM adaptable aux applications embarquées », Ecole des mines de Paris, 1998.
- [5] C. Song, C. Jensen Chua, Y. Tang, J. Zhang, J. Zhang, J. Li, K. Wang, S. McDermid, et P. Kozak, « Voltage jump during polarization of a PEM fuel cell operated at low relative humidities », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n° 11, p. 2802-2807, juin 2008.
- [6] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, X. Cheng, J. Zhang, et H. Wang, « PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of 23–120 °C », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 15, p. 5095-5101, avr. 2007.
- [7] A. Jamekhorshid, G. Karimi, et I. Noshadi, « Current distribution and cathode flooding prediction in a PEM fuel cell », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 42, n° 4, p. 622-631, juill. 2011.
- [8] S. Giurgea, R. Tirnovan, D. Hissel, et R. Outbib, « An analysis of fluidic voltage statistical correlation for a diagnosis of PEM fuel cell flooding », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 11, p. 4689-4696, avr. 2013.

- [9] K. D. Baik et M. S. Kim, « Characterization of nitrogen gas crossover through the membrane in proton-exchange membrane fuel cells », *11th Int. Conf. Hydrog. Mater. Sci. Chem. Carbon Nanomater.*, vol. 36, n° 1, p. 732-739, janv. 2011.
- [10] J. B. Siegel, S. V. Bohac, A. G. Stefanopoulou, et S. Yesilyurt, « Nitrogen Front Evolution in Purged Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell with Dead-Ended Anode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, n° 7, p. B1081-B1093, juill. 2010.
- [11] R. Metkemeijer, P. Achard, L. Rouveyre, et D. Picot, « Hydrogen utilization efficiency in PEM fuel cells », in *HYPOTHESIS II Symposium*, 1997, p. Pages 581-590 - ISBN 0-7923-5062-6.
- [12] X. Cheng, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Shen, D. Song, et J. Zhang, « Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 167, n° 1, p. 25-31, mai 2007.
- [13] S. A. Vilekar et R. Datta, « The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 8, p. 2241-2247, avr. 2010.
- [14] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, et X. C. Adroher, « A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research », *Appl. Energy*, vol. 88, n° 4, p. 981-1007, avr. 2011.
- [15] F.-B. Weng, A. Su, et C.-Y. Hsu, « The study of the effect of gas stoichiometric flow rate on the channel flooding and performance in a transparent fuel cell », *WHTC2005*, vol. 32, n° 6, p. 666-676, mai 2007.
- [16] J. Zhang, H. Zhang, J. Wu, et J. Zhang, « Chapter 9 - Pressure Effects on PEM Fuel Cell Performance », in *Pem Fuel Cell Testing and Diagnosis*, J. Zhang, H. Zhang, J. Wu, et J. Zhang, Éd. Amsterdam: Elsevier, 2013, p. 225-241.
- [17] X. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatsky, et T. Madden, « Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 44, n° 16, p. 2346-2357, 2006.

- [18] J. Park et X. Li, « Effect of flow and temperature distribution on the performance of a PEM fuel cell stack », *J. Power Sources*, vol. 162, n° 1, p. 444-459, nov. 2006.
- [19] H. Sun, G. Zhang, L.-J. Guo, et H. Liu, « A novel technique for measuring current distributions in PEM fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 158, n° 1, p. 326-332, juill. 2006.
- [20] H. Sun, G. Zhang, L. Guo, et H. Liu, « A Study of dynamic characteristics of PEM fuel cells by measuring local currents », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, n° 13, p. 5529-5536, juill. 2009.
- [21] J.-W. Ahn et S.-Y. Choe, « Coolant controls of a PEM fuel cell system », *J. Power Sources*, vol. 179, n° 1, p. 252-264, avr. 2008.
- [22] J. Ramousse, O. Lottin, S. Didierjean, et D. Maillet, « Heat sources in proton exchange membrane (PEM) fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 192, n° 2, p. 435-441, juill. 2009.

Chapitre III : Eléments composants le système pile à combustible PEM H₂-Air et leurs fonctions

Sommaire

III.1. Introduction.....	- 54 -
III.2 Le système pile à combustible	- 54 -
III.3 Circuit des réactifs	- 55 -
III.3.1 Circuit d'air	- 56 -
III.3.2 Circuit d'hydrogène	- 57 -
III.4 Circuit de refroidissement.....	- 60 -
III.6 Circuit de commande	- 63 -
III.7 Rendements	- 64 -
III.7.1 Rendement faradique.....	- 64 -
III.7.2 Rendement système.....	- 64 -
III.7.3 Rendement global	- 65 -
III.8 Conclusion	- 65 -
III.9 Bibliographie.....	- 66 -

Table des figures

<i>Figure 1 : Principaux sous-systèmes d'un système pile à combustible</i>	<i>- 55 -</i>
<i>Figure 3 : Circuit d'air faisant intervenir une recirculation.....</i>	<i>- 57 -</i>
<i>Figure 4 : Circuit d'hydrogène.....</i>	<i>- 58 -</i>
<i>Figure 5 : Architecture avec une fuite continue ou une purge périodique.....</i>	<i>- 58 -</i>
<i>Figure 6 : Boucle de recirculation des gaz anodiques à pompe</i>	<i>- 59 -</i>
<i>Figure 7 : Architecture du circuit de refroidissement à eau déionisée</i>	<i>- 61 -</i>
<i>Figure 8 : Les différents canaux (hydrogène à gauche, refroidissement au centre et air à droite) d'une plaque bipolaire commerciale.....</i>	<i>- 62 -</i>

III.1. Introduction

Les deux premiers chapitres nous ont permis de mettre en avant les différents phénomènes susceptibles d'intervenir dans une pile à combustible. Le premier chapitre a présenté les différents phénomènes permettant la production d'électricité alors que le second nous a permis de présenter les différents phénomènes concomitants à cette production.

La conception d'un système pile à combustible consiste à concevoir un ensemble de sous-systèmes permettant la réalisation et la gestion de ces différents phénomènes, comme par exemple, la conception d'un système permettant l'évacuation de l'eau produite par la pile. Chacun de ces sous-systèmes peut impacter le système complet que ce soit en terme de coût, d'encombrement ou d'efficacité. La conception d'un système pile à combustible ou la modification d'un tel système est donc le résultat d'un compromis entre les influences respectives de chacun des sous-ensembles sur le système pile à combustible complet.

Ce chapitre va nous permettre de présenter les différents éléments d'un système pile à combustible. Nous commencerons par faire rapidement une description d'un système pile à combustible PEM hydrogène air « classique ». Par la suite nous ferons une présentation plus précise de chacun des sous-systèmes en présentant également différentes variantes. Cela nous permettra dans une dernière partie de nous intéresser au rendement effectif d'un système pile à combustible.

III.2 Le système pile à combustible

Nous l'avons vu dans le chapitre 1, la réaction qui permet la production d'électricité a lieu au sein du stack. Pour que cette production puisse avoir lieu, il est nécessaire d'apporter les réactifs, l'oxygène et l'hydrogène, dans ce stack. Pour ce faire il existe un ensemble de sous-systèmes permettant l'approvisionnement en réactifs. Mais la réaction a également des produits qu'il faut évacuer.

De la même façon, la réaction de l'oxygène et de l'hydrogène est exothermique. Comme la température de fonctionnement de la pile est limitée, il faut qu'il y ait un système de refroidissement pour extraire la chaleur produite. Enfin, il est nécessaire d'avoir un circuit de commande qui puisse gérer à la fois l'apport de réactifs, le refroidissement ainsi que la sécurité du système. Le schéma suivant présente les différents sous-groupes d'un système pile à combustible PEM.

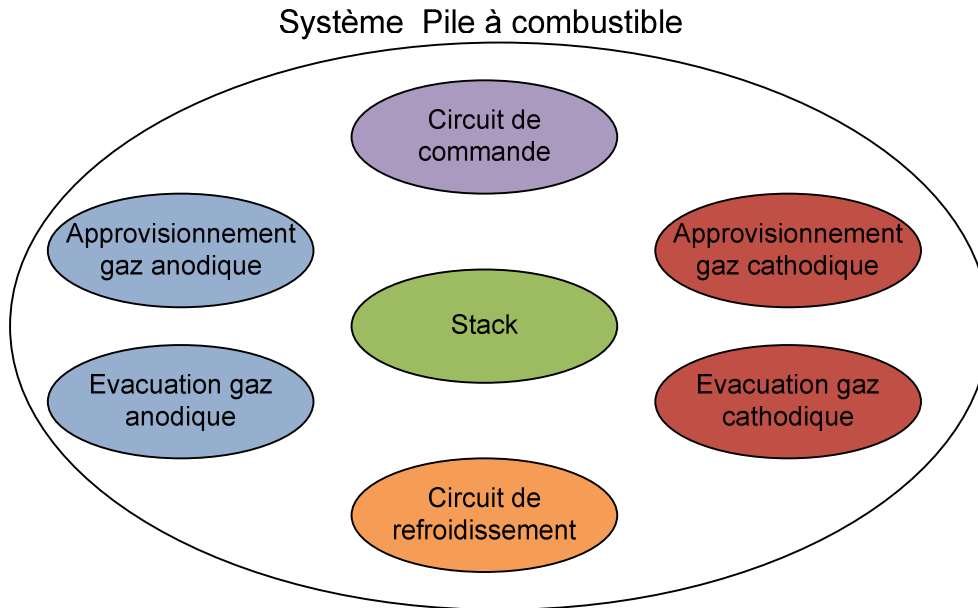


Figure 1 : Principaux sous-systèmes d'un système pile à combustible

Cette définition d'un système pile à combustible n'intègre pas la gestion de l'électricité produite par la pile. Un convertisseur statique de sortie devrait être ajouté au système pile à combustible présenté. Ce sous-système n'étant pas étudié par la suite, il n'est pas intégré à cette définition d'un système pile à combustible PEM.

Chacun de ces sous-systèmes présent dans cette définition d'un système pile va maintenant être présenté. La nature systémique des piles à combustible fait que chacun des choix effectués pour les sous-systèmes aura un impact sur le design de l'objet central du système à savoir le stack. Afin de conserver une cohérence, les systèmes d'approvisionnement en réactifs ainsi que le circuit de refroidissement seront présentés dans un premier temps. Par la suite, le stack et notamment les plaques bipolaires seront présentées. Enfin nous ferons mention du système de commande.

III.3 Circuit des réactifs

Considérons une pile PEM alimentée en hydrogène et oxygène via l'air. La présentation des différents phénomènes intervenant dans la pile nous a permis de constater qu'il était nécessaire de conditionner les gaz avant leur entrée dans la pile (cf II.3). Il faut idéalement qu'ils soient injectés dans la pile à un débit, à une pression, à une température et à un taux d'humidité choisis. De même nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il était parfois nécessaire de gérer la sortie des différents compartiments notamment pour permettre l'évacuation de l'eau. Les circuits de réactifs doivent à la fois gérer les gaz en amont et en aval du stack. Pour présenter ces architectures nous allons commencer par traiter le cas du circuit d'air.

III.3.1 Circuit d'air

Pour une pile à combustible, l'utilisation d'air comme source d'oxygène est plus simple que l'utilisation du gaz pur qui nécessite un stockage préalable de celui-ci. Les performances de la pile sont moindres mais le système est plus simple puisqu'aucun stockage n'est nécessaire.

Afin d'assurer le bon fonctionnement de la pile, le circuit d'air doit effectuer différentes fonctions dont l'importance au bon fonctionnement de la pile à été expliquée dans le chapitre 2.

- Il doit fournir un débit d'air à la bonne stœchiométrie, afin de permettre au milieu réactif d'être dans des conditions optimales de réaction.
- Il doit permettre une bonne humidification des gaz entrant dans le stack afin d'assurer une bonne humidification de la membrane. (afin de prévenir un possible assèchement de la membrane si les gaz réactants sont trop secs)

Il doit empêcher l'accumulation d'eau liquide sur la cathode en maintenant une vitesse de gaz optimale afin de véhiculer vers l'extérieur l'eau produite.

Une architecture simple du circuit d'air [1] est présentée sur la figure suivante :

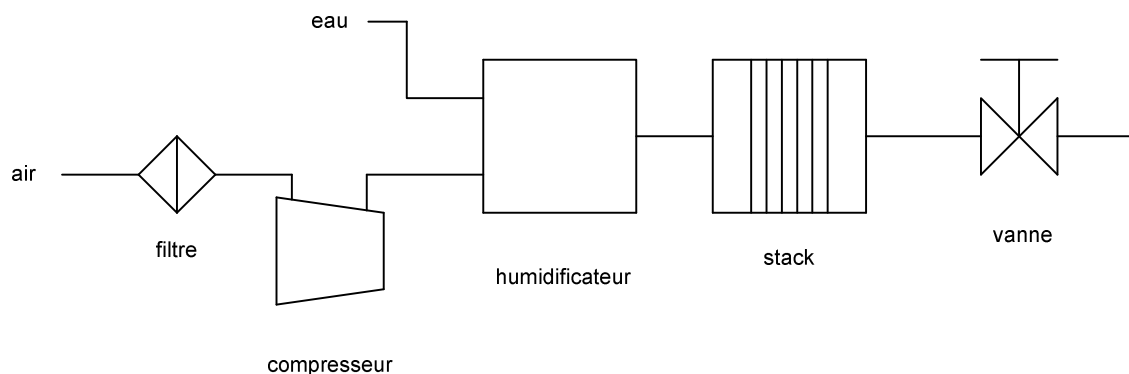


Figure 2 : Circuit d'air de base

En premier se trouve un filtre permettant de retirer les impuretés présentes dans l'air et d'éviter que celles-ci s'accumulent dans le stack. Ensuite vient un compresseur permettant la mise sous pression de l'air. Par la suite de l'eau est ajoutée à l'air, via l'humidificateur, sous forme de vapeur afin de prévenir un possible assèchement de la membrane. Enfin une vanne est placée en sortie du stack pour permettre une fuite de gaz du compartiment cathodique et ainsi prévenir la formation de bouchons d'eau en évacuant l'eau liquide avec les gaz de fuite.

Cette ligne d'air permet un contrôle total des paramètres de l'air entrant dans la pile. Il est par exemple souvent utilisé sur les bancs mono-cellule pour lesquels les paramètres des gaz cathodiques doivent être parfaitement connus. Par contre, le contrôle de l'évaporateur d'eau et la gestion de sa balance sont lourds à mettre en place et la présence d'un réservoir contenant de l'eau rend ce seul sous-système complexe et énergivore.

La figure suivante présente une approche plus compacte et plus simple.

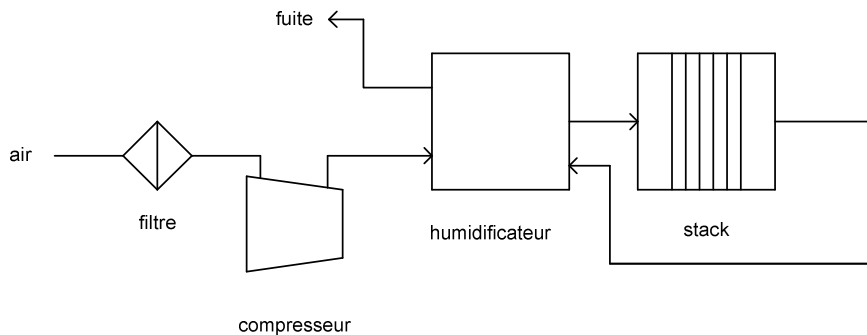


Figure 3 : Circuit d'air faisant intervenir une recirculation

Cette architecture en boucle est composée du filtre et du compresseur mais certains éléments sont modifiés. En sortie du compresseur, l'air chauffé par la compression est refroidi dans un radiateur et rentre dans un humidificateur qui permet de le charger en humidité et de monter la température de l'air. L'eau présente dans l'humidificateur est apportée par les gaz en sortie de la pile à combustible et est transférée via une membrane vers l'air sec fourni par le compresseur. La température et l'humidité d'entrée des gaz sont moins contrôlées, ce qui peut potentiellement impacter les performances de la pile mais le système est plus compact et a priori moins énergivore grâce à la disparition de l'évaporateur. On retrouve ici un compromis dans le choix d'architecture.

Il faut noter que cette architecture est utilisée dans la pile qui sera utilisée dans la suite de ce manuscrit. Elle est également utilisée dans de très grand nombre de systèmes pile à combustible PEM [2][3].

Etudions maintenant les circuits d'hydrogène.

III.3.2 Circuit d'hydrogène

Comme le circuit d'air, afin d'assurer le bon fonctionnement de la pile, le circuit d'hydrogène assure différentes fonctions nécessaire au bon fonctionnement de la pile abordées dans le chapitre 2.

- Il doit imposer une pression à l'hydrogène afin de permettre au milieu réactif d'être dans des conditions optimales de fonctionnement.
- Il doit contribuer à la bonne humidification des gaz entrant dans le stack afin d'éviter tout assèchement de la membrane.
- Il doit empêcher l'accumulation d'eau liquide sur l'anode.

La figure suivante présente cette architecture de base [1] :

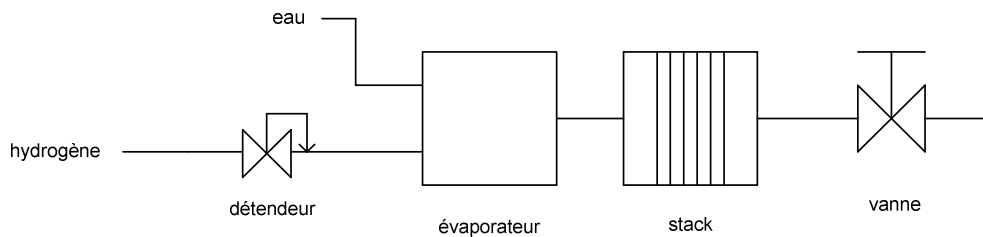


Figure 4 : Circuit d'hydrogène

Dans le cas présent, on considère de l'hydrogène venant directement de bouteilles conditionnées. Il n'est donc pas nécessaire d'avoir un filtre. Toutefois cette architecture intègre un sous-ensemble assurant l'humidification de l'hydrogène en amont de l'anode. Là encore cette solution est lourde mais permet un contrôle total des gaz anodiques. Cette solution est utilisée lorsque le contrôle total des paramètres des gaz anodiques est nécessaire, typiquement sur des bancs mono-cellules. Il est possible de se passer de l'évaporateur d'eau si celui-ci est présent dans le circuit d'air. Par contre le dimensionnement de celui-ci doit prendre en compte le fait qu'il doit apporter l'ensemble de l'humidification de la pile.

La figure suivante présente l'architecture sans humidification de l'hydrogène.

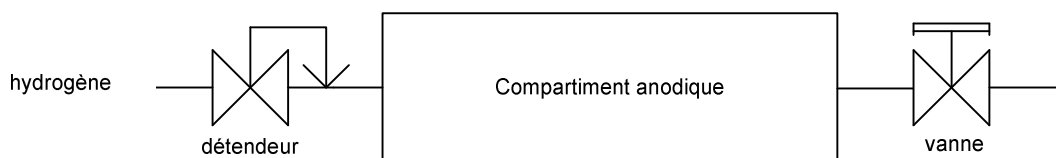


Figure 5 : Architecture avec une fuite continue ou une purge périodique

Le détendeur permet d'assurer la bonne pression dans le compartiment anodique. Par contre, il n'a pas de conditionnement de la température de l'hydrogène. La vanne permet une fuite de gaz entraînant l'eau produite par la réaction et prévenant donc la création de bouchons d'eau. On parle d'architecture

en fuite continue. Elle permet de maîtriser le sur-débit dans la pile mais elle permet également un contrôle simple de la pression dans le compartiment anodique.

Cette solution est difficilement viable pour des piles nécessitant des sur-débits importants pour évacuer l'eau du cœur de pile. Dans ce cas-là, la perte d'hydrogène qui est importante impacte la sécurité du système ainsi que son autonomie et son rendement.

Une solution existe afin de limiter cette perte élevée de réactifs. Il s'agit d'ouvrir de manière intermittente la vanne de sortie. On parle alors de fonctionnement en purge périodique ou mode impasse (dead end). Les phases d'ouverture et de fermeture sont optimisées pour prévenir l'accumulation d'eau dans le compartiment anodique tout en limitant les pertes d'hydrogène. Par contre, d'autres problèmes apparaissent puisque l'ouverture et la fermeture de l'électrovanne imposent l'utilisation d'un système de commande. De plus, cette ouverture et cette fermeture font varier la pression dans le compartiment anodique pouvant perturber les performances de la pile. Mais là encore, il y a des pertes de réactifs, ce qui est préjudiciable au rendement du système pile à combustible. De plus comme dans le cas précédent, les besoins en sur-débit pour l'évacuation de l'eau vont varier d'un stack à l'autre [4][5]. L'intensité des purges et des fuites est très impactée par les pertes de charge dans le stack. Il n'est pas possible d'avoir des purges de grande violence si les pertes de charge imposent des débits faibles.

Enfin il existe une architecture assurant un fort sur-débit dans le compartiment anodique et donc l'évacuation de l'eau tout en limitant les pertes de réactifs. Il s'agit d'une boucle de recirculation telle que celle présentée sur la figure suivante.

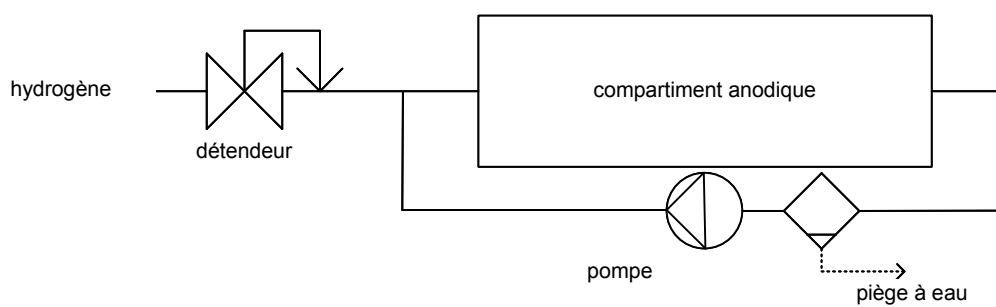


Figure 6 : Boucle de recirculation des gaz anodiques à pompe

Dans cette architecture, la pompe permet d'imposer un sur-débit important dans le compartiment anodique. L'eau évacuée est récupérée dans le piège à eau mais l'hydrogène sortant du stack est réinjecté dans le stack. Il n'y a pas de perte de réactifs. Cette solution est plus viable que l'architecture précédente quand l'architecture du stack impose le recours à de forts sur-débits pour permettre l'évacuation de l'eau. Par contre cette solution impose l'utilisation d'une pompe pour permettre la

mise en recirculation des réactifs et donc impose une consommation électrique [6]. De plus, la pompe provoque des vibrations et du bruit ce qui peut nuire au fonctionnement du système complet.

C'est cette solution qui a été choisie pour la pile testée dans la suite de cette étude.

Il reste une autre possibilité qui consiste à utiliser un éjecteur à la place de la pompe ce qui permet d'éviter les problèmes liés à la pompe. Par contre, cette solution n'est pas adaptée quand de forts sur-débites sont nécessaires. L'éjecteur ne permet pas d'obtenir ces sur-débites [7][8].

On considère aussi cette architecture quand on a recours à un approvisionnement en oxygène pur pour lequel la perte de réactifs n'est pas envisageable.

Enfin un dernier élément à présenter est le circuit de refroidissement du système.

III.4 Circuit de refroidissement

La pile produit de la chaleur en même temps que de l'électricité. Celle-ci doit être évacuée afin de limiter l'élévation de la température dans le stack. La production de chaleur se faisant au cœur de la pile, le refroidissement doit aussi avoir lieu dans la pile. Pour ce faire les plaques bipolaires qui permettent la conduction électrique et l'approvisionnement des réactifs vers les sites réactionnels, comportent des canaux permettant le passage d'un fluide caloporteur pour évacuer la chaleur. Pour ce faire, selon la puissance à dissiper, deux solutions existent soit un refroidissement convectif à l'air soit un refroidissement avec un liquide caloporteur [9][10].

Dans le cas d'un refroidissement à l'air, il existe plusieurs solutions allant de la convection naturelle pour les piles de faible puissance au refroidissement par refroidissement convectif à air pour les piles de puissance plus importante. Cette solution est simple mais son usage est limité par l'augmentation progressive des densités de puissance de pile qui font que le refroidissement à l'air n'est plus suffisant pour évacuer la chaleur produite.

Pour les piles de plus forte puissance, il est nécessaire de passer par un caloporteur liquide afin d'avoir de meilleurs échanges thermiques. Pour la température de fonctionnement des piles à combustibles PEM (70°C) de l'eau deionisée est utilisée.

On a alors l'architecture suivante :

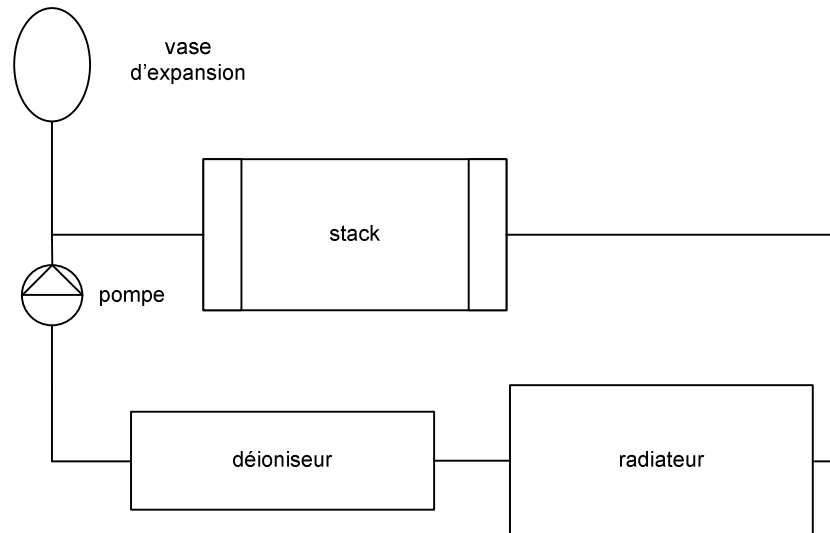


Figure 7 : Architecture du circuit de refroidissement à eau déionisée

Le vase d'expansion permet la dilatation de l'eau, le déioniseur permet d'assurer que l'eau reste déionisée et donc non conductrice. Enfin le radiateur permet le refroidissement du caloporteur.

Il est important dans cette solution que l'eau soit non conductrice d'électricité. Cela pourrait mettre la pile en court-circuit. Un contrôle régulier de la conductivité de l'eau est donc nécessaire. C'est cette solution qui a été retenue pour la pile testée par la suite.

Quelle que soit la solution choisie, elle aura un impact direct sur le design du stack et notamment sur celui des plaques bipolaires.

III.5 Le stack

Le stack est le lieu des réactions électrochimiques ; les éléments le composant ont été présentés dans le chapitre 1. Il est logique que les caractéristiques de la membrane, des électrodes et des couches de diffusions soient choisies en fonction de la puissance électrique que l'on souhaite produire. Mais le stack est également composé de plaques bipolaires et ce sont elles qui sont directement impactées par les choix de composants du système pile à combustible. En effet, elles sont directement intégrées aux trois circuits d'air, d'hydrogène et de refroidissement. Leur design doit être fait en prenant en compte les contraintes apportées par ces éléments.

En effet, les plaques bipolaires voient intervenir en leur sein l'écoulement de trois éléments : l'air, l'hydrogène et le fluide de refroidissement. Le design des différents circuits d'écoulement dans la

plaque est important. Les circuits de réactifs doivent permettre un approvisionnement optimal de réactifs sur la couche de diffusion tout en permettant l'évacuation de l'eau produite. Le circuit de refroidissement doit assurer un écoulement suffisant en tout point de la pile et éviter les points de stagnation ou la chaleur ne serait pas évacuée. Les caractéristiques de ces trois fluides étant différentes, les canaux sont adaptés en conséquence et le plus souvent les circuits sont différents [11].

La figure suivante présente les trois types de canaux d'écoulement dans une plaque bipolaire commerciale [12].

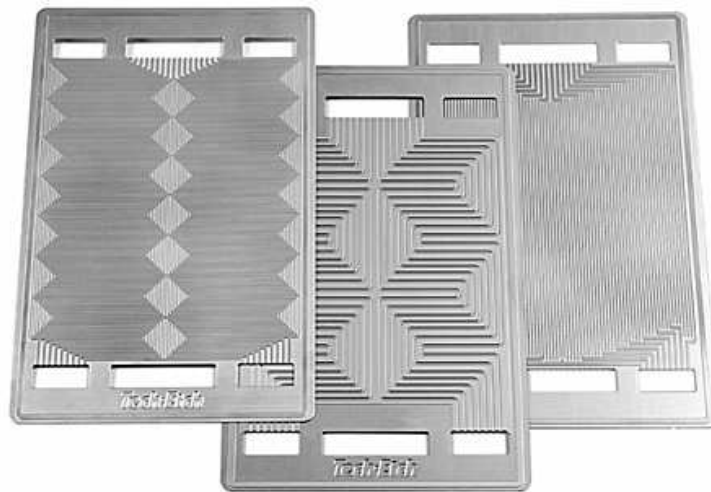


Figure 8 : Les différents canaux (hydrogène à gauche, refroidissement au centre et air à droite) d'une plaque bipolaire commerciale

La nature des plaques bipolaires est importante parce qu'en plus de permettre l'approvisionnement en réactifs, elles doivent également permettre la mise en série électrique des différentes cellules de la pile. Pour ce faire, les plaques bipolaires peuvent être de différentes natures, soit métalliques soit à base de graphite. Les plaques bipolaires métalliques ont l'avantage d'être facilement réalisables par emboutissage mais elles sont plus lourdes que celles en graphite et moins rigides, il y a un risque d'écrasement des canaux et donc de mauvais écoulement au sein de la pile. Dans le cas de plaques en graphite ou en composite à base de graphite, celles-ci demandent des usinages plus complexes (fraisage) mais elles sont plus légères et plus rigides. De plus à cause des contraintes d'usinage, les plaques en graphites ou en matériaux composites sont plus épaisses. Ce qui a pour effet de rendre le stack plus long, donc plus volumineux.

Enfin le dernier élément qui intervient dans la conception du stack est celui des distributeurs qui permettent l'approvisionnement des différentes cellules du stack de manière identique que ce soit en liquide de refroidissement ou en réactifs. En effet nous avons discuté dans le chapitre 2 (cf II.3.3) le

fait que si les conditions n'étaient pas identiques dans toutes les cellules, cela pouvait entraîner un vieillissement prématuré du stack. Pour éviter cela, la littérature recommande d'avoir recours à des distributeurs de grande section afin de limiter la perte de charge en leur sein et donc d'obtenir une distribution de pression identique dans toutes les cellules. Le distributeur doit être d'autant plus large que la pile est longue pour limiter les pertes de charge. A même débit, la vitesse des écoulements à la surface du distributeur est faible et donc les pertes de charge le sont également.

Ainsi plus on voudra une pile puissante, donc une pile avec de nombreuses cellules, plus les distributeurs devront être larges et donc plus les plaques bipolaires seront grandes.

Là encore, l'étude du sous-système stack nous montre que le design de celui-ci est issu d'un compromis entre les aspects encombrement, la facilité d'usinage et le coût.

Enfin, intéressons-nous aux différents éléments du système de commande.

III.6 Circuit de commande

Les différents éléments des sous-systèmes doivent alimenter la pile à combustible en réactants pilotés et contrôlés. Pour ce faire, il est nécessaire d'ajouter au système existant des systèmes de contrôle qui permettent le bon fonctionnement de l'ensemble. Par exemple, en fonction de l'intensité débitée par la pile, le débit d'air doit être plus fort et donc le compresseur doit être réglé et alimenté en conséquence. Ces éléments nécessitent le recours à un circuit de commande permettant la mise en œuvre de ces réglages. Il doit également assurer la sécurité du système en s'assurant que la température de la pile n'est pas trop élevée et que les cellules sont à une tension suffisante, dans le cas contraire, le circuit doit être capable d'arrêter le système pile pour assurer sa sécurité.

Là encore, on est en présence d'un choix de design qui doit être fait en prenant en compte la nécessité plus ou moins grande de contrôle et de sécurité.

Les différents systèmes vont avoir un impact sur le rendement global de la pile puisqu'ils vont soit entraîner des pertes de réactifs pour le système, soit des consommations électriques du fait des éléments le constituant.

III.7 Rendements

Le système pile à combustible voit intervenir plusieurs rendements. Le rendement cellule est la conséquence directe des phénomènes permettant la production d'électricité. Au niveau du système deux autres rendements apparaissent, le rendement faradique qui prend en compte les fuites d'hydrogène et le rendement système qui prend en compte la consommation des différents auxiliaires de la pile.

III.7.1 Rendement faradique

Le rendement faradique compare la quantité d'hydrogène effectivement utilisée pour produire de l'électricité et la quantité d'hydrogène reçue en entrée du système.

$$\eta_{faradique} = \frac{\text{quantité } H_2 \text{ consommée par la réaction chimique}}{\text{quantité } H_2 \text{ introduite}}$$

Ce rendement permet de prendre en compte deux phénomènes différents :

- Les pertes d'hydrogène provoquées par les purges et les fuites
- Les pertes d'hydrogène provoquées par la diffusion de l'hydrogène de l'anode à la cathode (cf II.2.2)

Dans le cas d'un système où des purges régulières sont nécessaires, les pertes par diffusion sont négligeables.

En général, le rendement faradique est supérieur à 90%.

III.7.2 Rendement système

Pour que le système pile à combustible soit autonome, il doit pouvoir alimenter en électricité de lui-même les différents auxiliaires qui le composent. Pour prendre en compte cette alimentation électrique des auxiliaires, on introduit alors le rendement système :

$$\eta_{système} = \frac{Puissance\ utile}{Puissance\ produite} = \frac{Puissance\ utile}{Puissance\ utile + Puissance\ auxiliaire}$$

Ce rendement est grandement impacté par les choix du système mais usuellement la valeur est de l'ordre de 80% dans le cas d'un système air-hydrogène du fait de l'utilisation d'un compresseur d'air très énergivore.

III.7.3 Rendement global

Au final les trois rendements cités ci-dessus permettent de définir le rendement global du système :

$$\eta_{global} = \eta_{cellule} \cdot \eta_{faradique} \cdot \eta_{système}$$

Le rendement global découle directement de ces trois rendements. Le rendement cellule n'est pas modifiable simplement contrairement aux rendements faradique et système qui sont fortement dépendants des choix de conception de ce dernier. Au final, pour améliorer le rendement global du système, il faut améliorer ces deux derniers rendements et donc apporter de nouvelles solutions technologiques permettant de réduire les pertes d'hydrogène et la consommation électrique des auxiliaires.

III.8 Conclusion

Nous avons pu voir au cours de ce chapitre la complexité d'un système pile à combustible. Cette complexité est la conséquence des nombreux phénomènes qui interviennent dans une pile à combustible et qui sont concomitants à la production d'électricité. Ces nombreux phénomènes contraignent à la mise en place de différents sous-systèmes pour permettre leur maîtrise et ainsi assurer la production d'électricité.

Le choix d'un sous-système a forcément un impact sur les performances de la pile mais il impacte aussi le coût ou le rendement global de la pile. Modifier un seul des sous-systèmes peut avoir un impact multiple sur la pile à combustible.

Il existe de nombreuses variations des différents sous-systèmes d'une pile à combustible. Nous nous sommes notamment concentrés sur les systèmes de gestion des gaz anodiques. Ceci nous a permis de constater que chacun de ces systèmes était viable mais que le choix d'une architecture avait un impact en termes de fonctionnement, de coût et de sécurité.

Enfin nous avons mis en avant le fait que pour améliorer le rendement global du système, il suffit d'améliorer un seul sous-système.

La suite de ce manuscrit va présenter des systèmes innovants de gestion des gaz anodiques et va décrire leur influence sur le système en termes de performance et de rendement.

III.9 Bibliographie

- [1] F. Barbir, « Fuel Cell Basic Chemistry, Electrochemistry and Thermodynamics », *MINIMICRO FUEL CELLS Fundam. Appl.*, p. 13–26, 2008.
- [2] D. Candusso, R. Glises, D. Hissel, J.-M. Kauffmann, et M.-C. Pera, « Pile à combustible PEMFC et SOFC - Description et gestion du système ». *Techniques de l'ingénieur*, oct-2007.
- [3] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, et X. C. Adroher, « A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research », *Appl. Energy*, vol. 88, n° 4, p. 981-1007, avr. 2011.
- [4] A. Manokaran, A. Jalajakshi, A. K. Sahu, P. Sridhar, S. Pitchumani, et A. K. Shukla, « Design and development of a self-supported polymer electrolyte fuel cell system with anodic dead-end operation », *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Power Energy*, vol. 225, n° 2, p. 175 -182, mars 2011.
- [5] L. Dumercy, M.-C. Péra, R. Glises, D. Hissel, S. Hamandi, F. Badin, et J.-M. Kauffmann, « PEFC stack operating in anodic anodic dead end mode », *Fuel Cells*, vol. 4, n° 4, p. 352-357, déc. 2004.

- [6] K. Promislow, J. St-Pierre, et B. Wetton, « A simple, analytic model of polymer electrolyte membrane fuel cell anode recirculation at operating power including nitrogen crossover », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 23, p. 10050-10056, déc. 2011.
- [7] C. Bao, M. Ouyang, et B. Yi, « Modeling and control of air stream and hydrogen flow with recirculation in a PEM fuel cell system—I. Control-oriented modeling », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 31, n° 13, p. 1879-1896, oct. 2006.
- [8] M. Badami et M. Mura, « Leakage effects on the performance characteristics of a regenerative blower for the hydrogen recirculation of a PEM fuel cell », *Energy Convers. Manag.*, vol. 55, n° 0, p. 20-25, mars 2012.
- [9] J.-W. Ahn et S.-Y. Choe, « Coolant controls of a PEM fuel cell system », *J. Power Sources*, vol. 179, n° 1, p. 252-264, avr. 2008.
- [10] S. Asghari, H. Akhgar, et B. F. Imani, « Design of thermal management subsystem for a 5 kW polymer electrolyte membrane fuel cell system », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 6, p. 3141-3148, mars 2011.
- [11] X. Li et I. Sabir, « Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 30, n° 4, p. 359-371, mars 2005.
- [12] « Photo Etched Fuel Cell Plates from Tech-Etch ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.tech-etch.com/photoetch/fuelcell.html>. [Consulté le: 21-oct-2014].

Chapitre IV : Pressure Swing Recirculation System

Sommaire

IV. 1. Introduction.....	- 71 -
IV. 2. Théorie	- 72 -
IV.2.1. Architecture	- 72 -
IV.2.2. Fonctionnement.....	- 73 -
IV.2.2.1. Force motrice	- 73 -
IV.2.2.2. Description	- 73 -
IV.2.2.3. Résultats attendus.....	- 76 -
IV.3. Etude analytique	- 77 -
IV.3.1 Modélisation	- 77 -
IV.3.1.1. Hypothèses.....	- 77 -
IV.3.1.2. Equations.....	- 78 -
IV.3.2. Etude paramétrique	- 83 -
IV.3.2.2. Influence du courant	- 85 -
IV.3.2.3. Influence de la température	- 86 -
IV.3.2.4. Influence du Qmax	- 87 -
IV.3.3. Conclusion	- 90 -
IV.4. Etude Numérique	- 90 -
IV.4.1. Modélisation	- 91 -
IV.4.1.1. Approche de modélisation	- 91 -
IV.4.1.2. Présentation de l'architecture	- 91 -
IV.4.1.3. Modélisation de la consommation dans le compartiment anodique.....	- 92 -
IV.4.1.4. Modélisation des débits induits par les différences de pression.....	- 94 -
IV.4.1.4.1. Pertes de charge dans les singularités	- 94 -
IV.4.1.4.2. Cas de l'électrovanne et des clapets.....	- 95 -
IV.4.1.4.3. Pertes de charge linéiques.....	- 95 -
IV.4.1.4.4. Cas du stack.....	- 96 -
IV.4.1.5. Débit au travers du détendeur.....	- 96 -
IV.4.1.6. Comportement du mélange azote -hydrogène	- 97 -
IV.4.2. Etude paramétrique	- 99 -
IV.4.2.1. Allure du cycle	- 100 -

IV.4.2.2. Influence du temps de réponse du système de commande.....	- 101 -
IV.4.2.3. Influence du temps de réponse de l'électrovanne	- 102 -
IV.4.2.4. Influence du seuil de pression haut	- 103 -
IV.4.2.5. Influence du taux d'azote dans la pile.....	- 105 -
IV.4.3. Conclusion	- 107 -
IV.5. Conclusion	- 107 -
IV.6. Bibliographie	- 108 -

Table des figures

<i>Figure 1 : Pressure Swing Recirculation System.....</i>	<i>- 72 -</i>
<i>Figure 2 : Evolution des pressions dans le compartiment anodique (noir) et le réservoir (rouge) et des débits aux travers de l'électrovanne et des clapets anti retour.</i>	<i>- 74 -</i>
<i>Figure 3 : Etat de l'électrovanne en fonction de l'évolution des pressions dans le compartiment anodique</i>	<i>- 77 -</i>
<i>Figure 4 : Allure de cycle issue de la modélisation analytique.....</i>	<i>- 84 -</i>
<i>Figure 5 : Evolution de la durée du cycle et de différentes phases du cycle ainsi que de la stœchiométrie interne λ dans le stack durant la phase 4 en fonction du courant produit par le stack</i>	<i>- 85 -</i>
<i>Figure 6 : Evolution de la durée du cycle et de différentes phases du cycle ainsi que de la stœchiométrie interne λ dans le stack durant la phase 4 en fonction de la température du réservoir</i>	<i>- 87 -</i>
<i>Figure 7 : Evolution de la durée du cycle et de différentes phases du cycle ainsi que de la stœchiométrie interne λ dans le stack durant la phase 4 en fonction du débit maximum.....</i>	<i>- 88 -</i>
<i>Figure 8 : Evolution de la durée du cycle et de différentes phases du cycle ainsi que de la stœchiométrie dans le stack durant la phase 4 en fonction du volume du réservoir</i>	<i>- 89 -</i>
<i>Figure 9 : Sous-ensembles dans le modèle numérique.....</i>	<i>- 92 -</i>
<i>Figure 10 : Sous-ensemble gérant la consommation dans le stack.....</i>	<i>- 93 -</i>
<i>Figure 11 : Evolution du débit au travers d'un détendeur en fonction de la pression aval</i>	<i>- 97 -</i>
<i>Figure 12 : Modèle simulink de la boucle de recirculation</i>	<i>- 98 -</i>
<i>Figure 13 : Allure du cycle pour le cas de référence</i>	<i>- 100 -</i>
<i>Figure 14: Allure du cycle de la boucle de recirculation pour deux temps de réponse du système 0.01s et 0.2s (pointillé).....</i>	<i>- 101 -</i>
<i>Figure 15 : Allure du cycle de la boucle de recirculation pour deux temps de réponse de l'électrovanne de respectivement 0.1s et 0.2s (pointillé)</i>	<i>- 102 -</i>
<i>Figure 16 : Allure du cycle de la boucle de recirculation pour deux seuils de pression hauts 1.45 bar et 1.47 bar (pointillé).....</i>	<i>- 104 -</i>
<i>Figure 17 : Allure du cycle de la boucle de recirculation pour deux pressions partielles d'azote de respectivement 0 bar et 0.8 bar (pointillé)</i>	<i>- 106 -</i>

Nomenclature

Q	Débit massique ou molaire	(mol/s) ou (kg/s)
P	Pression	(Pa) ou (bar)
Nb	Nombre de cellules	(-)
I	Courant	(A)
V	Volume	(l) ou (m ³)
R	Constante des gaz parfait	(J/mol/K)
T	Température	(K) ou (°C)
F	Constante de Faraday	96500 C/mol
λ	Stœchiométrie	(-)

PSRS Pressure Swing Recirculation System

Indices

ca	compartiment anodique
re	réservoir
ar1	clapet anti-retour 1
ar2	clapet anti-retour 2
ev	électrovanne
ta	tarage
h	haut
b	bas

IV. 1. Introduction

Le chapitre précédent a présenté les différents systèmes annexes composant un système pile à combustible. Il nous a permis de nous rendre compte de la complexité de celui-ci mais également du coût énergétique de son fonctionnement. Ainsi, une part non négligeable de l'électricité produite par le stack est directement consommée par le système lui-même. De ce constat, il est possible de tirer la conclusion suivante : pour améliorer l'efficacité des systèmes pile à combustible, il est nécessaire de réduire la consommation électrique du système. C'est dans cette optique que se placent mes travaux de thèse : Augmenter le rendement global du système pile à combustible en améliorant le rendement du système de gestion des gaz anodiques.

Ce chapitre va présenter un système de recirculation innovant permettant la recirculation d'hydrogène sans utilisation d'un pompage mécanique ni perte de réactif ci-après appelé « *Pressure Swing*

Recirculation System » ou encore PSRS. Dans un premier temps, le système et son fonctionnement seront présentés. Par la suite une étude analytique et numérique sera entreprise pour permettre de réaliser un dimensionnement du système. On pourra alors concevoir un prototype qui sera étudié expérimentalement dans le chapitre suivant.

IV. 2. Théorie

IV.2.1. Architecture

Les fonctions du système de gestion des gaz anodiques sont de permettre l'apport de réactifs au compartiment anodique, d'assurer la pression de fonctionnement et de permettre l'évacuation de l'eau et de l'azote pouvant s'accumuler à l'anode au cours du fonctionnement de la pile. Différents systèmes opérationnels ont été présentés dans le chapitre précédent (cf III.3.2) avec leurs avantages et leurs inconvénients. Nous proposons ici un système de recirculation innovant utilisant la consommation d'hydrogène dans la pile comme élément central de la gestion des gaz.

Le système que nous allons présenter a déjà été testé sur une mono-cellule [1] et il a déjà été testé au sein du laboratoire [2]. Il est basé sur une architecture de boucle afin de limiter les fuites d'hydrogène lors du fonctionnement de la pile.

Il est constitué du stack de la pile, d'un détendeur, d'une électrovanne reliée à une mesure de pression au sein du compartiment anodique du stack, d'un réservoir équipé d'un séparateur de phases permettant de récupérer l'eau expulsée du stack et de deux clapets anti-retour. L'architecture est présentée sur le schéma suivant.

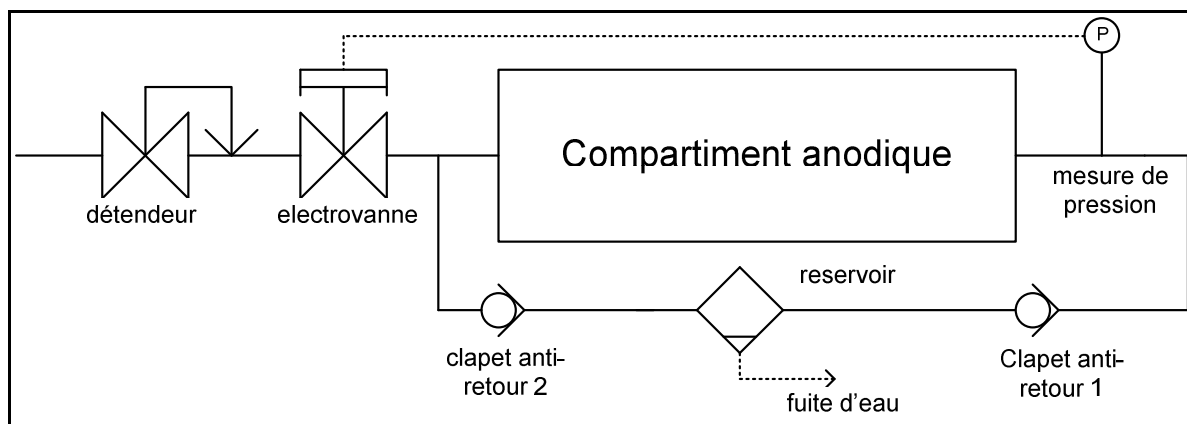


Figure 1 : Pressure Swing Recirculation System

Les différentes caractéristiques des éléments présents dans cette boucle de recirculation seront discutées par la suite. Intéressons-nous au fonctionnement de ce système.

IV.2.2. Fonctionnement

IV.2.2.1. Force motrice

Lors du fonctionnement d'une pile à combustible PEM l'hydrogène présent à l'anode est oxydé avant que les ions ne traversent la membrane et que les électrons ne passent dans le circuit électrique. Il y a donc consommation de matière dans le compartiment anodique. Dans la majorité des cas, cette matière est apportée en continu à l'électrode grâce aux différents systèmes de gestion des gaz. Par contre, si le choix est fait de ne plus alimenter en hydrogène le compartiment anodique alors il y aura une perte de matière dans le compartiment anodique et donc une baisse de pression. La pile fonctionne ainsi comme une pompe à vide. C'est ce phénomène qui est utilisé comme force motrice dans la boucle. Etudions maintenant plus en détail le fonctionnement de ce système.

IV.2.2.2. Description

Le fonctionnement du système est basé sur un cycle de 4 phases.

La prochaine figure et la présentation des phases qui suit permettent de décrire le comportement de ce système au cours des quatre phases du cycle. Afin d'expliquer le fonctionnement, faisons les hypothèses suivantes sur l'état initial du système :

- La pression est haute dans le réservoir et dans le compartiment anodique
- L'électrovanne et les clapets anti-retour sont fermés.

De plus, les clapets anti-retour sont considérés non-idéaux. Ils ont besoin d'une surpression en amont pour permettre leur ouverture, cette différence de pression nécessaire à l'ouverture du clapet est appelée selon la définition industrielle : pression de tarage [3][4]. C'est la terminologie que nous emploierons pour la suite du manuscrit. Les deux clapets ont alors la même pression de tarage.

La figure 2 présente l'évolution des pressions dans le compartiment anodique et le réservoir, ainsi que les débits aux travers de l'électrovanne et des clapets anti-retour. Il s'agit d'une présentation du concept du système de recirculation passive et les courbes ne sont pas représentatives du comportement réel du système comme nous le verrons par la suite.

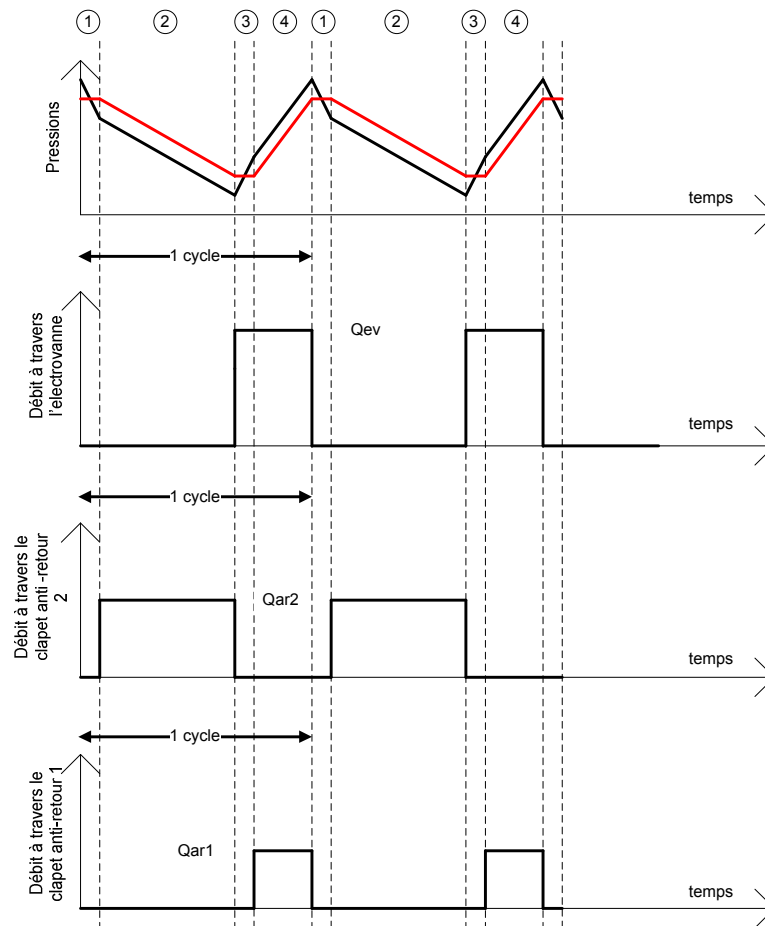


Figure 2 : Evolution des pressions dans le compartiment anodique (noir) et le réservoir (rouge) et des débits aux travers de l'électrovanne et des clapets anti retour.

Le système se comporte ainsi :

Phase 1 : L'électrovanne et les clapets anti-retour sont fermés. La consommation d'hydrogène dans le compartiment anodique provoque une baisse de pression dans celui-ci.

Cette baisse de pression provoque une différence de pression entre le compartiment anodique et le réservoir. Lorsque cette différence est supérieure à la pression de tarage du clapet anti-retour 2, celui-ci s'ouvre. La pression de tarage d'un clapet anti-retour étant la différence de pression entre l'amont et l'aval du clapet au-delà de laquelle celui-ci s'ouvre.

Phase 2 : L'ouverture du clapet anti-retour 2 permet l'écoulement de gaz du réservoir vers le compartiment anodique. Au cours de cette phase, l'hydrogène est toujours consommé dans le compartiment anodique et la pression continue à baisser à allure moindre dans le compartiment anodique et le réservoir.

Cette baisse de pression se poursuit dans les deux volumes jusqu'à ce que la pression dans le

compartiment anodique atteint une valeur seuil fixée à laquelle l'électrovanne s'ouvre.

Phase 3 : Lors de l'ouverture de l'électrovanne, le compartiment anodique est à nouveau alimenté en réactif provoquant malgré la consommation continue d'hydrogène, une augmentation de la pression dans le compartiment. Du fait de cette augmentation de pression, la différence de pression entre le réservoir et le compartiment anodique n'est plus suffisante pour maintenir ouverte le clapet anti-retour 2 qui se ferme alors. La pression augmente alors dans le compartiment anodique, celle dans le réservoir ne varie pas, celui-ci étant « isolé » par les deux clapets anti-retour fermés.

Lorsque la différence de pression entre le compartiment anodique et le réservoir devient supérieure à la pression de tarage du clapet anti-retour 1, celui-ci s'ouvre.

Phase 4 : Lorsque le clapet anti-retour 1 est ouvert, le réservoir se remplit en gaz depuis le compartiment anodique. Cet écoulement permet alors la montée en pression des deux volumes malgré, encore une fois, la consommation continue de l'hydrogène dans le compartiment anodique.

C'est au cours de cette phase que le sur-débit permettant le remplissage du réservoir au travers du compartiment anodique entraîne l'évacuation de l'eau de ce compartiment. La phase 4 est la seule phase active en termes de gestion de l'eau dans le compartiment anodique.

Par la suite, la pression continue à augmenter jusqu'à ce qu'elle atteigne dans le compartiment anodique la valeur seuil haute, l'électrovanne est alors fermée. La différence de pression entre le compartiment anodique et le réservoir n'est alors plus suffisante pour permettre au clapet anti-retour 1 de rester ouvert, celui-ci se ferme alors. On se retrouve dans les mêmes conditions qu'au début du cycle. La consommation d'hydrogène provoque alors la baisse de pression dans le compartiment anodique et le cycle recommence.

IV.2.2.3. Résultats attendus

Au cours du cycle de fonctionnement de ce système, le stack subira régulièrement des sur-débits importants lors de la phase 4 du cycle. Ainsi, du point de vue du stack, ce système se comportera comme un système avec des purges périodiques, système qui a déjà montré son efficacité comme cela a été montré dans le chapitre précédent, mais il a surtout l'avantage de permettre de limiter les pertes de réactifs. En effet, le PSRS récupère les « purges » du compartiment anodique dans le réservoir avant de réinjecter ce gaz dans le stack. Les clapets anti-retour ont cet avantage de contraindre le gaz recirculé à passer par le réservoir dans lequel l'eau est collectée et donc d'empêcher le retour de l'eau dans le compartiment anodique.

Le grand avantage de cette solution est de permettre de moduler la « purge ». En effet celle-ci n'étant pas rejetée à l'extérieur, il n'y a pas de limite à sa durée. On peut penser à un système avec un très gros réservoir qui se remplira très lentement et qui permettra alors d'avoir une « purge » longue. Mais un des autres avantages est l'intensité de cette « purge ». En effet, comme nous l'avons vu (cf III.3.2) l'intensité de la purge dans un système à purges périodiques est limitée par les pertes de charge et par le détendeur qui permet l'alimentation en gaz. Or dans ce cas, il est possible de s'affranchir des problèmes de pertes de charge, et donc d'avoir des débits de gaz importants. Il est alors possible de moduler les purges en fonction des besoins spécifiques du stack puisque comme nous l'avons vu précédemment (cf III.3.2) les besoins en purges varient d'un stack à l'autre.

De plus, en théorie, cette solution ne devrait impacter que très faiblement le rendement du système pile à combustible, la seule consommation électrique étant liée à l'électrovanne et à la mesure de pression qui ont logiquement une consommation électrique moindre qu'une pompe mécanique.

L'inconvénient majeur qui peut intervenir est le volume occupé par le système et notamment le réservoir. Un autre inconvénient est la présence d'un circuit de commande permettant l'ouverture et la fermeture de l'électrovanne, le système de recirculation ne fonctionnant que quand ce système de commande fonctionne. Celui-ci doit avoir un comportement en hystérésis suivant l'évolution de la pression dans le compartiment anodique : ouvert lorsque la pression monte, fermé lorsque la pression baisse. La figure suivante illustre ce comportement.

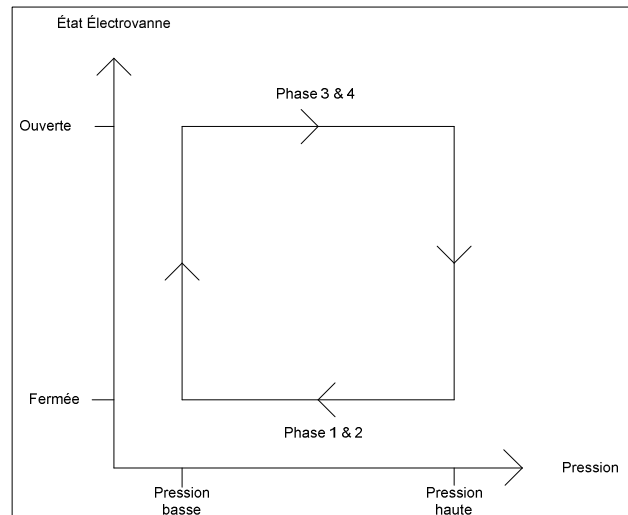


Figure 3 : Etat de l'électrovanne en fonction de l'évolution des pressions dans le compartiment anodique

Il a été montré que ce système fonctionne lorsqu'il est appliqué à une mono-cellule [1]. Le cœur du travail effectué sur ce système est de l'adapter à un stack complet dans lequel les phénomènes sont différents. Pour ce faire la première étape sera d'effectuer une étude analytique et numérique permettant de ce faire une première idée du comportement réel du système, ainsi que d'introduire des premiers éléments de dimensionnement. Par la suite, une étude expérimentale sera conduite pour notamment vérifier la capacité du système à gérer l'évacuation de l'eau. Ce phénomène étant complexe, seule l'approche expérimentale permettra d'étudier et de vérifier ce phénomène. Elle sera traitée dans le chapitre suivant.

IV.3. Etude analytique

L'étude analytique nous permettra une étude rapide du système tout en nous permettant d'estimer la temporalité de ce système. Comme pour toute modélisation, celle-ci est conditionnée par des hypothèses que nous allons détailler par la suite.

IV.3.1 Modélisation

IV.3.1.1. Hypothèses

Au cours de cette étude préliminaire, de nombreuses hypothèses seront formulées afin de ne pas alourdir l'étude.

- Les volumes des différents tuyaux d’approvisionnement sont négligés car faibles par rapport à ceux de l’anode et du réservoir.
- Les pressions sont considérées uniformes dans un même volume (compartiment anodique ou réservoir)
- Le débit traversant le détendeur n’est pas influencé par la pression amont et aval, le débit qui traverse le détendeur possède une valeur maximale fixe indépendamment des pressions.
- Le volume occupé par l’eau n’est pas considéré, le volume du réservoir restera inchangé au cours du temps.
- Les deux clapets anti-retour sont de conception et de caractéristiques identiques.
- Les pertes de charge sont négligées.
- L’électrovanne et les clapets anti-retour s’ouvrent instantanément.

IV.3.1.2. Equations

Durant la première phase du cycle, l’électrovanne et les clapets anti retour sont fermés. L’hydrogène est consommé au sein du compartiment anodique à un débit Q_{ca} . (mol.s^{-1})

$$Q_{ca} = \frac{Nb_{cell}.I}{2F} \quad (1)$$

Avec: Nb_{cell} (-) le nombre de cellules du stack, I (A) le courant et F (C.mol^{-1}) la constante de Faraday.

Cela provoque une chute de pression dans le compartiment anodique. En utilisant la loi des gaz parfaits.

$$PV = nRT \quad (2)$$

Avec: P (Pa) la pression, V (m^3) le volume, n (-) le nombre de moles contenues dans le volume, R (J/mol.K) la constante des gaz parfaits et T (K) la température.

Grâce à ces deux équations, nous pouvons décrire la chute de pression dans le compartiment anodique.

L'évolution de la pression est donc :

$$\frac{dP_{ca}}{dt} = -Q_{ca} \cdot \frac{RT_{ca}}{V_{ca}} \quad (3)$$

Avec: P_{ca} la pression, T_{ca} la température et V_{ca} le volume du compartiment anodique et t le temps.

Les deux clapets anti-retour étant fermés, il n'y a pas d'évolution de la pression dans le réservoir.

$$\begin{cases} \frac{dP_{ca}}{dt} = -Q_{ca} \cdot \frac{RT_{ca}}{V_{ca}} \\ \frac{dP_{re}}{dt} = 0 \end{cases} \quad (4)$$

Avec : P_{re} la pression dans le réservoir (Pa)

Durant la seconde phase, le second clapet anti-retour est ouvert et il est traversé par un débit Q_{ar2} . En faisant les bilans molaires dans le compartiment anodique et dans le réservoir. On peut écrire, de manière similaire à (3) :

$$\begin{cases} \frac{dP_{ca}}{dt} = (Q_{ar2} - Q_{ca}) \cdot \frac{RT_{ca}}{V_{ca}} \\ \frac{dP_{re}}{dt} = -Q_{ar2} \cdot \frac{RT_{re}}{V_{re}} \end{cases} \quad (5)$$

Or le clapet anti-retour maintient une différence de pression constante entre le compartiment et le réservoir. On peut alors lier les pressions par la relation suivante.

$$P_{ca} = P_{re} - P_{ta} \quad (6)$$

Avec : P_{ta} la pression de tarage des clapets anti retour.

En dérivant (6):

$$\frac{dP_{ca}}{dt} = \frac{dP_{re}}{dt} \quad (7)$$

On peut alors déduire de (5) et (7) :

$$Q_{ar2} = Q_{ca} \cdot \frac{1}{1 + \frac{V_{ca} \cdot T_{re}}{T_{ca} \cdot V_{re}}} = Q_{ca} \cdot \frac{T_{ca} \cdot V_{re}}{V_{ca} \cdot T_{re}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{V_{re} \cdot T_{ca}}{T_{re} \cdot V_{ca}}} \quad (8)$$

$$\begin{cases} \frac{dP_{re}}{dt} = -Q_{ca} \cdot \frac{1}{1 + \frac{V_{ca} \cdot T_{re}}{T_{ca} \cdot V_{re}}} \cdot \frac{RT_{re}}{V_{re}} \\ \frac{dP_{ca}}{dt} = -Q_{ca} \cdot \frac{1}{1 + \frac{V_{re} \cdot T_{ca}}{T_{re} \cdot V_{ca}}} \cdot \frac{RT_{ca}}{V_{ca}} \end{cases} \quad (9)$$

A noter que les deux termes de droite des équations de (9) sont égaux entre eux du fait de l'égalité (7).

Durant la 3ème phase, les clapets anti-retour sont fermés et l'électrovanne est ouverte. Il y a un écoulement qui rentre dans le compartiment anodique à travers l'électrovanne.

$$Q_{ev} = Q_{max} \quad (10)$$

Avec Q_{ev} le débit traversant l'électrovanne, égale à 0 lors des deux premières phases et Q_{max} le débit maximal pouvant traverser le détendeur.

De manière similaire à (3), la variation de pression dans les deux volumes s'exprime par les équations.

$$\begin{cases} \frac{dP_{ca}}{dt} = (Q_{max} - Q_{ca}) \cdot \frac{RT_{ca}}{V_{ca}} \\ \frac{dP_{re}}{dt} = 0 \end{cases} \quad (11)$$

Pour la quatrième phase, par analogie avec (8) et (9), ce système d'équation s'écrit alors :

$$Q_{ar1} = (Q_{max} - Q_{ca}) \cdot \frac{1}{1 + \frac{V_{ca} \cdot T_{re}}{T_{ca} \cdot V_{re}}} \quad (12)$$

$$\begin{cases} \frac{dP_{ca}}{dt} = (Q_{max} - Q_{ca}) \cdot \frac{1}{1 + \frac{V_{re} \cdot T_{ca}}{T_{re} \cdot V_{ca}}} \cdot \frac{RT_{ca}}{V_{ca}} \\ \frac{dP_{re}}{dt} = (Q_{max} - Q_{ca}) \cdot \frac{1}{1 + \frac{V_{ca} \cdot T_{re}}{T_{ca} \cdot V_{re}}} \cdot \frac{RT_{re}}{V_{re}} \end{cases} \quad (13)$$

Là encore les équations de (13) sont égales car issues de l'égalité (7).

Pour la suite de la mise en équation du problème, nous ferons l'hypothèse que le courant produit par la pile à combustible est constant. Cette hypothèse est cohérente, si l'on considère une pile utilisée dans le cadre d'une hybridation pile-batterie, ce qui est un des axes de développement des systèmes pile à combustible. Des prototypes sont par exemple testés par La Poste en France [5] ou par Fedex au Etats-Unis [6]. Dans les faits, un courant variable ne devrait pas impacter le fonctionnement du système car le pompage se fera pour tout courant non-nul.

Nous pouvons alors remarquer que l'évolution des pressions lors de différentes phases du cycle est constante. La pression va donc varier linéairement avec le temps, ce qui nous permet de déterminer la durée des différentes phases du cycle.

Lors de la phase 1, la pression dans le compartiment anodique varie entre les pressions P_h et $P_h - 2P_{ta}$, où P_h est la pression de seuil haut et P_{ta} la pression de tarage des clapets anti-retour.

$$t_{phase1} = 2P_{ta} / \left(Q_{ca} \cdot \frac{RT_{ca}}{V_{ca}} \right)$$

Lors de la phase 2, la pression dans le compartiment anodique varie entre les pressions Ph-2Pta et Pb, avec Pb la pression de seuil bas.

$$t_{phase2} = (Ph - Pb - 2Pta) / \left(Q_{ca} \cdot \frac{1}{1 + \frac{V_{re} \cdot T_{ca}}{T_{re} \cdot V_{ca}}} \cdot \frac{RT_{ca}}{V_{ca}} \right)$$

Lors de la phase 3, la pression dans le compartiment anodique varie entre Pb et Pb+2Pta.

$$t_{phase3} = 2Pta / \left((Q_{max} - Q_{ca}) \cdot \frac{RT_{ca}}{V_{ca}} \right)$$

Lors de la phase 4, la pression dans le compartiment anodique varie entre Pb+2Pta et Ph.

$$t_{phase4} = (Ph - Pb - 2Pta) / \left((Q_{max} - Q_{ca}) \cdot \frac{1}{1 + \frac{V_{re} \cdot T_{ca}}{T_{re} \cdot V_{ca}}} \cdot \frac{RT_{ca}}{V_{ca}} \right)$$

En additionnant la durée des phases du cycle, on a alors la durée d'un cycle.

$$\begin{aligned} t_{cycle} = & 2Pta / \left(Q_{ca} \cdot \frac{RT_{ca}}{V_{ca}} \right) + (Ph - Pb - 2Pta) / \left(Q_{ca} \cdot \frac{1}{1 + \frac{V_{re} \cdot T_{ca}}{T_{re} \cdot V_{ca}}} \cdot \frac{RT_{ca}}{V_{ca}} \right) \\ & + 2Pta / \left((Q_{max} - Q_{ca}) \cdot \frac{RT_{ca}}{V_{ca}} \right) \\ & + (Ph - Pb - 2Pta) / \left((Q_{max} - Q_{ca}) \cdot \frac{1}{1 + \frac{V_{re} \cdot T_{ca}}{T_{re} \cdot V_{ca}}} \cdot \frac{RT_{ca}}{V_{ca}} \right) \end{aligned}$$

Une rapide étude de ces équations nous montre que, pour que ce système fonctionne, il faut de manière triviale que le débit qui traverse l'électrovanne soit supérieur au débit consommé dans le stack. De

même, il faut que l'écart entre les seuils de pression choisis soit supérieur à deux fois la pression de tarage des clapets anti-retour pour que ceux-ci puissent s'ouvrir lors du cycle.

Faisons dès lors une étude paramétrique sur les différents éléments constituant la boucle de recirculation.

IV.3.2. Etude paramétrique

Comme pour le calcul de la durée du cycle, nous ferons l'hypothèse d'un courant constant. De plus, afin de rester cohérent, les différentes configurations étudiées se baseront sur le stack étudié expérimentalement dans le chapitre suivant et nous choisirons alors comme cas de référence :

- Un stack de 70 cellules d'une surface active de 220 cm², d'un volume de compartiment anodique de 0.25 l.
- Un réservoir d'un volume de 5 l, ordre de grandeur du volume du stack complet.
- Le seuil de pression haut 1.4 bar et le seuil de pression bas 1.2 bar, la pression haute est relativement proche de la pression cathodique 1.5 bar et la pression basse est choisie afin de respecter un écart de pression inférieur à 0.5 bar entre les deux compartiments du stack pour protéger la membrane.
- Une température du compartiment anodique et du réservoir de 70°C, on ne considère pas d'échange thermique dans le réservoir.
- Une pression de tarage 0.03 bar des deux clapets anti-retour ; valeur issue d'un clapet anti retour standard commercial [3].
- Q_{max} égal à 1.5 fois le débit consommé pour le courant nominal de 100A, par la suite nommé $Q_{ca_{100A}}$.

Ce cas de référence nous servira de base pour étudier l'influence du courant, de la température du réservoir, du débit max traversant l'électrovanne et enfin celle du volume du réservoir. Nous étudierons cela suivant trois axes : la durée du cycle, la durée des phases deux et quatre de celui-ci et la stœchiométrie interne dans le stack lors de la phase 4, celle-ci nous informant de l'intensité de la « purge » subie. Mais dans un premier temps nous allons vérifier l'allure de cycle donnée par ce modèle.

IV.3.2.1. Cycle de recirculation

En utilisant les paramètres énoncés ci-dessus, nous trouvons l'allure suivante.

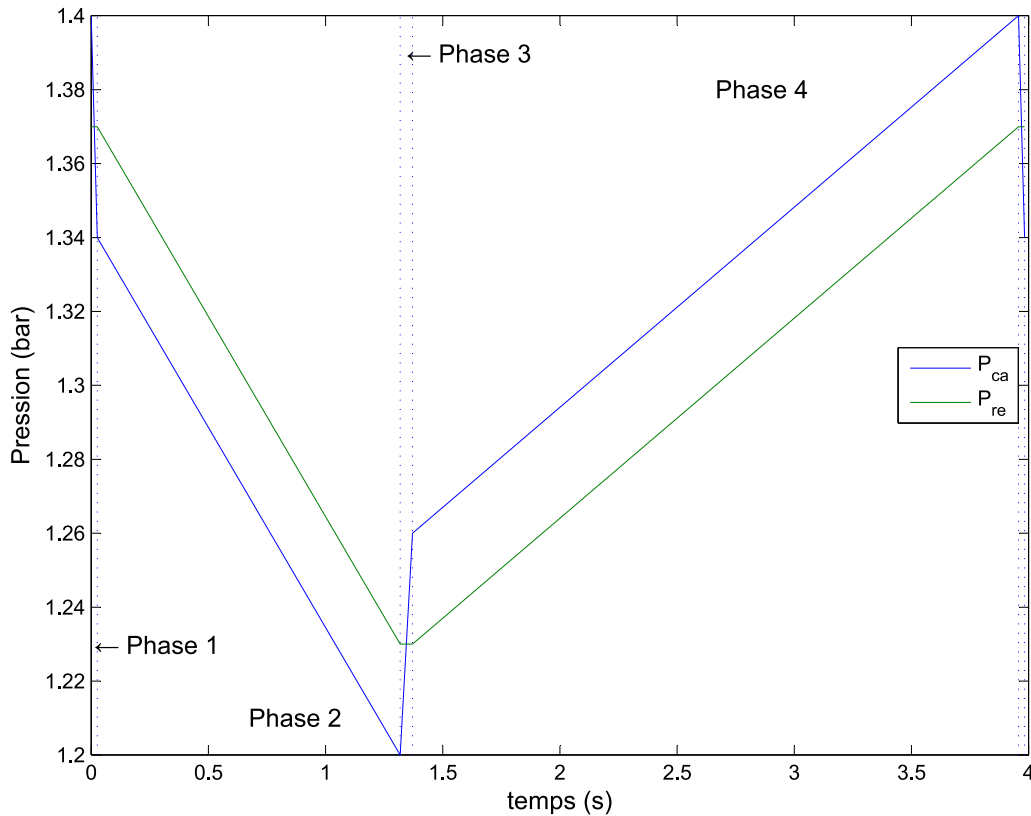


Figure 4 : Allure de cycle issue de la modélisation analytique pour $I=100A$

Conditions de la simulation			
Courant	Température	Qmax	Vréservoir
100A	70°C	1.5 Qca_100A	5l

Nous pouvons voir que les phases durant lesquelles les clapets sont fermés (phase 1 et 3) sont très courtes en comparaison des phases où le réservoir se remplit et se vide (phase 2 et 4). Malgré tout cela nous retrouvons le comportement attendu. Nous remarquons également que la durée du cycle est de quelques secondes et que la phase 4 est relativement longue par rapport au cycle. La « purge » sera donc fréquente et longue. Etudions l'évolution de cette purge lorsque l'on fait varier le courant.

IV.3.2.2. Influence du courant

Nous avons fait l'hypothèse d'un courant constant, ce qui est cohérent avec l'utilisation attendue de ce système. Il est malgré tout possible d'envisager le fonctionnement de la pile sous différents courants suivant la puissance électrique nécessaire. Cela aura, par exemple, pour effet de faire varier la production et le passage d'eau dans la pile et donc les besoins en recirculation. La prochaine figure présente l'évolution de la durée du cycle des phases 2 et 4 de celui-ci, et de la stœchiométrie interne dans le stack λ durant la phase 4 suivant le courant produit par la pile, cette dernière nous permet d'observer la violence de la « purge ».

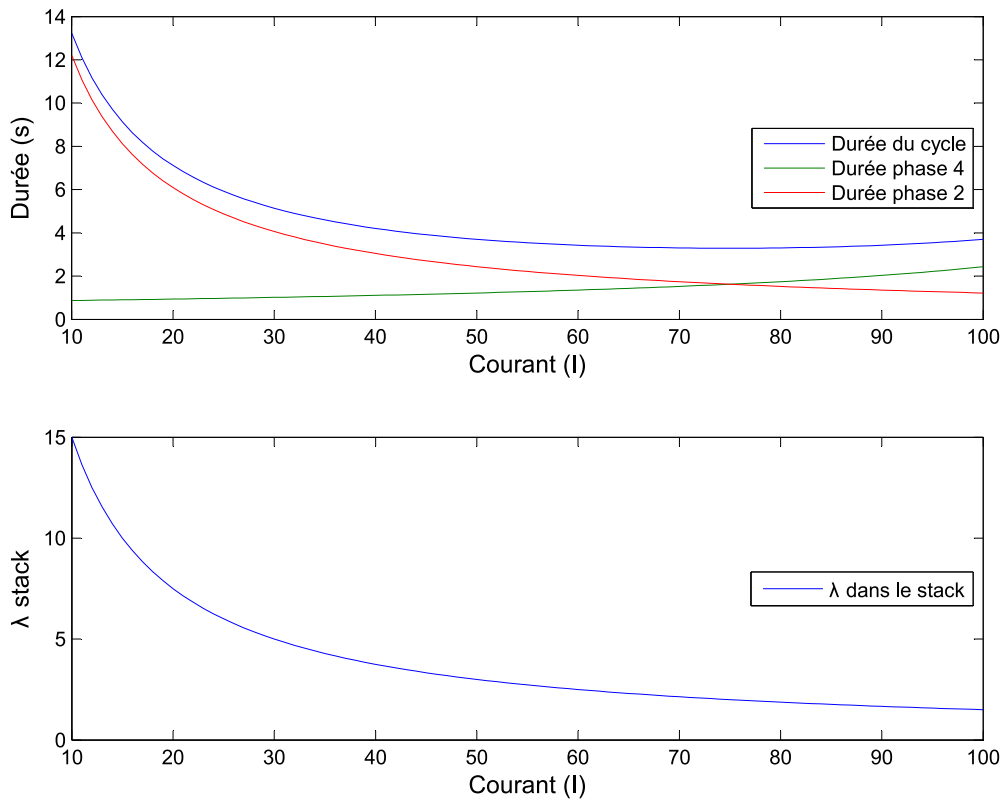


Figure 5 : Evolution de la durée du cycle et de différentes phases du cycle ainsi que de la stœchiométrie interne λ dans le stack durant la phase 4 en fonction du courant produit par le stack

Conditions de la simulation			
Courant	Température	Qmax	Vréservoir
Variable	70°C	1.5 Qca_100A	5l

Lorsque le courant est faible, le cycle est long et la phase de remplissage du réservoir est courte. En contre-partie, le débit de remplissage du réservoir permet alors d'avoir des « purges » courtes,

violentes et peu fréquentes. A l'inverse, lorsque le courant est important, le cycle est rapide et la phase de remplissage est plus longue. Ici, il y a des « purges » plus fréquentes mais moins violentes. Dans le chapitre précédent, nous avons discuté la difficulté à prévoir la réponse du stack à des purges périodiques, il sera donc nécessaire de tester le système expérimentalement pour voir si cette modulation du cycle, suivant le courant produit, a un impact sur la gestion de l'eau. On peut de plus s'interroger sur un risque d'assèchement de la membrane au vu de la stœchiométrie interne dans le stack pour des courants faibles même si la durée de la phase de sur-débit est courte.

Etudions maintenant l'influence de la température du réservoir.

IV.3.2.3. Influence de la température

L'hydrogène peut voir sa température varier au cours du cycle. Ainsi, si la température du réservoir est différente de celle du stack, il est pertinent de s'interroger sur l'effet de ce changement de température, celui-ci pouvant, de plus, de permettre une meilleur évacuation de l'eau hors de la pile. En effet, si le gaz recirculé subit des variations de température, il aura tendance à se charger en humidité dans le compartiment anodique puis, lors de son refroidissement dans le réservoir, l'eau présente sous forme de vapeur dans le gaz recirculé se condensera et il y aura une évacuation d'eau par ce moyen.

La figure 6 présente l'évolution de différents paramètres du cycle pour différentes températures du réservoir.

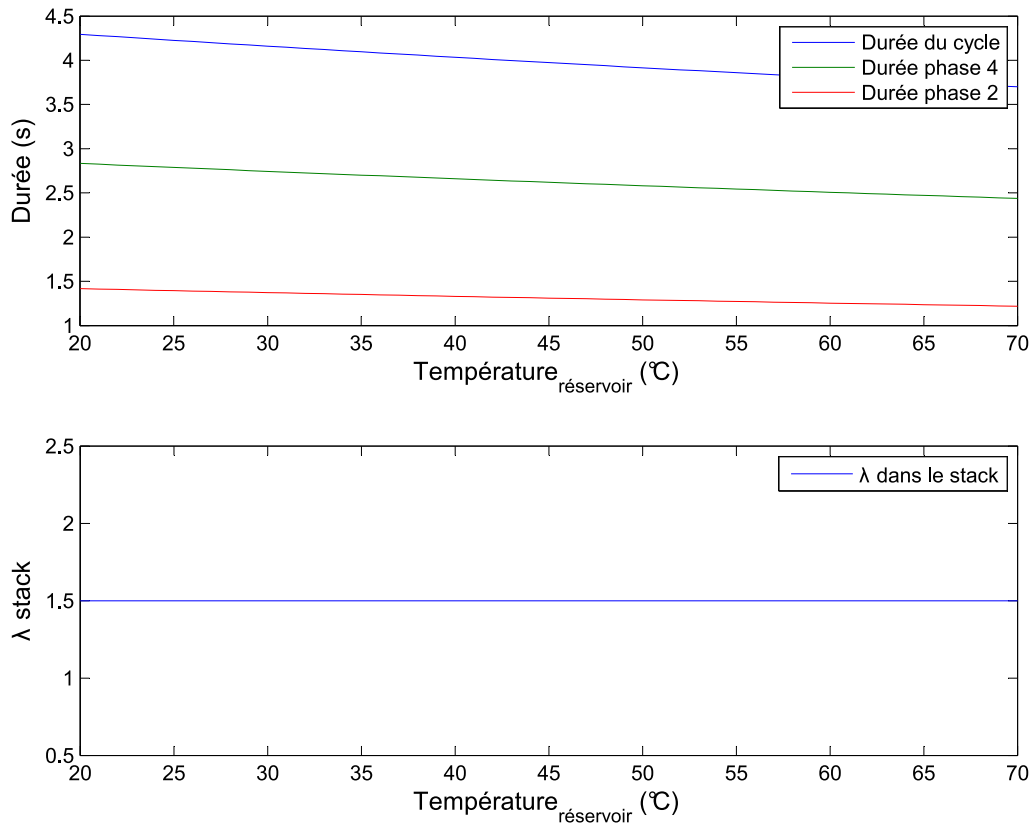


Figure 6 : Evolution de la durée du cycle et de différentes phases du cycle ainsi que de la stœchiométrie interne λ dans le stack durant la phase 4 en fonction de la température du réservoir

Conditions de la simulation			
Courant	Température	Qmax	Vréservoir
100A	Variable	1.5 Qca_100A	5l

Nous pouvons constater une influence faible sur le comportement du système de recirculation. Dans ces conditions, il est pertinent de s'interroger sur la mise en place d'un refroidissement actif du réservoir, un ventilateur par exemple, afin d'améliorer la gestion de l'eau dans le système de recirculation. Cela permettra de refroidir les gaz anodiques dans le réservoir et donc de condenser l'eau présente sous forme gazeuse.

Etudions maintenant l'influence du débit traversant l'électrovanne.

IV.3.2.4. Influence du Qmax

Moduler le débit traversant l'électrovanne va permettre d'avoir des purges plus ou moins violentes, mais aussi, plus ou moins longues.

La figure 7 présente les résultats de l'étude conduite sur l'influence de ce débit. Le débit est exprimé sous la forme du taux de débit nominal d'hydrogène consommé dans la pile, Q_{ca_100A} .

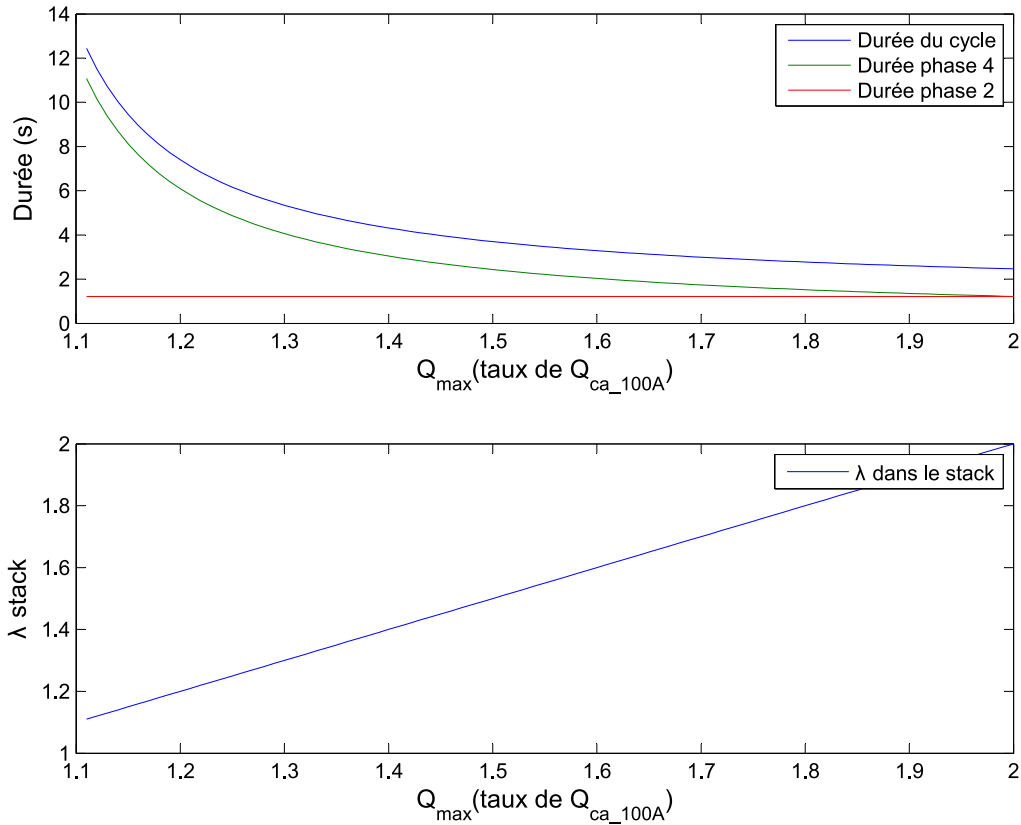


Figure 7 : Evolution de la durée du cycle et de différentes phases du cycle ainsi que de la stœchiométrie interne λ dans le stack durant la phase 4 en fonction du débit maximum

Conditions de la simulation			
Courant	Température	Qmax	Vréservoir
100A	70°C	Variable	5l

Nous pouvons constater que, plus le débit est important, plus les purges sont violentes, fréquentes mais courtes. A l'inverse lorsque le débit est faible, les purges sont longues, espacées et faibles. Comme précédemment, il faudra voir quelle est la meilleure solution d'un point de vue expérimental. Il est en effet possible, comme nous l'avons vu précédemment, de provoquer des assèchements de la pile lors de purges trop violentes par exemple.

IV.3.2.5. Influence du volume du réservoir

Le volume du réservoir est un paramètre important lorsque l'on considère l'intégration du système. Il est évident que ce système ne sera pas viable si le réservoir doit être trop gros pour fonctionner notamment en comparaison du système de recirculation par pompe. Il est donc nécessaire de s'interroger sur l'influence du volume du réservoir sur le comportement des purges subies par le stack.

La figure 8 ci-dessous donne les résultats obtenus lors de cette étude.

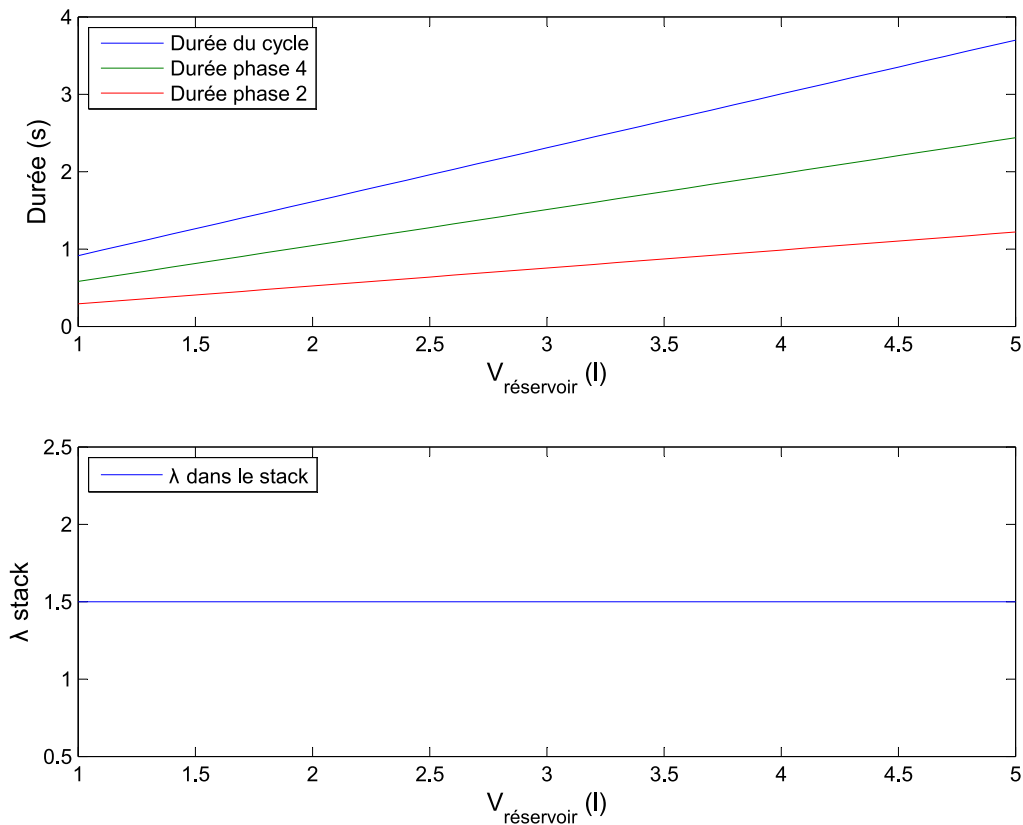


Figure 8 : Evolution de la durée du cycle et de différentes phases du cycle ainsi que de la stœchiométrie dans le stack durant la phase 4 en fonction du volume du réservoir

Conditions de la simulation			
Courant	Température	Qmax	Vréservoir
100A	70°C	1.5 Qca_100A	Variable

Comme on pouvait si attendre, plus le réservoir est gros, plus il mettra de temps à se remplir et à se vider. Les purges seront alors plus longues mais plus espacées.

IV.3.3. Conclusion

Cette étude a mis en avant l'influence de différents éléments constituant la boucle de recirculation. Elle nous a permis de nous rendre compte de l'importance de ces paramètres mais surtout de leur capacité à modifier le comportement du *Pressure Swing Recirculation System*. Ainsi, nous pouvons voir assez simplement que suivant le courant de la pile et sa température, il est simple de moduler le volume du réservoir ou le débit max traversant l'électrovanne pour permettre d'avoir la phase de purge, la phase 4, la plus optimale pour le fonctionnement du système. Encore une fois, ces éléments devront être vérifiés expérimentalement, mais ils permettent déjà de réfléchir sur le comportement de la pile. Si nous connaissons les caractéristiques de la purge optimale, il est possible de construire la boucle de recirculation qui permettra un bon fonctionnement de cette pile en concevant un PSRS reproduisant cette purge.

Afin de prendre en compte d'autres phénomènes que ceux précédemment cités, nous avons couplé cette étude à une étude numérique permettant de s'interroger sur des données difficilement accessibles analytiquement.

IV.4. Etude Numérique

L'étude précédente n'a pas traité des problèmes de pertes de charge ou de gestion de l'électrovanne. Or ces éléments doivent être étudiés pour dimensionner le système. Ils sont difficilement accessibles par un modèle analytique, le choix a été fait de les étudier de façon numérique. Cela nous permettra d'étudier le comportement du PSRS lorsque sont pris en compte les effets de pertes de charge, notamment dans les clapets anti-retour et dans le stack mais aussi en tenant compte du temps d'ouverture et de fermeture de l'électrovanne et du temps de réponse du système. Enfin ce modèle nous permettra de nous interroger sur l'effet que peut avoir l'azote sur le comportement du cycle. Cette nouvelle modélisation nous permettra de nous assurer que les clapets ne provoqueront pas de pertes de charge excessives. Elle nous permettra d'estimer les besoins en temps de réponse pour que le système fonctionne efficacement. Enfin, grâce à elle, nous nous interrogerons sur le comportement du cycle pour des temps d'utilisation très longs. Comme précédemment, cette modélisation ne prendra en compte que les phénomènes fluidiques, les aspects électriques et hydrauliques devront être étudiés expérimentalement.

Nous commencerons par une présentation de l'approche de modélisation retenue avant de nous intéresser aux différentes modélisations des éléments compris dans la boucle de recirculation.

IV.4.1. Modélisation

IV.4.1.1. Approche de modélisation

Le comportement cyclique du *Pressure Swing Recirculation System* nous impose de nous intéresser à l'évolution du système au cours du temps. Les variables à l'instant $t+dt$ dépendent des conditions à l'instant t . Cela nous impose alors d'avoir recours à une discrétisation temporelle et donc d'avoir à conserver en mémoire différents états des composants.

De plus, le comportement du système aura souvent tendance à dépendre de plusieurs paramètres, l'ouverture et la fermeture des clapets anti retour dépendant des conditions en amont et en aval de leur position dans l'écoulement. Il est nécessaire de faire un choix de modélisation permettant à chaque pas de temps de connaître l'ensemble des données. Nous adoptons alors le choix d'une discrétisation temporelles où les variables à l'instant $t+dt$ dépendent des conditions à l'instant t .

L'architecture de modélisation s'inspire de la méthodologie Bond Graph [7][8][9] et se place dans la continuité de l'approche de modélisation choisie au sein du laboratoire [2].

Cette approche nous incite à considérer deux types d'éléments dans la modélisation. Elle permet de faire apparaître les liens de causalité au sein du système.

IV.4.1.2. Présentation de l'architecture

Cette architecture de modélisation s'appuie sur la différenciation de deux types de sous-ensembles :

- Des sous-ensembles dit résistifs qui permettent les calculs de flux grâce aux états. Par exemple, l'écoulement dans une conduite en prenant en compte les pressions amont et aval.
- Des sous-ensembles dit capacitifs qui permettent le calcul de l'état du système en tenant compte de son état précédent et de tous les flux intervenant dans le système. L'état du système est contenu dans un bloc mémoire, contenant l'état initial du système lors de la première itération ou l'état du système pour la suite du calcul. Par exemple, le calcul de la pression dans le circuit en considérant les débits de gaz entrant et sortant du réservoir ainsi que de sa pression à l'itération précédente.

Dans le cadre de cette modélisation purement fluïdique, les flux sont les débits d'hydrogène et d'azote et les états, les pressions partielles d'hydrogène et d'azote.

La figure suivante présente l'architecture de ces deux types de sous-ensembles.

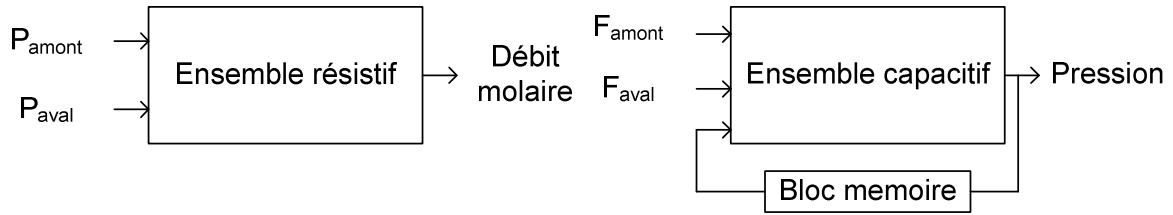


Figure 9 : Sous-ensembles dans le modèle numérique

Le calcul temporel se fait comme suit :

- L'état des composants est gardé en mémoire à l'instant t .
- Les flux sont calculés à l'instant $t+dt$ à partir des états à l'instant t .
- Les nouveaux états sont calculés.
- Et le cycle recommence.

Cela nous permet de prendre en compte l'évolution temporelle du système tout en étant capable de gérer le comportement des clapets anti retour.

Nous allons présenter les différentes modélisations, en commençant par les éléments permettant le calcul des états, les éléments capacitifs.

IV.4.1.3. Modélisation de la consommation dans le compartiment anodique

La quantité d'hydrogène présent dans le compartiment anodique tend à diminuer au cours du fonctionnement de la pile. En effet l'hydrogène est oxydé à l'anode, c'est-à-dire qu'il se décompose en ions et en électrons, les uns traversant la membrane électrolyte, les autres migrant vers le circuit

électrique. Les gaz sont ainsi consommés et du courant électrique est produit. Ce phénomène peut être explicité par une loi de Faraday qui relie le transport des électrons au courant.

$$F_{H_2} = \frac{I \cdot nb_{cell}}{F \cdot nb_{\text{électrons_échangés}}}$$

Avec : F_{H_2} , le débit molaire d'hydrogène, I , le courant de la pile, F , la constante de Faraday, nb_{cell} , le nombre de cellules constituant le stack et $nb_{\text{électrons_échangés}}$, le nombre d'électrons échangés dans cas de la réaction $H_2 - 1/2 O_2$, ici $2 e^-$.

On peut alors écrire le bilan de matière dans le compartiment anodique :

$$\frac{\partial P_{ca}}{\partial t} = \frac{RT_{ca}}{V_{ca}} (F_{amont} - F_{aval} - F_{H_2})$$

Avec P_{ca} (Pa), T_{ca} (K), V_{ca} (m³) la pression, la température et le volume du compartiment anodique, R la constante des gaz parfaits, F_{amont} et F_{aval} les débits molaires entrant et sortant du compartiment.

L'élément capacitif modélisant le compartiment anodique se présente sous la forme suivante :

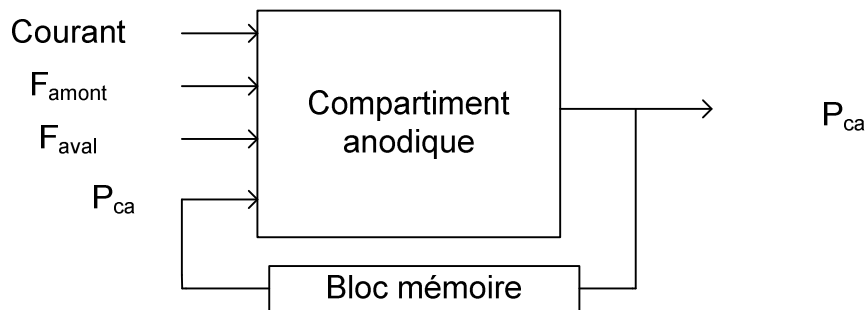


Figure 10 : Sous-ensemble gérant la consommation dans le stack

Le réservoir ne fait qu'un simple bilan de matière, il est de forme similaire.

Nous allons maintenant nous intéresser aux éléments résistifs qui déterminent les débits en fonction des pressions.

IV.4.1.4. Modélisation des débits induits par les différences de pression

Une différence de pression entre l'amont et l'aval d'un élément résistif va provoquer un écoulement des hautes pressions vers les basses pressions. Cet élément peut être de plusieurs natures et l'écoulement qui en résulte doit donc être déterminé en accord avec cette nature.

Intéressons nous dans un premier temps aux pertes de charge dans les singularités.

IV.4.1.4.1. Pertes de charge dans les singularités

Ces travaux ont été réalisés dans l'optique d'un développement industriel, ainsi les éléments constituant la boucle sont issus du commerce. Nous avons donc adopté une modélisation en accord avec les données fournies par les constructeurs. La plupart du temps, le phénomène de pertes de charge dans une singularité est explicité par le constructeur à l'aide du coefficient de débit K_v [10]. Celui-ci est déterminé par le constructeur et peut être le cas échéant facilement retrouvé expérimentalement. En effet, le coefficient K_v est défini ainsi :

$$K_v = Q \sqrt{\frac{\Delta p_{K_v} \rho}{\Delta p \rho_w}}$$

Avec, K_v le coefficient de débit, Q le débit volumétrique, Δp_{K_v} la perte de charge admissible, fixé par définition à 1bar, Δp la perte de charge, ρ la masse volumique du fluide et ρ_w la masse volumique de l'eau. Nous pouvons voir que par définition le coefficient de débit correspond au débit volumique d'eau traversant cette singularité en subissant une perte de charge de 1 bar.

Un modèle générique basée sur cette modélisation est utilisé pour l'ensemble des singularités (l'électrovanne, les clapets, l'entrée du réservoir et le té) ainsi que pour le compartiment anodique puisqu'il ne nous est pas possible d'accéder à l'architecture interne de celui-ci. Nous utilisons alors la formule précédente pour déterminer expérimentalement le coefficient K_v du compartiment anodique. Il est alors possible de calculer le débit volumétrique Q grâce à ce coefficient et enfin grâce à la loi des gaz parfaits de déterminer le débit molaire F_m .

Un tel modèle a déjà été utilisé pour la modélisation des écoulements dans les piles PEM au sein du laboratoire. Certaines de ces singularités ont des comportements particuliers que nous allons expliciter.

IV.4.1.4.2. Cas de l'électrovanne et des clapets

L'électrovanne étant un système asservi, celle-ci est soumise à un temps de réponse et se comporte comme un système du premier ordre. Au sein de la modélisation, nous faisons le choix de pondérer le débit de l'électrovanne par un coefficient α variant entre 0 et 1, rendant compte de l'ouverture de la vanne.

$$Fm_{EV0} = \alpha.Fm$$

Avec : Fm_{EV0} , le débit molaire effectif de l'électrovanne (mol.s^{-1}), α , le coefficient de pondération et Fm le débit molaire calculé grâce à l'équation précédente résultant de la différence de pression autour de la singularité (mol.s^{-1}).

De plus, un système de commande gère l'ouverture et la fermeture de l'électrovanne, il doit être intégré à la modélisation.

Les clapets anti-retour ne s'ouvrent que lorsque la surpression en amont du clapet atteint une valeur seuil de pression appelée pression de tarage. Nous faisons l'hypothèse que, lorsque cette valeur est atteinte, l'ouverture du clapet est instantanée. Il y a malgré tout une perte de charge dans le clapet lorsque celui est ouvert.

IV.4.1.4.3. Pertes de charge linéiques

Les pertes de charges linéiques interviennent dans les conduites. Celles-ci sont dépendantes des caractéristiques des conduites (longueur et diamètre) ainsi que du régime d'écoulement. Il est donc nécessaire de s'interroger sur le régime de l'écoulement. Les conduites sont dimensionnées pour éviter les vitesses trop importantes et les vibrations dans le tube, usuellement la vitesse est limitée dans les tubes à 10 m.s^{-1} .

Le dimensionnement des conduites est fait de sorte que la vitesse des gaz soit faible. Cela permet d'avoir un écoulement laminaire des gaz dans le système. Nous pouvons alors appliquer la loi de Poiseuille pour calculer le débit dans la conduite.

$$Q_v = \frac{\pi D_h^4}{128 \mu L} \Delta P$$

Avec Q_v le débit volumique dans la conduite ($m^3.s^{-1}$), D_h le diamètre hydraulique de la conduite (m), L la longueur de la conduite (m), μ la viscosité dynamique du gaz (Pa.s) et ΔP la différence de pression (Pa).

Nous obtenons alors le débit volumique induit par la différence de pression, la loi des gaz parfaits nous permet alors de calculer le débit molaire.

IV.4.1.4.4. Cas du stack

L'architecture complexe du stack rend difficile la modélisation des pertes de charge. Afin de les prendre en compte, nous ferons l'hypothèse que celui-ci se comporte comme une singularité. Nous nous appuyerons alors sur des résultats expérimentaux pour déterminer le K_v du stack. On utilise à nouveau l'expression présentée dans le paragraphe IV.3.1.4.1

$$K_v = Q \sqrt{\frac{\Delta p_{K_v} \cdot \rho}{\Delta p \cdot \rho_w}}$$

Avec, K_v le coefficient de débit, Q le débit volumétrique, Δp_{K_v} la perte de charge admissible, fixé par définition à 1bar, Δp la perte de charge, ρ la masse volumique du fluide et ρ_w la masse volumique de l'eau.

IV.4.1.5. Débit au travers du détendeur

Le détendeur permet l'approvisionnement en gaz du système ; il suit une loi de comportement liée à sa mécanique interne. Son débit dépend à la fois de la pression aval et de la pression de consigne mais également d'un coefficient propre au détendeur dépendant de son architecture interne. L'équation suivante explicite ce comportement et est fourni par les constructeurs [11].

$$F = \min \left(F_{max}; F_{max} \left(\frac{1 + R}{R} \cdot \frac{P_{cons} - P_{aval}}{P_{cons}} \right)^2 \right)$$

Avec F le débit à travers le détendeur, F_{max} le débit nominal du détendeur à une pression de consigne donnée, P_{cons} la pression de consigne du détendeur, P_{aval} , la pression aval du détendeur et R le coefficient de remontée de pression.

La figure suivante résume ce comportement.

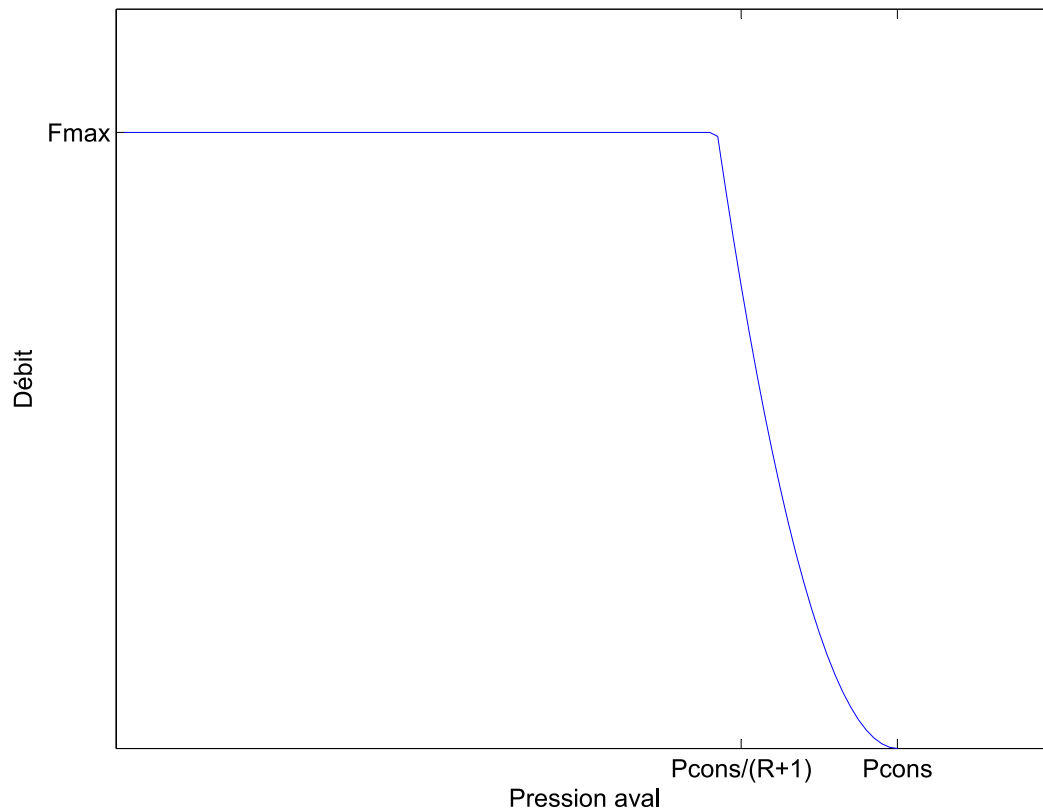


Figure 11 : Evolution du débit au travers d'un détendeur en fonction de la pression aval

Le débit devient faible lorsque la pression aval se rapproche de la pression de consigne.

Les changements de température liés à la détente du gaz sont négligés.

Enfin intéressons nous à l'influence de l'azote dans la boucle de recirculation.

IV.4.1.6. Comportement du mélange azote -hydrogène

L'étude de l'influence de l'azote sur le comportement fluide de la boucle de recirculation est importante puisque l'ajout d'azote dans les gaz anodiques va modifier leurs caractéristiques dynamiques. L'accumulation d'azote était un phénomène long (quelques heures) par rapport à la période d'un cycle de boucle de recirculation (quelque secondes). Il est donc fait le choix de ne pas considérer d'accumulation d'azote au cours du fonctionnement de la boucle de recirculation mais plutôt d'imposer un taux d'azote en début de simulation. Le choix de modélisation porte ici sur le

calcul des caractéristiques du mélange de gaz en fonctions des éléments le composant, nous faisons l'hypothèse d'un mélange homogène des gaz ; les caractéristiques du mélange sont alors exprimées comme suit:

$$\begin{cases} \rho_{N_2} = \frac{P_{H_2}}{P_{total}} \rho_{H_2} + \frac{P_{N_2}}{P_{total}} \rho_{N_2} \\ \mu_{N_2} = \frac{P_{H_2}}{P_{total}} \mu_{H_2} + \frac{P_{N_2}}{P_{total}} \mu_{N_2} \end{cases}$$

Avec ρ la masse volumique, μ la viscosité dynamique, P_{H_2} et P_{N_2} les pressions partielles d'hydrogène et d'azote et P_{total} la pression totale. Le mélange joue surtout sur la viscosité dynamique du gaz pompé, la viscosité dynamique de l'azote étant 2 fois supérieure à celle de l'hydrogène.

Tous ces choix ont amené à la construction d'un modèle numérique sous *Simulink*. L'allure de ce modèle est présentée par la figure suivante :

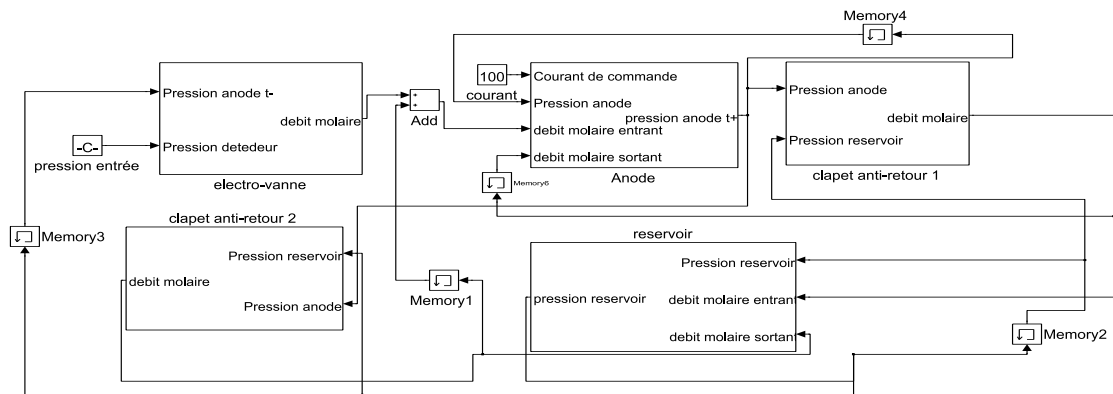


Figure 12 : Modèle simulink de la boucle de recirculation

Ce modèle a par la suite été utilisé pour étudier certains paramètres de la boucle de recirculation.

V.4.2. Etude paramétrique

Comme précédemment, cette étude paramétrique s'articule autour d'un cas de référence basé sur le système testé expérimentalement dans le chapitre suivant. Les caractéristiques choisies pour le cas de référence sont présentées ici.

Pour rappels :

- Un stack de 70 cellules, d'un volume de compartiment anodique de 0.25 l.
- Un réservoir d'un volume de 5 l, ordre de grandeur du volume du stack complet
- Seuil de pression haut 1.4 bar et seuil de pression bas 1.2 bar, la pression haute est la pression nominale de fonctionnement de la pile et la pression basse est choisie afin de respecter un écart de pression inférieur à 0.5 bar pour protéger la membrane.
- Une température du compartiment anodique et du réservoir de 70°C, on ne considère pas d'échange thermique dans le réservoir.
- Pression de tarage 0.03 bar des deux clapets anti-retour valeur issue d'un clapet anti retour standard.
- Q_{\max} égal à 1.5 fois le débit consommé pour le courant nominal de 100A, par la suite nommé Q_{ca_100A} .

Les autres caractéristiques choisies sont :

- Des tuyaux de diamètre 12 mm afin de limiter des pertes de charge.
- Un temps de réponse de l'ordre de 0.1s, type d'électrovanne déjà utilisé au laboratoire [2].
- Un temps de réponse du système de commande de 0.01s.

Cette architecture de base nous permettra de nous intéresser à l'influence du temps de réponse de l'électrovanne et à l'effet de l'azote sur les pertes de charge dans le système ainsi que l'effet du réglage du détendeur. L'influence du volume du réservoir, du courant, de la température et du débit traversant l'électrovanne déjà traité par l'étude analytique ne sera pas abordée par cette étude.

Afin de constater clairement l'effet des différents paramètres, l'analyse paramétrique utilisera seulement des allures de cycle. Nous étudierons l'évolution des pressions dans le compartiment anodique et le réservoir ainsi que le débit traversant l'électrovanne. En comparant les allures de cycle pour différentes valeurs d'un même paramètre cela nous permettra de voir si celui-ci a une influence sur la durée du cycle et sur les différents profils de pressions et de débit.

Commençons par nous intéresser à l'allure du cycle calculée par le programme.

IV.4.2.1. Allure du cycle

L'allure du cycle pour le cas de référence est présentée sur la figure suivante :

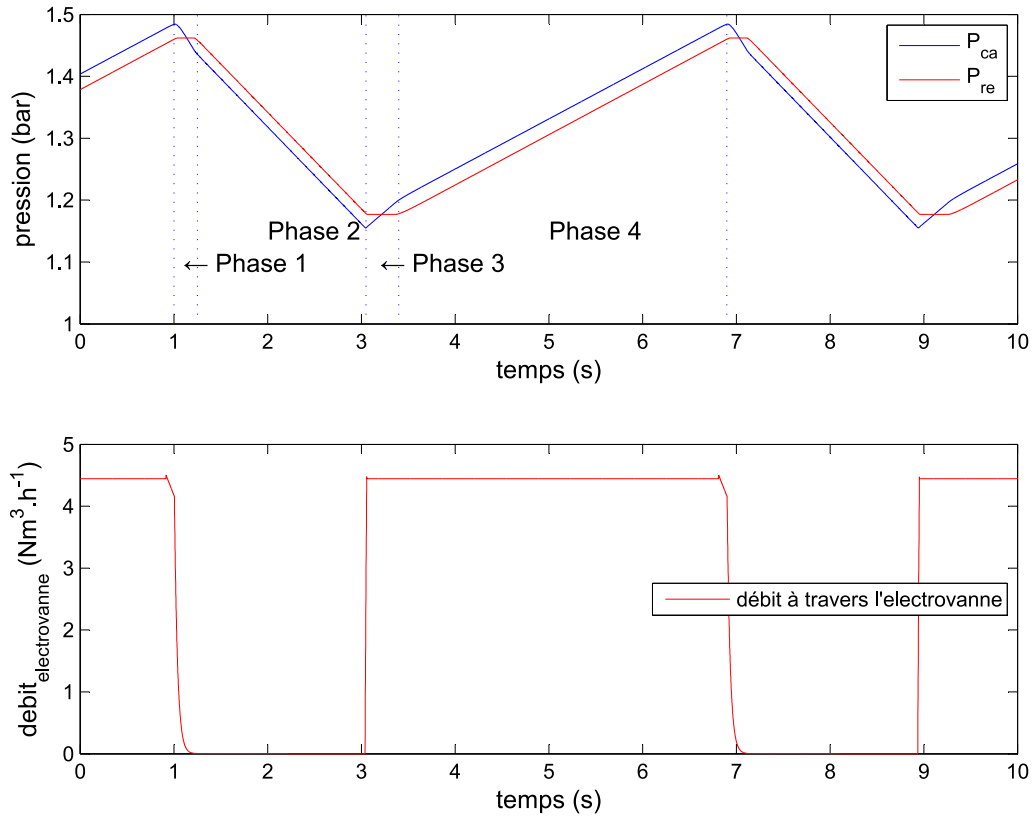


Figure 13 : Allure du cycle pour le cas de référence

Conditions de la simulation			
Temps de réponse du système	Temps de réponse de l'électrovanne	Seuil de pression haut	Taux d'azote
0.01s	0.1s	1.4bar	0%

Ce cycle a le comportement attendu ; on peut malgré tout constater que le détendeur a déjà un effet sur les débits le traversant puisqu'en fin de phase 4, le débit décroît. L'influence de l'électrovanne en termes de pertes de charge ou de temps de réponse est faible, cela est normal, le cas de référence ayant été choisi pour bien fonctionner. On peut là encore noter que le débit à travers l'électrovanne est impacté par son temps de réponse, le débit n'a plus ce comportement binaire.

Intéressons nous maintenant au temps de réponse du système de commande.

IV.4.2.2. Influence du temps de réponse du système de commande

L'électrovanne et le système de contrôle ont un rôle double, ils permettent le bon fonctionnement du système mais ils assurent aussi la sécurité de celui-ci en se refermant une fois le seuil de pression maximal atteint. Pour étudier l'importance de ce paramètre, il faut s'interroger sur l'allure d'un cycle de la boucle de recirculation en fonction de différents temps de réponse.

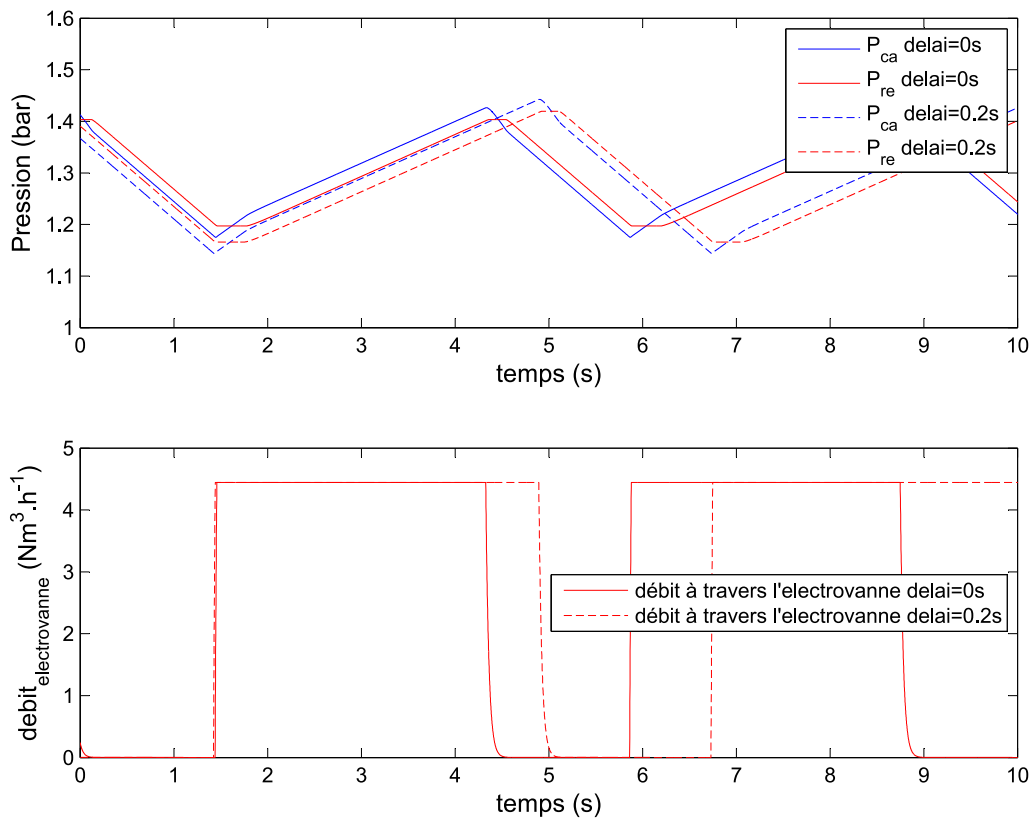


Figure 14: Allure du cycle de la boucle de recirculation pour deux temps de réponse du système 0.01s et 0.2s (pointillé)

Conditions de la simulation			
Temps de réponse du système	Temps de réponse de l'électrovanne	Seuil de pression haut	Taux d'azote
Variable	0.1s	1.4bar	0%

Nous pouvons voir que plus le temps de réponse est long, plus le cycle est dilaté mais de façon plus grave, les seuils de pression ne sont pas respectés. On a alors un dépassement des valeurs de consigne. Cela a pour effet d'engendrer des battements de pressions trop importants au cours du cycle,

supérieurs à 0.3 bar, valeur choisie initialement. Cela peut être dangereux pour le système. Le circuit de commande du système doit donc être rapide pour ne pas endommager la pile.

Etudions maintenant plus spécifiquement l'influence du temps de réponse de l'électrovanne.

IV.4.2.3. Influence du temps de réponse de l'électrovanne

Le temps de réponse d'une électrovanne caractérise la vitesse à laquelle elle s'ouvre ou se ferme. Or comme pour le cas précédent, l'électrovanne a un rôle fondamental pour la sécurité du système. La figure suivante présente l'allure des cycles de la boucle de recirculation pour deux temps de réponse différents.

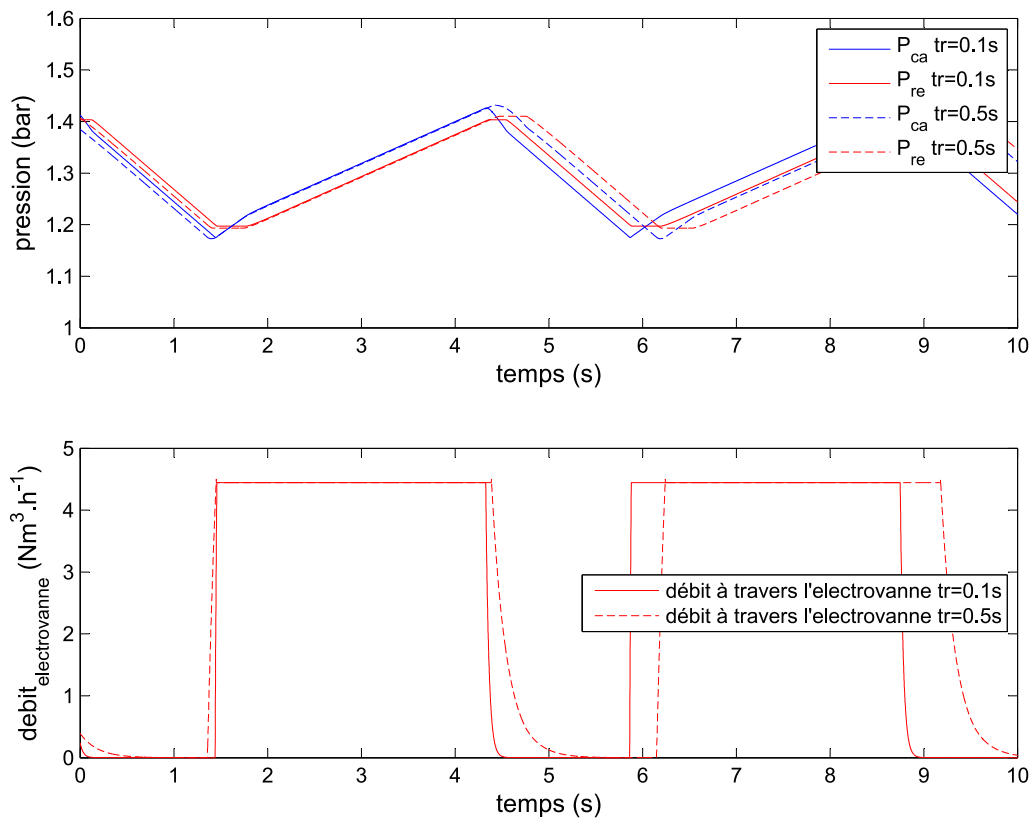


Figure 15 : Allure du cycle de la boucle de recirculation pour deux temps de réponse de l'électrovanne de respectivement 0.1s et 0.2s (pointillé)

Conditions de la simulation			
Temps de réponse du système	Temps de réponse de l'électrovanne	Seuil de pression haut	Taux d'azote
0.01s	Variable	1.4bar	0%

Là encore, un temps de réponse trop long dilate le cycle. Malgré tout, le dépassement est moindre que dans le cas précédent. Cela s'explique car même si l'électrovanne met du temps à se fermer le débit la traversant devient très rapidement faible, la situation est identique lors de sa fermeture. Cela permet de limiter les dépassements de pressions.

Le prochain paramètre à étudier est le seuil de pression.

IV.4.2.4. Influence du seuil de pression haut

Usuellement, le détendeur a une fonction double au sein du système de gestion dans la boucle de recirculation. Il permet d'assurer le maintien en pression de la pile pour assurer les bonnes conditions de réaction mais, de la même façon il limite la pression dans la pile et permet d'éviter des contraintes mécaniques dans celle-ci.

Nous avons vu dans le cadre de la modélisation retenue que le comportement d'un détendeur ne pouvait pas être idéal et que celui-ci avait un comportement différent lorsque la pression aval devenait proche de la pression de consigne. Or, cela peut être le cas lorsque le seuil de pression haut fixé est trop élevé. Pour étudier ce phénomène intéressons nous ici encore aux allures des cycles pour deux seuils de pression hauts.

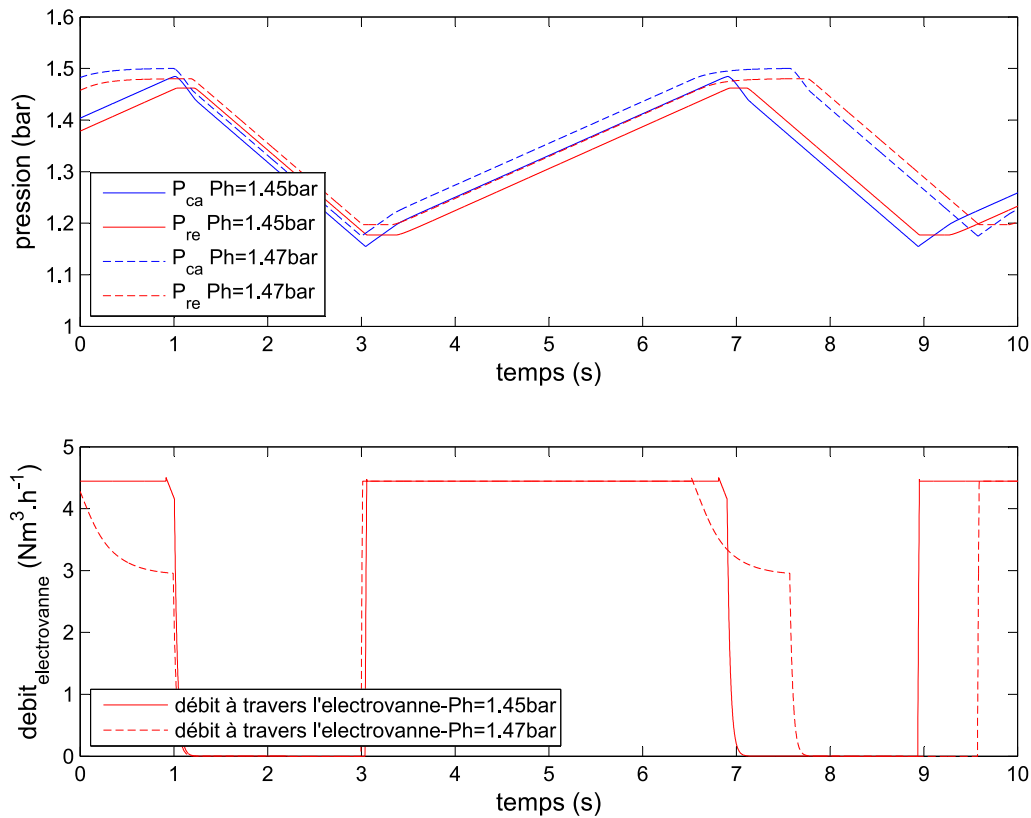


Figure 16 : Allure du cycle de la boucle de recirculation pour deux seuils de pression hauts 1.45 bar et 1.47 bar (pointillé)

Conditions de la simulation			
Temps de réponse du système	Temps de réponse de l'électrovanne	Seuil de pression haut	Taux d'azote
0.01s	0.1s	Variable	0%

Lorsque l'écart entre la pression de consigne du détendeur et le seuil de pression haut devient trop faible, le cycle se dilate. Si le seuil de pression est trop haut, le débit traversant le détendeur devient trop faible, la pression n'augmente plus et donc le système ne fonctionne plus. Cela impose que le seuil de pression haut ne peut pas être égal à la pression de consigne du détendeur, puisque le comportement du détendeur empêche le bon fonctionnement du cycle. Il est donc possible de considérer deux hypothèses :

- Soit les seuils de pressions sont systématiquement choisis très inférieurs à la pression de consigne. Dans ces conditions les pressions anodiques seront plus faibles que dans un système normal et les performances de la pile seront moindres. En contrepartie, le détendeur permettra d'assurer la sécurité de la pile.

- Soit les seuils de pressions sont choisis élevés et le seuil de pression haut est calé sur la pression nominale auquel cas, la pression de consigne du détendeur doit être choisie plus élevée. En fonctionnement nominal du système de recirculation, la sécurité de la pile est assurée par ce système de recirculation. Par contre en cas de panne de ce système, il y a des risques pour la sécurité de la pile le détendeur ne pouvant pas assurer seul cette fonction.

Ce comportement du détendeur lui est intrinsèquement propre et ne peut donc pas être évité, une de ces solutions doit être choisie. Nous ferons donc le second choix et choisirons une pression de consigne du détendeur supérieure à la pression cathodique.

Enfin, nous nous intéressons à l'influence du taux d'azote sur la boucle de recirculation.

IV.4.2.5. Influence du taux d'azote dans la pile

L'alimentation en air de la pile va provoquer une accumulation de l'azote dans le compartiment anodique, celui-ci risque d'avoir une influence sur le comportement du système de recirculation notamment en aggravant les pertes de charge. La figure suivante présente l'étude de l'effet de l'azote sur le cycle de recirculation.

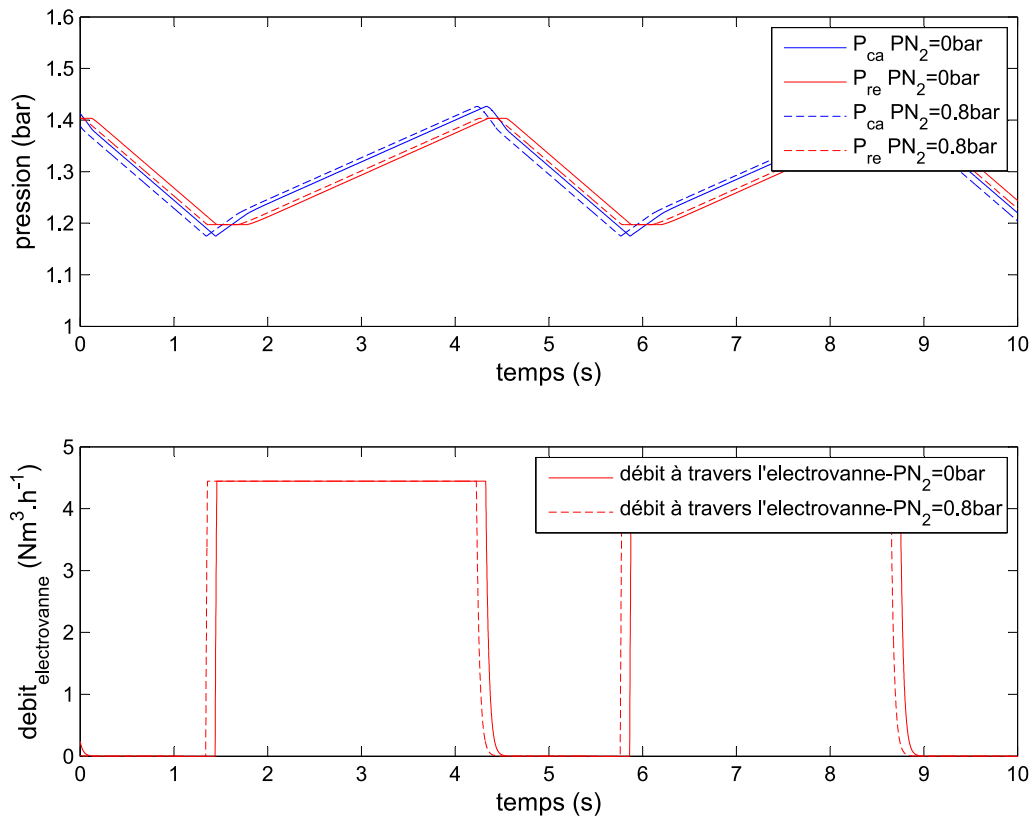


Figure 17 : Allure du cycle de la boucle de recirculation pour deux pressions partielles d'azote de respectivement 0 bar et 0.8 bar (pointillé)

Conditions de la simulation			
Temps de réponse du système	Temps de réponse de l'électrovanne	Seuil de pression haut	Taux d'azote
0.01s	0.1s	1.4bar	Variable

Nous pouvons constater que l'azote n'a que peu d'effet sur les écoulements dans la boucle de recirculation. Cela reste à relativiser puisque les diamètres de tubes et les différentes singularités ont été choisis pour limiter au maximum les pertes de charge. Cela nous montre malgré tout que les choix de conception sont bons et que l'azote n'aura pas ou aura peu d'impact sur les écoulements dans la pile lors du fonctionnement de la *Pressure Swing Recirculation System*.

Toutefois, la concentration d'azote pourra avoir un impact sur la polarisation de la pile à partir d'un certain seuil en affectant le rendement de la cellule électrochimique. Cet aspect devra être évalué expérimentalement.

IV.4.3. Conclusion

Cette étude numérique nous a permis de mettre en avant différents aspects capitaux pour le bon fonctionnement de la pile, aspects qui n'avaient pas pu être traités par l'étude analytique. En effet, nous avons vu l'importance fondamentale du temps de réponse du circuit de commande ; celui-ci nous impose alors dans la conception matérielle du système d'avoir recours à un automate où à une boîte d'acquisition très rapide pour assurer le bon fonctionnement de la boucle de recirculation. De même, l'effet du détendeur est très important puisqu'il peut provoquer un non-fonctionnement du système si les seuils de pression sont mal choisis.

Enfin, nous avons vu que le temps de réponse de l'électrovanne avait une influence minime sur le fonctionnement du système, il en va de même pour les pertes de charge dans les différents composants de la boucle.

IV.5. Conclusion

Ce chapitre avait pour but de présenter le fonctionnement du *Pressure Swing Recirculation System*, ainsi que de donner de premiers éléments de dimensionnement de la boucle. Nous avons vu que ce système innovant et à priori peu énergivore a un fonctionnement particulier reposant sur la consommation d'hydrogène dans le compartiment anodique et sur un système de commande gérant l'ouverture et la fermeture d'une électrovanne.

L'étude analytique nous a permis de constater que ce système pouvait être conçu pour fournir les purges périodiques optimales pour le bon fonctionnement de la pile.

L'étude numérique nous a permis de mettre en avant différents éléments bloquant et potentiellement dangereux pour le bon fonctionnement du système.

Par contre, il n'a pas été possible de traiter la question de la gestion de l'eau dans la pile. Cela doit être fait expérimentalement à l'aide d'un prototype conçu grâce aux différents résultats obtenus par les modèles analytiques et numériques. La conception de ce prototype et les essais effectués dessus seront présentés dans le chapitre suivant.

IV.6. Bibliographie

- [1] M. Uno, T. Shimada, et K. Tanaka, « Reactant recirculation system utilizing pressure swing for proton exchange membrane fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 5, p. 2558-2566, mars 2011.
- [2] E. Raugel, « Etude théorique, expérimentale et numérique des piles à combustible anaérobies confinées en vues d'applications offshores », Ecole des mines de Paris, 2004.
- [3] « Clapets anti-retour: Séries C, CA, CH, CP et CPA (MS-01-176;rev_10;fr-FR) - ms-01-176.pdf ». .
- [4] « CheckValvesCatalogue-2010-SureFlowEquipmentInc. - SureFlow Checks.pdf ». .
- [5] « Are hydrogen fuel cell range-extenders the perfect solution? The French investigate... | ecomento.com ». [En ligne]. Disponible sur: <http://ecomento.com/2014/01/30/hydrogen-fuel-cell-range-extenders-perfect-solutions-french-investigate/>. [Consulté le: 16-oct-2014].
- [6] « Press Releases > PLUG POWER TO DEVELOP FUEL CELL RANGE EXTENDERS FOR FEDEX EXPRESS ELECTRIC DELIVERY TRUCKS ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.plugpower.com/news/pressreleases/14-01-07/PLUG_POWER_TO_DEVELOP_FUEL_CELL_RANGE_EXTENDERS_FOR_FEDEX_EXPRESS_ELECTRIC_DELIVERY_TRUCKS.aspx. [Consulté le: 16-oct-2014].
- [7] N. E. Benchouia, H. A. Elias, L. Khochemane, et B. Mahmah, « Bond graph modeling approach development for fuel cell PEMFC systems », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 27, p. 15224-15231, sept. 2014.
- [8] R. Saisset, G. Fontes, C. Turpin, et S. Astier, « Bond Graph model of a PEM fuel cell », *Sel. Pap. 2nd Fr.-Dtschl. Fuel Cell Conf. 2nd Fr.-Dtschl. Fuel Cell Conf.*, vol. 156, n° 1, p. 100-107, mai 2006.
- [9] P. Vijay, A. K. Samantaray, et A. Mukherjee, « A bond graph model-based evaluation of a control scheme to improve the dynamic performance of a solid oxide fuel cell », *Robot. Fact. Future New Trends Chall. Mechatron. INCOM 2006*, vol. 19, n° 4, p. 489-502, juin 2009.
- [10] « TRI-MATIC AG ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.tri-matic.ch/fileadmin/user_upload/tools/berechnung_franz_01.html. [Consulté le: 16-oct-2014].

- [11] « Détendeur, déverseur, fluides industriels, liquide, gaz, manodétendeur, régulateur de pression - REA Rhône Equipement Automatismes | REA ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.detendeur.fr/notice.technique.montage.detendeur.shtml>. [Consulté le: 16-oct-2014].

Chapitre V : Etude expérimentale du *Pressure Swing Recirculation System*

Table des matières

V.1 Introduction	- 113 -
V.2 Banc d'essais	- 113 -
V.2.1 Architecture.....	- 115 -
V.2.2 Programmes de commande	- 116 -
V.3 Etude préliminaire de dimensionnement	- 118 -
V.3.1 Architecture de la boucle de recirculation.....	- 118 -
V.3.2 Allure du cycle de recirculation.....	- 119 -
V.3.3. Démarrage.....	- 121 -
V.3.4 Effet du volume	- 122 -
V.3.5 Effet de la pression sur les tensions de cellules.....	- 122 -
V.3.6 Conclusion et cahier des charges du prototype.....	- 124 -
V. 4 Architecture intégrée	- 124 -
V.4.1 Conception du réservoir.....	- 125 -
V.4.2 Essais de longue durée	- 129 -
V.4.3 Versatilité	- 132 -
V.4.4 Effet de l'azote	- 134 -
V.4.5 Conclusion et cahier des charges du prototype.....	- 137 -
V.5 Version finale du PSRS.....	- 137 -
V.5.1 Nouvelle architecture.....	- 137 -
V.5.2 Essais de longue durée	- 138 -
V.5.3 Bilan énergétique	- 140 -
V.5.4 Conclusion	- 142 -
V.6 Perspectives d'évolution pour le PSRS.....	- 142 -
V.7 Conclusion	- 144 -
V.8 Bibliographie	- 146 -

Table des figures

<i>Figure 1 : Système Pile à combustible SymbioFCCell</i>	<i>- 114 -</i>
<i>Figure 2 : Programme HPvee de commande du PSRS (gauche) et de gestion du système pile (droite) ..</i>	<i>- 117 -</i>
<i>Figure 3 : Système pile à combustible complet équipé du premier prototype du système de recirculation PSRS</i>	<i>- 118 -</i>
<i>Figure 4 : Evolution des pressions et des débits lors du fonctionnement du PSRS.....</i>	<i>- 120 -</i>
<i>Figure 5 : Evolution des tensions moyennes de cellules en dead-end ou en PSRS</i>	<i>- 121 -</i>
<i>Figure 6 : Courbe de polarisation pour deux pressions</i>	<i>- 123 -</i>
<i>Figure 7 : Réservoir intégré.....</i>	<i>- 127 -</i>
<i>Figure 8 : Système pile à combustible avec le PSRS intégré (haut) et avec une boucle de recirculation à pompe (bas).....</i>	<i>- 128 -</i>
<i>Figure 9 : Banc expérimental avec réservoir intégré.....</i>	<i>- 129 -</i>
<i>Figure 10 : Résultats obtenus pour des essais d'une durée d'une heure pour 60% (gauche) et 100% (droite) de la puissance nominale avec (bleu) et sans (rouge) PSRS.....</i>	<i>- 131 -</i>
<i>Figure 11 : Zoom d'une largeur de 5 cm sur les deux stacks, l'ancien (gauche, 13 cellules) et le nouveau (droite, 30 cellules)</i>	<i>- 132 -</i>
<i>Figure 12 : Adaptation du PSRS pour le nouveau stack à la puissance nominale</i>	<i>- 133 -</i>
<i>Figure 13 : Evolution des tensions et de la pression lors du fonctionnement du PSRS à t=0min (gauche) et t=30min (droite) après 30 minutes pour différentes cellules du stack.</i>	<i>- 134 -</i>
<i>Figure 14 : Courbes de polarisation du stack pour différents taux d'azote dans les gaz anodiques</i>	<i>- 135 -</i>
<i>Figure 15 : Profil de tension de cellules sans azote (bleu) et avec azote (rouge) La cellule 1 correspond à l'entrée et celle numérotée 35 à la sortie du stack.</i>	<i>- 136 -</i>
<i>Figure 16 : Nouvelle architecture du PSRS</i>	<i>- 138 -</i>
<i>Figure 17 : Essais de longue durée de la boucle de recirculation complète</i>	<i>- 139 -</i>
<i>Figure 18 : Système PSRS sans clapet</i>	<i>- 142 -</i>
<i>Figure 19 : Essais de la PSRS pour des pressions relatives négatives</i>	<i>- 144 -</i>

Table des tableaux

<i>Tableau 1 : Caractéristiques du stack testé</i>	<i>- 114 -</i>
<i>Tableau 2 : Conditions des essais</i>	<i>- 119 -</i>
<i>Tableau 3 : Caractéristiques des essais de longue durée</i>	<i>- 130 -</i>
<i>Tableau 4 : Bilan énergétique</i>	<i>- 141 -</i>

Nomenclature

PSRS	<i>Pressure Swing Recirculation System</i>
GDL	<i>Gas Diffusion Layer</i>
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>

V.1 Introduction

Le chapitre précédent nous a permis de nous rendre compte de la grande modularité du *Pressure Swing Recirculation System*, ainsi que de ses contraintes de fonctionnement. Il nous a ainsi permis d'émettre certaines conditions de dimensionnement qui vont servir au sein de ce chapitre à la conception d'un prototype pour une étude expérimentale. En effet, le recours à une telle étude est indispensable pour prendre en compte l'influence du système de recirculation sur la gestion de l'eau, fonction première de celui-ci. Cette étude nous permettra enfin de présenter les caractéristiques de la boucle de recirculation adaptée pour le stack testé pour des durées de fonctionnement en accord avec l'utilisation nominale de la pile.

Dans un premier temps, il s'agira de s'intéresser au bon fonctionnement du système de recirculation et à son efficacité. Par la suite, de nouveaux paramètres qui ne peuvent être étudiés que expérimentalement seront discutés, notamment l'influence des variations de pression sur le fonctionnement de la pile ou encore l'effet de l'accumulation d'azote. Cela nous permettra de produire un prototype répondant au besoin d'intégrabilité. Celui-ci sera alors testé sur le système pile à combustible existant au laboratoire. Enfin la versatilité du système et donc sa capacité à être adapté à un autre stack sera étudiée pour, à terme, conclure sur des essais de longue durée représentatifs de l'utilisation nominale du stack. Nous concluons en présentant d'autres systèmes assez similaires.

Commençons par présenter le banc expérimental.

V.2 Banc d'essais

Le banc d'essais a été conçu dans l'optique d'une intégration du PSRS à un système pile à combustible PEM existant. Ainsi, le système a été intégré à un système PAC existant fourni par la société SymbioFcell.

Ce système d'une puissance nominale de 7kW utilise une boucle de recirculation avec une pompe mécanique avec une légère fuite pour prévenir l'accumulation d'azote. Il a été conçu pour fonctionner dans des applications de *range-extender*, c'est-à-dire en hybridation avec une batterie dans le cadre d'un véhicule électrique. Outre la boucle de recirculation, le système est complet dans le sens où il est équipé d'un système d'approvisionnement en air, d'un circuit de refroidissement, d'un circuit d'humidification d'air et d'un système de contrôle. Le système complet sous sa forme commerciale est présenté sur la figure suivante.

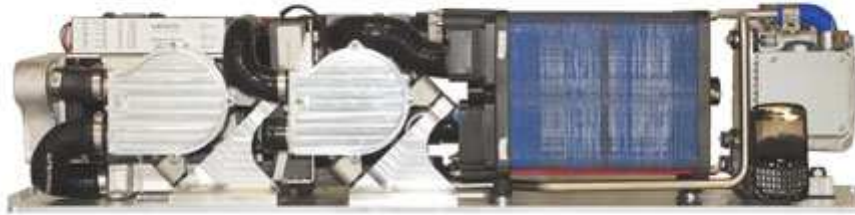


Figure 1 : Système Pile à combustible SymbioFCell

Sur cette figure le stack est la partie bleue. A sa gauche se trouvent les systèmes de gestion d'alimentation en gaz et à sa droite se trouve la pompe de recirculation que le PSRS doit remplacer.

Les caractéristiques du stack sont les suivantes :

Nombres de cellules	70
Surface active	220cm ²
Type de membrane	Solvicore
Type de couche de diffusion	GDL 24BC
Taux de platine anode	0.1 mg/cm ²
Taux de platine cathode	0.4 mg/cm ²
Courant nominal	100A
Puissance nominale	5kW
Température de fonctionnement nominal	70°C

Tableau 1 : Caractéristiques du stack testé

V.2.1 Architecture

L'architecture du banc expérimental se base sur l'architecture commerciale du système pile à combustible. Le but étant d'intégrer le *Pressure Swing Recirculation System* au système existant, il est cohérent de l'utiliser comme base. De plus, cela présente également l'avantage de s'affranchir des problèmes d'alimentation en gaz cathodiques, en refroidissement ou en commande, tous ces éléments étant gérés par le système commercial.

A ce système se rajoutent différents éléments qui permettent le suivi des paramètres du système et donc de se rendre compte de l'efficacité ou non du PSRS.

Un des objectifs premiers du système de recirculation est la gestion de l'eau. Or dans le chapitre 2, nous avons vu que l'apparition de bouchons d'eau dans le stack se traduisait par une chute de tension de la cellule dans laquelle le bouchon se produit alors que la tension des autres cellules restait inchangée. Pour suivre cette évolution sur le stack, nous ajoutons des mesures de tension permettant le suivi de la tension des cellules. Par souci de vitesse d'acquisition, les mesures de tensions se font par groupe de deux cellules afin de limiter le nombre de mesures à 35 au lieu de 70. Cela permet une acquisition deux fois plus rapide. Par contre, cela aura tendance à lisser le profil de tension rendant plus difficile la détection précise de l'apparition d'un bouchon d'eau.

A ces mesures de tension s'ajoutent les mesures de pression et de température dans le compartiment anodique et dans le réservoir. Enfin, le débit en entrée de l'électrovanne est mesuré à l'aide d'un débitmètre. Cela nous permet de suivre l'évolution des pressions et des débits lors du fonctionnement du *Pressure Swing Recirculation System* et de vérifier son comportement et sa conformité aux résultats attendus.

Le système de recirculation ayant subi une évolution au cours de cette étude en fonction des résultats obtenus, l'architecture spécifique du PSRS sera présentée à chaque itération. Néanmoins, il est évident que les éléments constituant la boucle de recirculation ont été ajoutés au système. Un dernier élément du banc expérimental est le système de suivi des mesures ainsi que la gestion du système de recirculation.

V.2.2 Programmes de commande

Le système de commande du système pile à combustible de base a été remplacé par un programme HPVee afin de permettre l'acquisition des différentes mesures (courant, tensions et températures) tout en continuant à effectuer le contrôle sur le système notamment la gestion des gaz cathodiques, du refroidissement et surtout la sécurité du système. Les critères de sécurité étant la température du stack et la distribution des tensions de cellules, lorsque la distribution des tensions de cellules sera modifiée par la présence d'un bouchon d'eau dans une cellule, ce programme arrêtera le système. Ce programme peut donc se substituer au système de commande d'origine.

En parallèle, un autre programme HPVee a été ajouté afin de gérer la boucle de recirculation. Il permet le suivi des pressions dans le compartiment anodique et le réservoir ainsi que celui du débit en amont de l'électrovanne. Il permet aussi de gérer le comportement par hystérésis de l'électrovanne. De plus, afin de permettre la montée à la puissance nominale de la pile indépendamment d'éventuels problèmes au démarrage du système de recirculation, un système de purge périodique a été ajouté. Cela permet le démarrage du système et sa montée en température quelle que soit la configuration du *Pressure Swing Recirculation System*.

Ces programmes cohabitent afin de permettre le fonctionnement du système pile à combustible mais également le fonctionnement de la boucle de recirculation. La figure suivante présente les deux programmes.

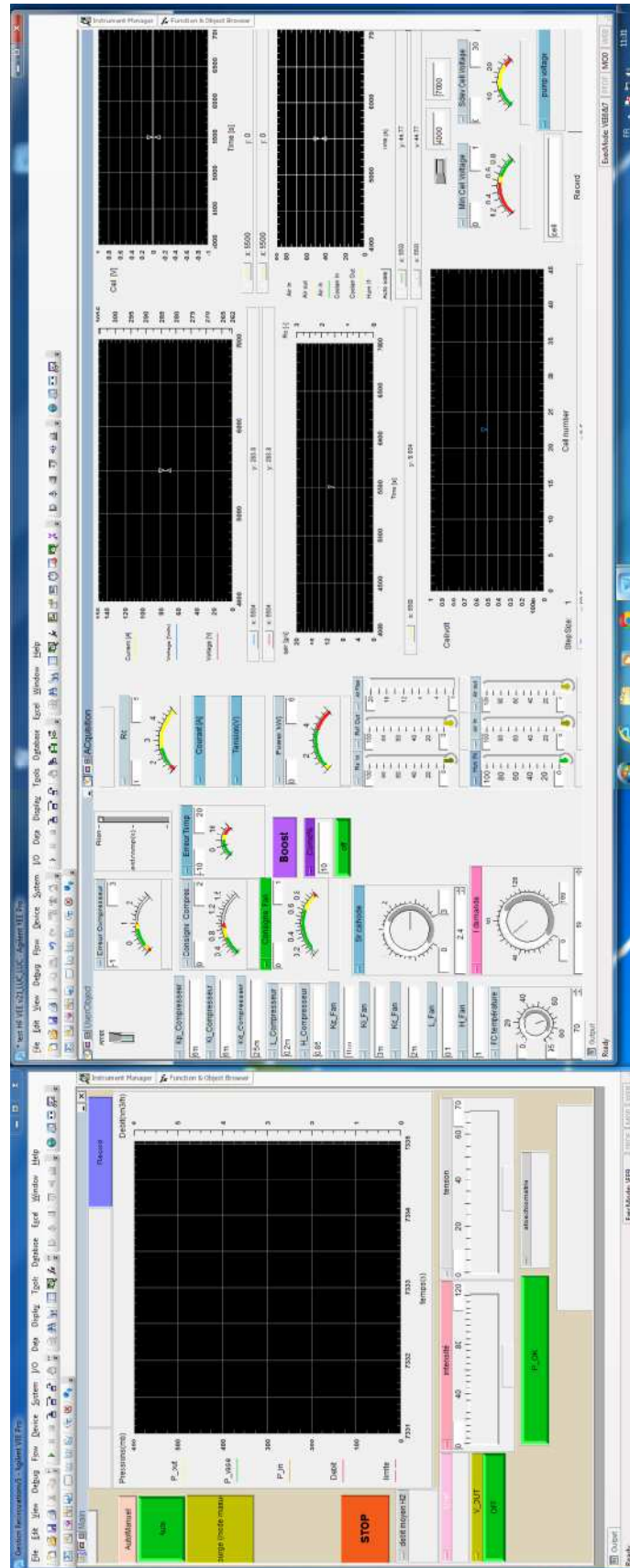


Figure 2 : Programme HPvee de commande du PSRS (gauche) et de gestion du système pile (droite)

Ces deux programmes permettent le suivi des différents paramètres du système au cours des essais et la gestion de la sécurité du système.

V.3 Etude préliminaire de dimensionnement

V.3.1 Architecture de la boucle de recirculation

La première configuration du PSRS a été mise en place afin de s'assurer du bon fonctionnement du système et d'analyser l'impact de ce système sur le comportement de la pile, notamment sur ces performances, ceci n'ayant pas pu être étudié à travers les différentes modélisations du chapitre précédent. Pour ce faire, la boucle de recirculation a été conçue en intégrant un réservoir de grande taille d'un volume à vide de 22 l mais dont le volume peut être modifié par un ajout d'eau liquide dans le réservoir. De plus afin d'éviter que de l'eau liquide soit réinjectée dans le stack lors de la phase 2 du cycle (Electrovanne et clapet anti-retour1 fermés et Clapet anti-retour 2 ouvert), un condenseur et un piège à eau ont été ajoutés. Enfin pour permettre la purge du réservoir une vanne a été ajoutée au circuit. Cette vanne assure aussi le démarrage du système en configuration fuite continue jusqu'à atteindre les conditions nominales de fonctionnement. Cela permettra de comparer différents système dans les mêmes conditions initiales.

L'image suivante présente cette architecture de boucle.

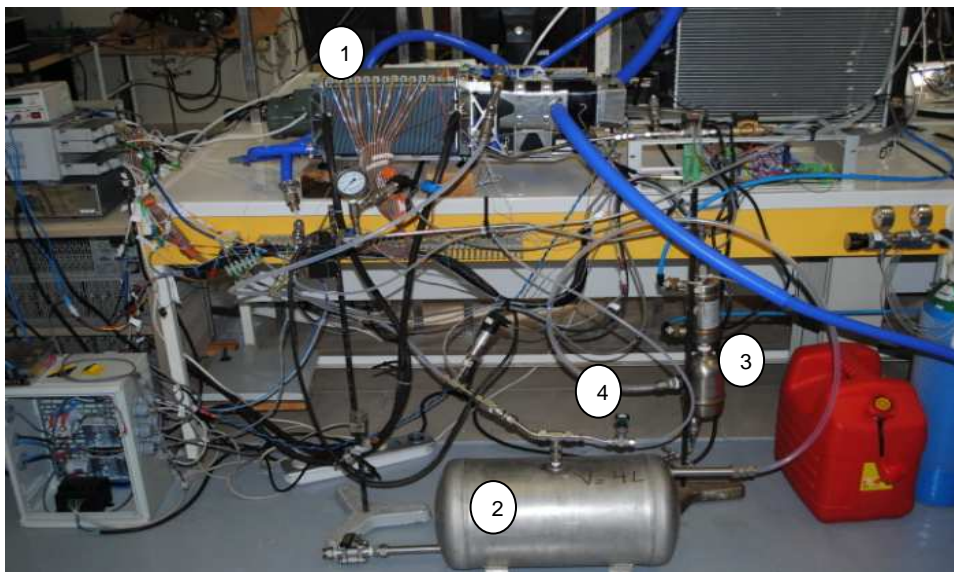


Figure 3 : Système pile à combustible complet équipé du premier prototype du système de recirculation PSRS

Cette figure montre le stack instrumenté (1), le réservoir instrumenté à volume variable (2), le condenseur (3) et la vanne de fuite (4).

Cette architecture a donc été utilisée pour étudier le comportement de la boucle.

V.3.2 Allure du cycle de recirculation

Comme pour les études numériques et analytiques précédentes, il convient de s'intéresser dans un premier temps à l'allure du cycle de fonctionnement de la boucle de recirculation. Le stack est donc testé pour suivre l'évolution des différents paramètres de la recirculation. Dans un premier temps, le stack a été testé avec des conditions d'essais suivantes.

Stœchiométrie cathode	3
Température	70°C
Courant	100A
Volume du réservoir	12 l
Seuils de pression	1.2 et 1.4 bar

Tableau 2 : Conditions des essais

La figure suivante présente ces résultats.

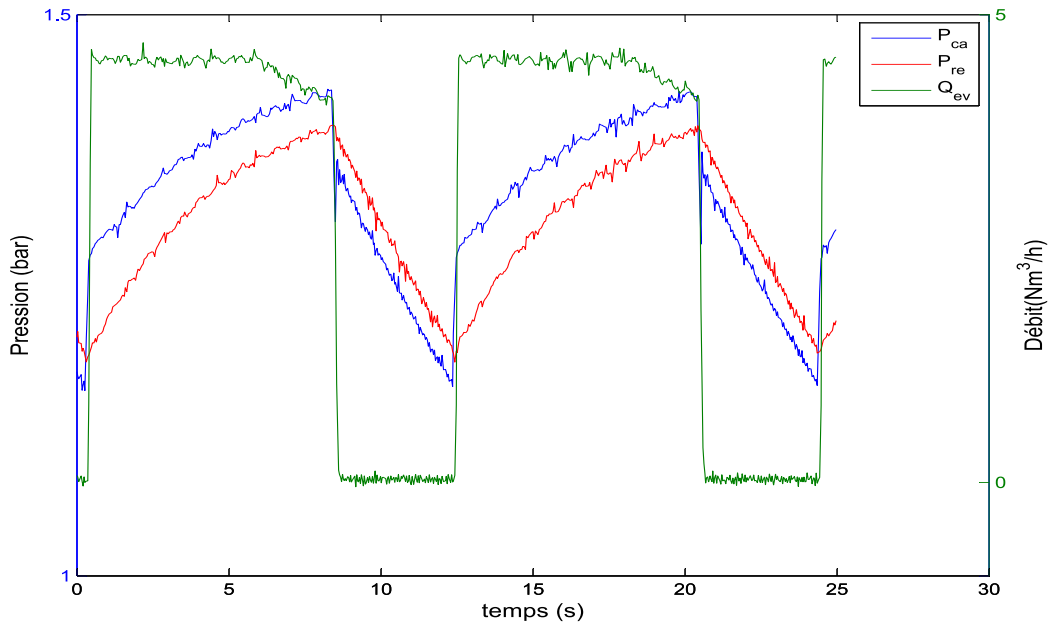


Figure 4 : Evolution des pressions et des débits lors du fonctionnement du PSRS

Nous pouvons constater que les pressions et les débits se comportent de la façon attendue. Les phases 2 et 4 sont observables alors que les phases 1 et 3, pendant lesquels les clapets anti-retour sont fermés ne le sont pas. Cela est cohérent avec l'étude analytique qui montre que ces phases sont très brèves par rapport aux deux autres phases. De même, nous pouvons observer une baisse du débit traversant l'électrovanne lorsque la pression dans le compartiment anodique devient trop proche de la pression de consigne. Ce comportement avait été mis en avant par la modélisation numérique.

Par contre, nous pouvons observer des pertes de charge lors de la phase pendant laquelle l'électrovanne est ouverte, ce qui avait été mal prédit par l'étude numérique. Cela peut être causé par la présence d'eau liquide et de vapeur dans l'écoulement, éléments non pris en compte dans le modèle. Cette hypothèse semble être vérifiée par le fait que ce phénomène n'apparaît pas lorsque l'électrovanne est fermée. Cela peut aussi être expliqué par une mauvaise prise en compte des pertes de charges dans le stack.

Malgré tout, le cycle observé expérimentalement reste proche des résultats obtenus par les études analytiques et numériques.

Le stack seul en fonctionnement en mode impasse (dead-end) doit être arrêté après moins de 30 minutes de fonctionnement pour des raisons de sécurité du fait du signalement de baisses de tension par le système de suivi des tensions de cellules. Le système de recirculation a dans un premier temps fonctionné pendant une durée de 30 minutes.

La figure suivante présente l'évolution de la tension moyenne du stack en dead end et avec le PSRS.

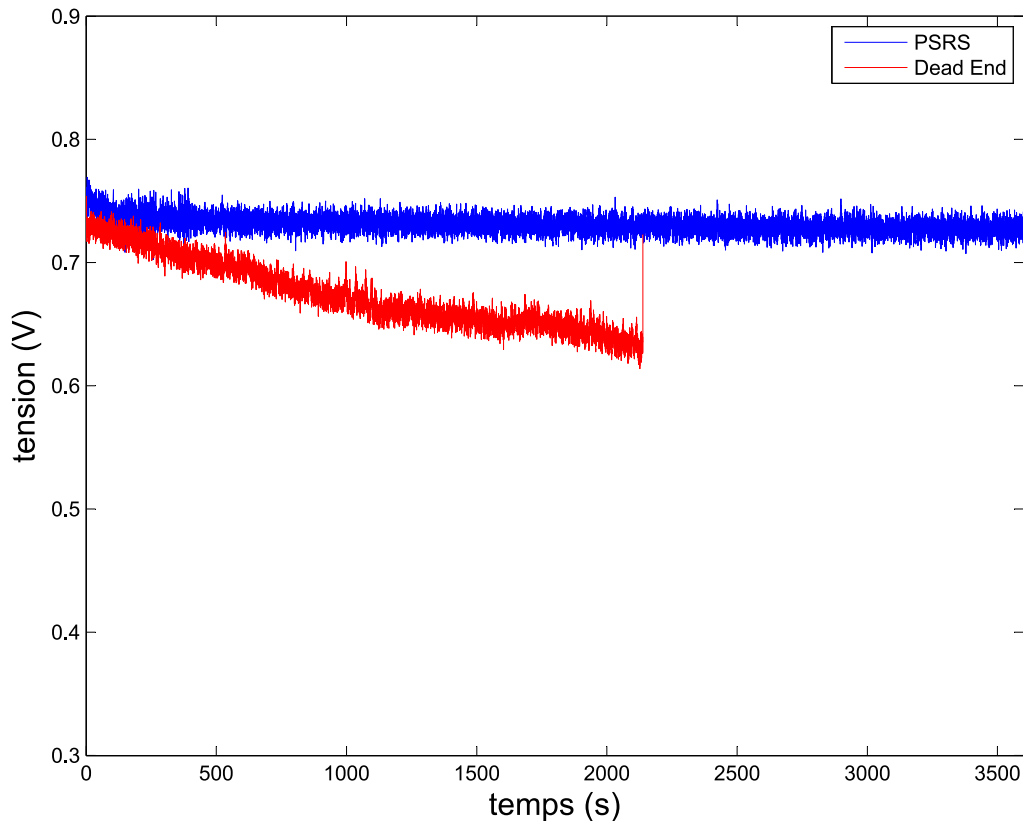


Figure 5 : Evolution des tensions moyennes de cellules en dead-end ou en PSRS

Nous pouvons voir que la tension se maintient lorsque le PSRS est utilisé. De plus, on a pu observer l'évacuation d'eau liquide du stack à travers les tuyaux transparents. Pour la durée de cet essai, le PSRS a permis d'éviter l'apparition de bouchon d'eau.

Par la suite la capacité de ce système à démarrer dans cette configuration a été testée.

V.3.3. Démarrage

Le paragraphe précédent nous a permis de voir que ce système permettait de gérer efficacement les gaz anodiques. Néanmoins celui-ci avait été démarré dans une configuration de fuite continue. Le système a donc été démarré dans cette configuration sans fuite. Au cours de ce démarrage, le système s'est comporté de manière similaire à un système pile équipé d'un système à purges périodiques. Ceci s'explique simplement car d'un point de vue du stack, les mouvements de gaz sont similaires.

Néanmoins afin d'assurer un démarrage optimal du système pile, pour la suite des essais, le système pile sera démarré dans la configuration fuite continue afin de démarrer les essais dans les mêmes conditions.

Les essais sur l'impact du volume du réservoir ont alors été faits.

V.3.4 Effet du volume

Afin de tester l'effet du volume, le volume du réservoir a progressivement été rempli d'eau. Cela nous a permis de moduler le volume disponible pour le gaz recirculé. Différents volumes ont été testés et sont présentés ainsi que la durée du cycle correspondant dans le tableau suivant :

Volume	4 l	7 l	12 l	22 l
Durée du cycle	3.2 s	5.3 s	10.2 s	23.2 s

Pour l'ensemble de ces volumes, l'évacuation d'eau a été suffisante pour permettre le maintien en tension du stack. Ainsi, il semble qu'un volume de 4 litres soit suffisant pour permettre le bon fonctionnement du PSRS. Ce volume permettra de plus de limiter le volume total du système.

Il convient maintenant de s'intéresser à l'effet du PSRS sur les performances de la pile. Pour ce faire, nous nous intéressons à l'effet de la pression et à son influence sur les performances du stack.

V.3.5 Effet de la pression sur les tensions de cellules

Au cours des essais nous avons constaté des variations de tension synchronisées avec les variations de pression lors du cycle. Pour étudier cet impact, des courbes de polarisation ont été faites dans une configuration de fuite continue, pour deux pressions anodiques. Les pressions choisies sont celles utilisées dans l'étude numérique et analytique, à savoir 1.2 et 1.4 bar.

La figure suivante présente ces résultats.

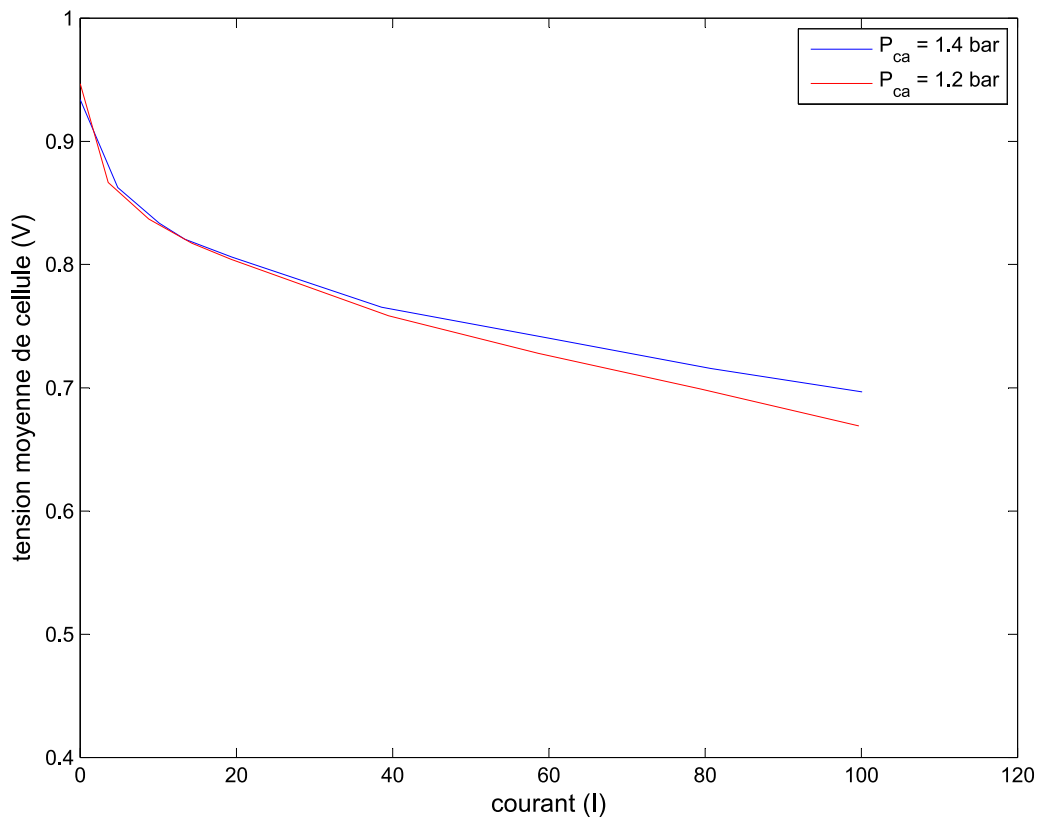


Figure 6 : Courbe de polarisation pour deux pressions

Nous pouvons constater que ces deux courbes sont d'allures différentes, les performances de la pile sont moindres lorsque la pression est basse.

Au vu des différentes pertes possibles présentées dans le premier chapitre, cette différence peut être expliquée par des pertes par diffusion plus importantes. En effet, le fait que les courbes soient similaires pour les courants faibles nous indique que ces pertes ne sont pas dues à la cinétique de la réaction pour les densités de courant quasi-nulles ni aux pertes résistives pour les courants faibles.

Seules les pertes par diffusion peuvent expliquer cette différence. Cela s'explique aussi physiquement ; si la pression en amont de la GDL est plus faible, la percolation du gaz au travers de la GDL devient plus difficile pour le gaz et les pertes sont donc plus importantes.

Cette hypothèse est mise en avant par rapport à celle d'un possible assèchement de la membrane à faible pression au vu des temps de réponse rapides obtenus en comparaison aux temps de réponses d'assèchement de la membrane purs de l'ordre de plusieurs minutes [6].

Cet effet de la pression sur la tension du stack nous contraint à utiliser des seuils de pression plus proches pour éviter des variations de tension. Cela permettra de limiter l'amplitude des variations de pression et donc de tension

Un autre effet à prendre en compte est relatif à la gestion de la sécurité de la pile. En effet, celle-ci est effectuée en observant la distribution de tension de cellule. Or l'acquisition des tensions de cellule n'est pas instantanée, il arrive, que lors de l'acquisition des tensions, les effets des variations de pression soient observés. C'est le cas, par exemple, si les mesures sont effectuées sur les premières cellules lorsque la pression est élevée et que les mesures effectuées sur les dernières le sont lorsque la pression est faible. Les tensions des dernières seront plus faibles que celles des premières et donc la distribution mesurée sera étendue, provoquant alors l'arrêt de la pile pour des raisons de sécurité même si il n'y a pas eu d'apparition de bouchon. Pour éviter ce déclenchement non justifié de la sécurité de la pile, un nouveau critère de sécurité a dû être mis en place. Ce nouveau critère s'appuie sur la tension de cellule la plus faible et permet de détecter l'apparition de bouchon d'eau.

V.3.6 Conclusion et cahier des charges du prototype

Cette étude préliminaire nous a permis de montrer la capacité du système à gérer l'eau présente dans la pile et cette capacité à été mise en avance pour plusieurs configurations. Nous avons aussi pu montrer la capacité du système à fonctionner dès le démarrage de la pile.

Enfin ces essais nous ont permis d'arrêter deux caractéristiques de la boucle de recirculation. Nous avons vu qu'un volume de 4 litres était suffisant pour permettre le bon fonctionnement du *Pressure Swing Recirculation System*. De même, nous avons vu l'importance du choix des seuils de pression et l'influence qu'ils avaient à la fois sur les performances de la pile mais également sur la gestion de la sécurité. Ces différents éléments ont été pris en compte pour concevoir le prototype intégré.

V. 4 Architecture intégrée

Les différentes phases d'étude nous ont permis d'arrêter certaines caractéristiques du *Pressure Swing Recirculation System* notamment les deux seuils de pression ainsi que le volume du réservoir. Tous ces éléments nous ont permis de concevoir un système intégrable au système PAC existant.

Dans un premier temps, intéressons-nous à la conception du réservoir.

V.4.1 Conception du réservoir

Le réservoir étant l'élément à ajouter au système pile à combustible, nous avons fait le choix d'en faire l'élément central dans la mise en place du PSRS. Ainsi, tous les éléments à ajouter au système commercial seront installés sur le réservoir.

La forme du réservoir a été choisie de manière à faciliter son intégration. Celui-ci est de forme cubique, les pressions dans le réservoir étant faibles, par rapport à la pression ambiante, les contraintes mécaniques le sont également. Il a été conçu avec un volume de 4 litres, conformément aux résultats précédents. Mais le design du réservoir ne peut pas se limiter à son seul volume. En effet, le réservoir a d'autres fonctions.

L'eau liquide produite par la pile va logiquement se retrouver dans ce réservoir. Ainsi cette eau doit être évacuée afin de maintenir constant le volume disponible pour le gaz dans le réservoir. Pour l'expérimentation précédente, le condenseur et le vase de récupération permettaient de retirer l'eau liquide de la boucle de recirculation. Mais dans le cas présent, il est nécessaire d'envisager différentes solutions afin de bien permettre l'évacuation de l'eau sans avoir recours à un système de condenseur. Il y a alors un risque de voir de l'eau liquide être réinjectée dans la pile. Cela oblige alors à s'intéresser au design du réservoir pour prendre en compte toutes ces contraintes.

Le système devant fonctionner pour des applications mobiles de *range-extender*, a priori pour des applications automobiles, celui-ci subira des effets d'accélération et de décélération suivant le sens de la marche du véhicule, mais il sera surtout soumis à la gravité. Cela amène à deux caractéristiques de la masse d'eau accumulée dans le réservoir. Celle-ci sera présente principalement au fond du réservoir mais elle subira également un ballonnement. Dès lors deux problèmes se posent : comment empêcher la réinjection de cette eau dans la pile et comment évacuer cette eau et seulement cette eau, le gaz recirculé étant constitué principalement d'hydrogène ne devant pas être purgé intempestivement.

Idéalement pour permettre d'éviter ces problèmes, il faudrait que l'entrée et la sortie des gaz se fassent dans la partie supérieure du réservoir. Cela n'est pas possible à cause de la sortie des gaz du stack située en partie basse qui impose d'avoir une entrée et une sortie situées sur la partie basse du réservoir. La solution choisie pour éviter que les tuyaux ne baignent dans l'eau est de leur donner un profil coudé prolongé dans le réservoir afin que les extrémités des tuyaux se trouvent dans la partie haute. Cette architecture permettra alors d'éviter que de l'eau liquide ne soit réinjectée directement dans le stack.

L'autre problème est la nécessité d'évacuer l'eau qui va progressivement s'accumuler dans le réservoir. Comme nous l'avons vu, cette eau va subir un ballonnement quand le système pile sera en mouvement, il est donc difficile d'avoir recours à un système de flotteur à pointeau, le flotteur pouvant bouger avec l'eau, le pointeau risquant alors de s'ouvrir intempestivement et de permettre à des gaz anodiques principalement de l'hydrogène d'être purgé, cela étant dangereux et non souhaitable. Pour gérer ce problème, deux solutions sont possibles :

- Soit une électrovanne est ouverte de façon intermittente avec un cycle d'ouverture réglé en fonction d'une estimation de la quantité d'eau évacuée de la pile et donc présente dans le réservoir.
- Soit un système de détection de niveau d'eau déclenche l'ouverture brève d'une électrovanne. Dans les deux cas, il s'agit de maintenir un niveau d'eau dans le réservoir et de s'en servir pour empêcher la fuite des gaz anodiques.

La première solution bien qu'élégante impose une connaissance de la quantité d'eau évacuée de la pile et donc de son fonctionnement passé, ce qui rend sa mise en place complexe. Alors que la deuxième solution permet à ce système d'être géré par un automate. Si le détecteur de niveau d'eau est suffisamment haut, il restera constamment de l'eau dans le réservoir empêchant les fuites de gaz. Cette solution a été choisie lors de la conception du réservoir.

Afin de limiter l'impact du système de recirculation sur le système commercial, les mesures de pression nécessaires au bon fonctionnement de la boucle de recirculation se feront directement dans le réservoir. Cette mesure va se faire à l'aide d'un pressostat à hystérésis permettant, à l'aide d'un automate, de déclencher l'ouverture et la fermeture de l'électrovanne. Cela permet de s'affranchir des problèmes de l'ordinateur de contrôle et d'augmenter la vitesse de réaction du système, ce qui est important pour la sécurité du système comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (cf IV.3.2.2). Par contre cela impose de fixer les seuils de pression en prenant en compte les effets de la pression de tarage des clapets anti-retour du PSRS. Par exemple, lors de la montée en pression du compartiment anodique, la pression dans celui-ci sera toujours supérieure à la pression dans le réservoir à cause du clapet anti-retour. Il y aura l'effet inverse lors de la baisse de pression dans le compartiment anodique. L'amplitude de la variation de pression dans le compartiment anodique sera supérieure à celle imposée par le pressostat dans le réservoir. Cet effet doit être pris en compte pour éviter d'endommager la pile.

Enfin pour permettre le fonctionnement du système, il nous faut ajouter les deux clapets anti-retour, qui peuvent être placés indépendamment sur le réservoir ou directement insérés dans les tuyaux transportant les gaz anodiques.

Tous ces éléments nous ont permis de mettre au point le design du réservoir présenté sur la figure suivante.

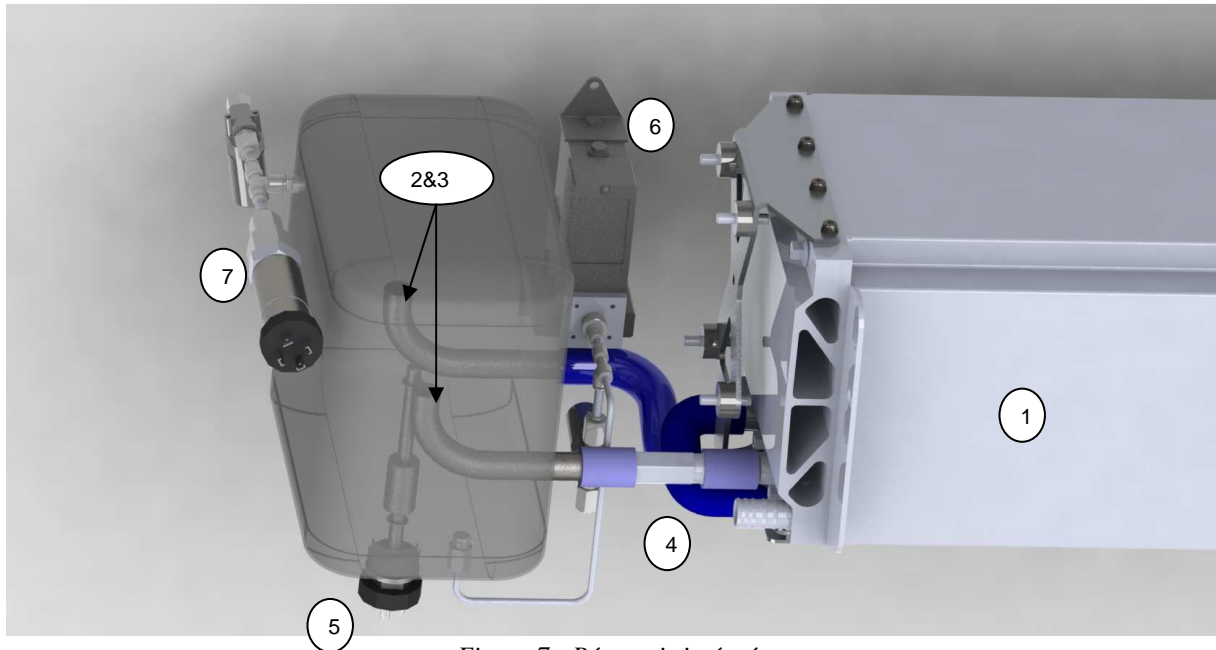


Figure 7 : Réservoir intégré

Sur ce schéma nous retrouvons le stack (1), les tuyaux d'entrée sortie (2et 3), le clapet anti retour 1 (4), le détecteur de niveau d'eau (5), l'électrovanne gérant l'évacuation d'eau (6) et le pressostat à hystérésis (7).

A l'exception du clapet anti-retour 2 et de l'électrovanne d'admission des gaz présents de l'autre coté du stack, l'ensemble des éléments constituant le PSRS est présent sur ce schéma. Nous pouvons voir que ce système est relativement compact. Et d'encombrement similaire à la pompe de recirculation du système de base.

La figure suivante montre l'allure du système pile à combustible complet avec le PSRS et avec le système de recirculation à pompe d'origine.

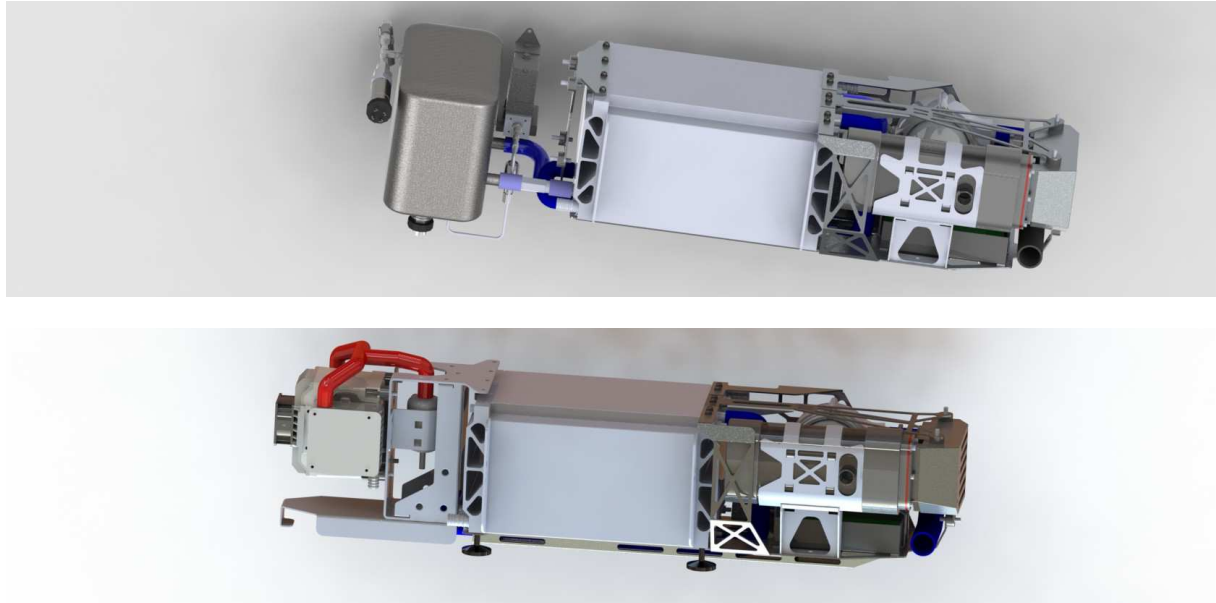


Figure 8 : Système pile à combustible avec le PSRS intégré (haut) et avec une boucle de recirculation à pompe (bas)

Au centre de ces deux images se trouvent le stack, à droite le système d'alimentation en gaz cathodiques et à gauche le système de gestion de recirculation des gaz anodiques. Nous pouvons voir que l'encombrement de ces deux systèmes est sensiblement équivalent.

Un réservoir a donc été réalisé, en se basant sur l'architecture présentée dans le paragraphe précédent, mais il a été légèrement modifié pour ajouter des orifices permettant la mesure de la pression dans le réservoir, le démarrage en mode purge ou fuite continue ou encore l'analyse des gaz recirculés à l'aide d'un chromatographe.

La figure suivante présente le banc expérimental avec le stack instrumenté et le réservoir produit pour cette expérience.

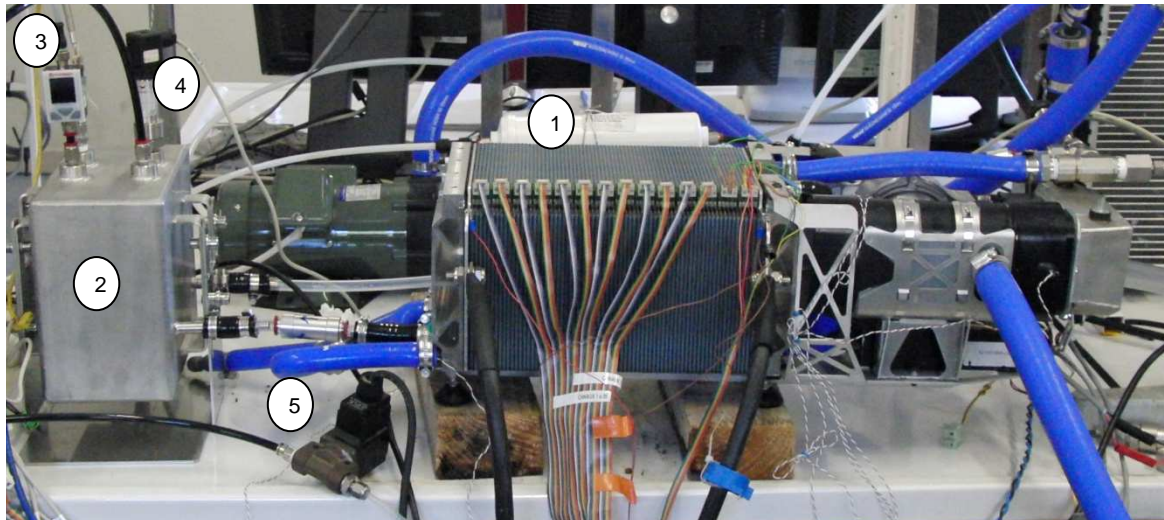


Figure 9 : Banc expérimental avec réservoir intégré

Cette figure montre le stack instrumenté (1), le réservoir instrumenté (2), le pressostat à hystérésis (3), la mesure de pression (4) et le tuyau de fuite (5).

Malgré l'aspect éclaté imposé par les différentes mesures, nous avons pu constater que ce banc expérimental est bien plus compact que le banc précédent présenté en figure 3.

Ce banc a donc été utilisé pour conduire des essais plus longs que ceux réalisés précédemment.

V.4.2 Essais de longue durée

L'objectif de la recirculation par PSRS étant de substituer un système de recirculation à un autre, il doit donc être capable d'effectuer les mêmes fonctions sur les mêmes durées ; nous avons déjà vu qu'il pouvait gérer l'eau présente dans le compartiment anodique pour des durées d'essais relativement courtes (30 minutes). Les nouveaux essais porteront sur des essais plus longs et auront pour but de vérifier que les performances de la pile sont maintenues grâce au PSRS.

Les essais se feront à courant constant afin d'être représentatifs du fonctionnement futur du système pile et ils se feront pour deux courants 60 et 100 A, soit 60 et 100% de la puissance nominale.

Les caractéristiques du PSRS sont celles établies à travers les différentes études précédentes :

Q max	3.5 Nm ³ /h (1.2 fois le débit consommé à la puissance nominale)
Pression de seuil haute dans le réservoir	1.45 bar abs (seuil dans le compartiment anodique 1.48 bar)
Pression de seuil basse dans le réservoir	1.4 bar abs (seuil dans le compartiment anodique 1.37 bar)
Volume du réservoir	4 l
Pression de tarage	0.03 bar

Tableau 3 : Caractéristiques des essais de longue durée

Afin de juger de l'efficacité du PSRS, le comportement de la pile sera étudié suivant deux critères :

- La tension moyenne des cellules du stack, permettant d'étudier l'impact du système sur les performances du stack.
- Le rapport entre l'écart maximum de deux tensions de cellules normalisé par la valeur moyenne des tensions de cellules, ce rapport est représentatif de la distribution des tensions de cellules. S'il y a une cellule plus faible que les autres, l'écart maximum entre deux tensions de cellules va augmenter et donc ce rapport également. L'augmentation de ce rapport sera symptomatique de l'apparition d'un bouchon d'eau. Ce rapport nous permettra donc d'étudier l'efficacité du PSRS dans le cadre de la gestion de l'eau dans le compartiment anodique.

Ces deux critères ont été étudiés pour les deux courants précédents au cours d'un essai d'une durée d'une heure. Ces essais ont été faits avec deux configurations du système pile à combustible : une sans aucun système de gestion des gaz anodiques et une avec le PSRS. Le système pile à combustible a été monté en température en mode purges périodiques, puis les configurations testées ont été activées. La figure suivante montre les résultats obtenus.

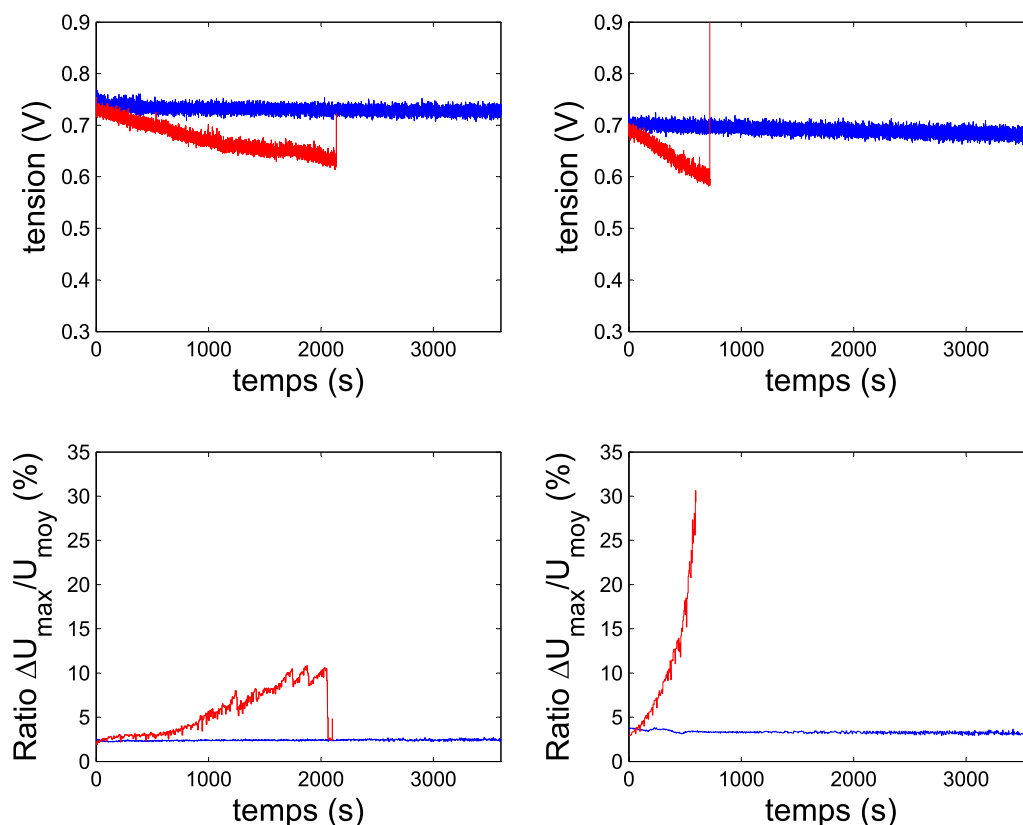


Figure 10 : Résultats obtenus pour des essais d'une durée d'une heure pour 60% (gauche) et 100% (droite) de la puissance nominale avec (bleu) et sans (rouge) PSRS

Comme nous l'avons vu au cours des essais précédents, le système pile voit rapidement ses performances décroître lorsqu'il n'y pas de système de gestion des gaz anodiques (dead end) et nous pouvons voir par l'augmentation rapide du rapport des tensions de cellules qu'il y a apparition de bouchons d'eau. Dans les deux cas, sans PSRS, le système PAC a dû être arrêté pour empêcher l'endommagement de la pile.

Dans le cas où le système pile est équipé du PSRS, les performances se maintiennent sur la durée de l'essai malgré une légère diminution au cours du temps probablement causée par l'accumulation d'azote. Par contre, l'étude du rapport $\Delta V / V_{\max}$ nous montre que celui-ci se maintient sur la totalité de l'essai, ce qui montre que le PSRS permet de gérer l'eau présente dans le compartiment anodique.

Avec les caractéristiques choisies, le PSRS est capable de prévenir l'apparition de bouchons d'eau pour ce système pile à combustible et plus spécifiquement pour ce stack.

Afin de tester la capacité de ce système à s'adapter à un autre système pile à combustible, le PSRS a été testé sur un système pile équipé d'un stack différent.

V.4.3 Versatilité

Le nouveau stack testé a des caractéristiques très proches de celles du stack précédent, il est équipé des mêmes assemblages membrane électrodes, a la même surface active et il produit la même puissance nominale. La différence vient des plaques bipolaires qui sont beaucoup plus fines que celles du stack précédent. Cela rend le nouveau stack beaucoup plus compact. La figure suivante présente deux photographies d'un empilement de cellules d'une longueur de 5 cm. Elle permet de constater la différence entre les deux stacks.

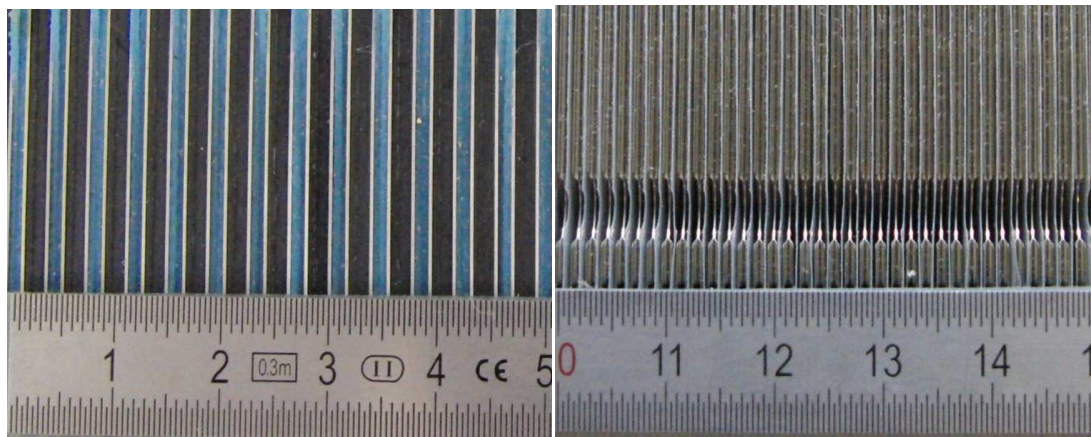


Figure 11 : Zoom d'une largeur de 5 cm sur les deux stacks, l'ancien (gauche, 13 cellules) et le nouveau (droite, 30 cellules)

Cette différence de compacité semble rendre la gestion de l'eau dans le compartiment anodique plus complexe. En effet, pour fonctionner en configuration de fuite continue, là où une stœchiométrie anodique de 1,1 suffisait pour empêcher l'apparition de bouchon d'eau, le nouveau stack nécessite une stœchiométrie de 1,4. L'accès à l'architecture interne des plaques bipolaires nous est interdit mais on peut supposer que les canaux des nouvelles plaques bipolaires sont différents de ceux de l'ancienne architecture ce qui pourrait également expliquer ce besoin accru de sur-débit.

Un essai a été effectué à courant constant avec ce nouveau stack en suivant l'évolution de la tension moyenne des cellules ainsi que le débit traversant l'électrovanne, seul paramètre pouvant être modifié dans la configuration actuelle du PSRS. Le débit a été modulé au cours de l'essai pour permettre de trouver le débit optimal pour assurer la bonne évacuation de l'eau du stack.

La figure suivante présente ces résultats.

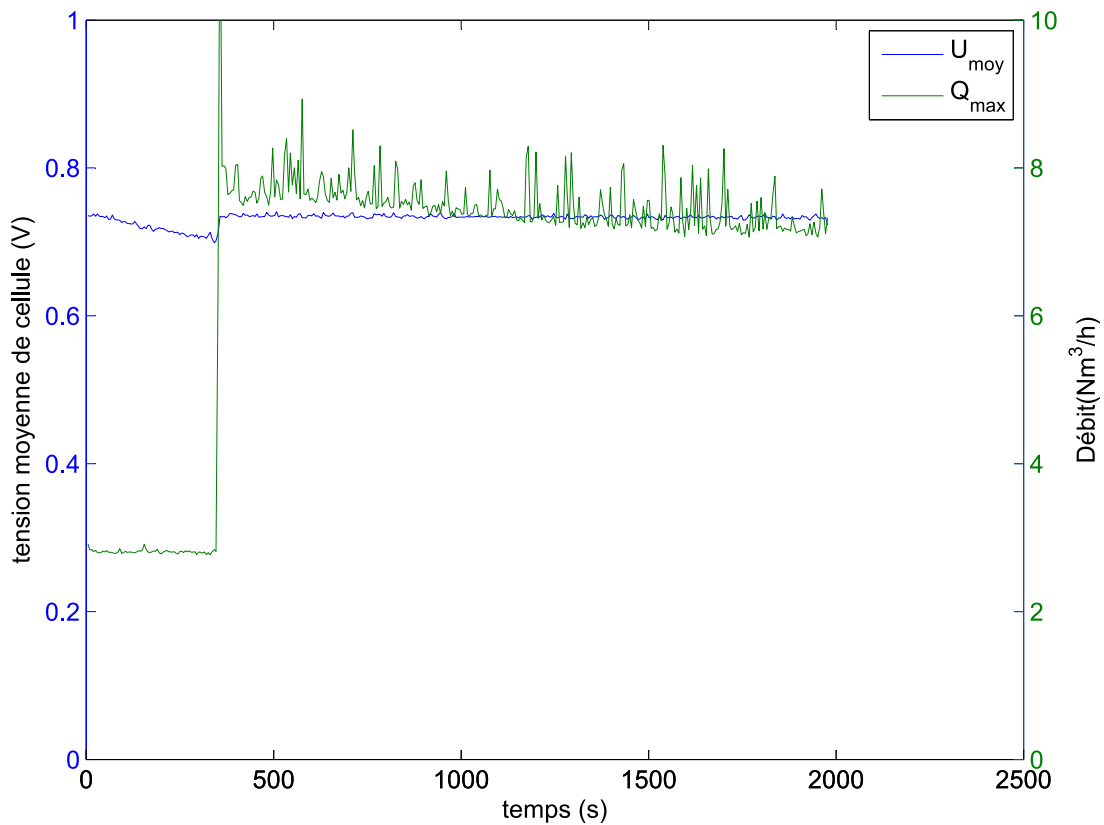


Figure 12 : Adaptation du PSRS pour le nouveau stack à la puissance nominale

L'essai est conduit pendant les 400 premières secondes avec la même configuration que les essais sur le précédent stack. Dans cette configuration, les performances de la pile baissent rapidement. En augmentant le débit traversant l'électrovanne, nous obtenons un retour aux performances du départ. Cela montre bien le besoin accru de purges plus violentes pour gérer l'eau. Ainsi, il est possible d'adapter le système PSRS à un nouveau stack par une simple modification du débit traversant l'électrovanne. C'est avec cette nouvelle configuration du PSRS à savoir un débit max de 9Nm³/h pour une consommation d'hydrogène à la puissance nominale de l'ordre 3Nm³/h que les essais ont été poursuivis.

Le système pile à combustible équipé du nouveau stack et du PSRS avec ses nouvelles caractéristiques a été testé pour voir s'il est possible d'obtenir des résultats similaires à ceux obtenus avec l'ancien stack.

Il n'a pas été possible de retrouver les mêmes performances au cours des essais avec le nouveau stack, les performances se dégradent rapidement malgré une forte évacuation d'eau observée. Le paragraphe suivant explique les raisons de cet échec.

V.4.4 Effet de l'azote

Il est important pour un tel système d'être apte à fonctionner pour différentes configurations de système pile à combustible. Ainsi, il faut obtenir des fonctionnements similaires du PSRS quel que soit le système pile sur lequel il est installé. C'est dans cette optique que de nouveaux essais d'une durée d'une heure ont été amorcés. Au cours de ces essais, nous avons constaté qu'il n'était pas possible d'obtenir les mêmes résultats qu'avec le stack précédent, une grande partie des cellules du stack subissaient des variations de tension synchronisées avec les variations de pression, celles-ci s'amplifiant au fur et à mesure que les essais se prolongeaient.

Pour étudier ce phénomène, le banc expérimental a été modifié pour effectuer des mesures rapides de tension pour des cellules situées à l'entrée (U_1), au milieu (U_{35}) et à la sortie (U_{70}) du stack.

La figure suivante présente l'évolution de ces trois tensions ainsi que celle de la pression anodique au démarrage du cycle et au bout de 30 minutes de fonctionnement.

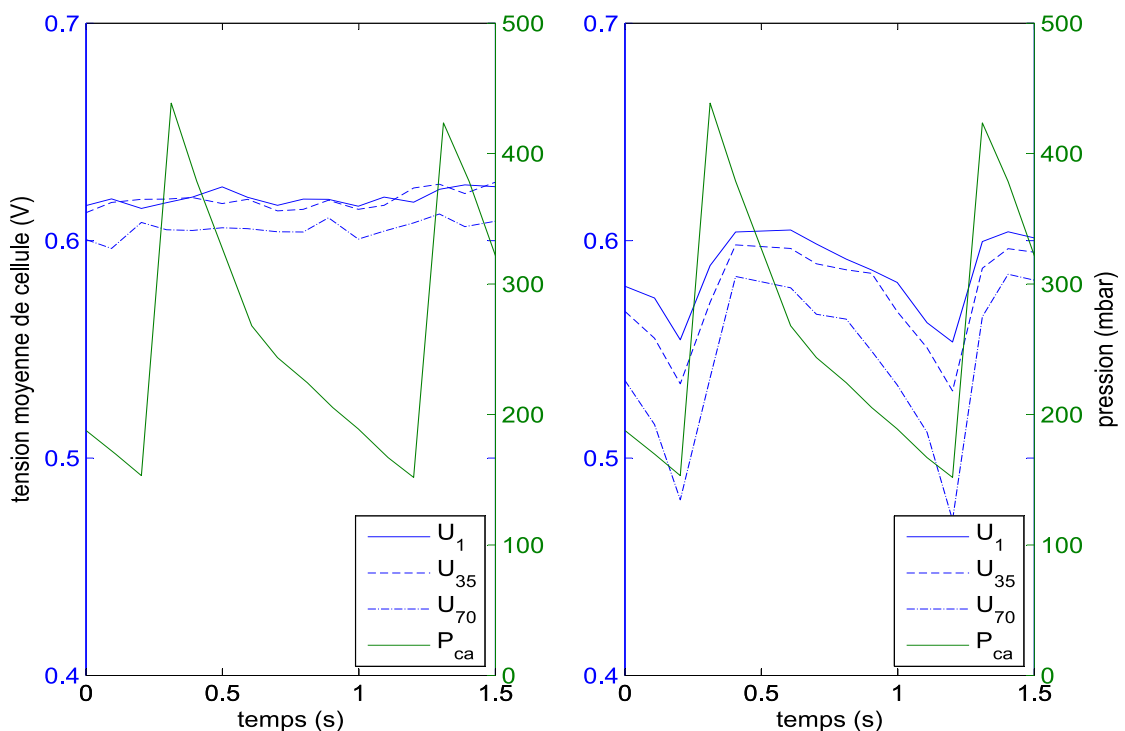


Figure 13 : Evolution des tensions et de la pression lors du fonctionnement du PSRS à $t=0\text{min}$ (gauche) et $t=30\text{min}$ (droite) après 30 minutes pour différentes cellules du stack.

Ces courbes montrent deux choses, la première qu'il y a une baisse des tensions des cellules par rapport aux valeurs obtenues au démarrage de la pile. La seconde est qu'il y a une modification des

tensions du stack synchronisées avec la variation de pression après un certain temps : ici on a mis en évidence ce phénomène après 30 minutes. Il n'est pas identique pour toutes les cellules, il est plus prononcé pour les cellules situées à la sortie du stack. Comme ce comportement n'est pas présent à l'entrée du stack, les variations de pression ne causent pas ce phénomène. De même comme les variations de tension de ne se font pas sur une seule cellule, l'hypothèse d'un bouchon d'eau n'est pas viable. La seule explication restante est l'influence de l'accumulation progressive d'azote. Cela explique l'apparition progressive de ce phénomène. Une étude chromatographique des gaz recirculés montre qu'au bout de 30 minutes d'essai, le taux d'azote dans les gaz anodiques est de 40%.

Afin d'étudier l'impact de l'azote sur les performances de la pile, des essais spécifiques ont été effectués. Dans un premier temps, le stack a été testé dans une configuration de fuite continue pour pouvoir tester les performances de la pile pour différents taux d'azote fixés en amont du stack. La figure suivante présente les résultats obtenus.

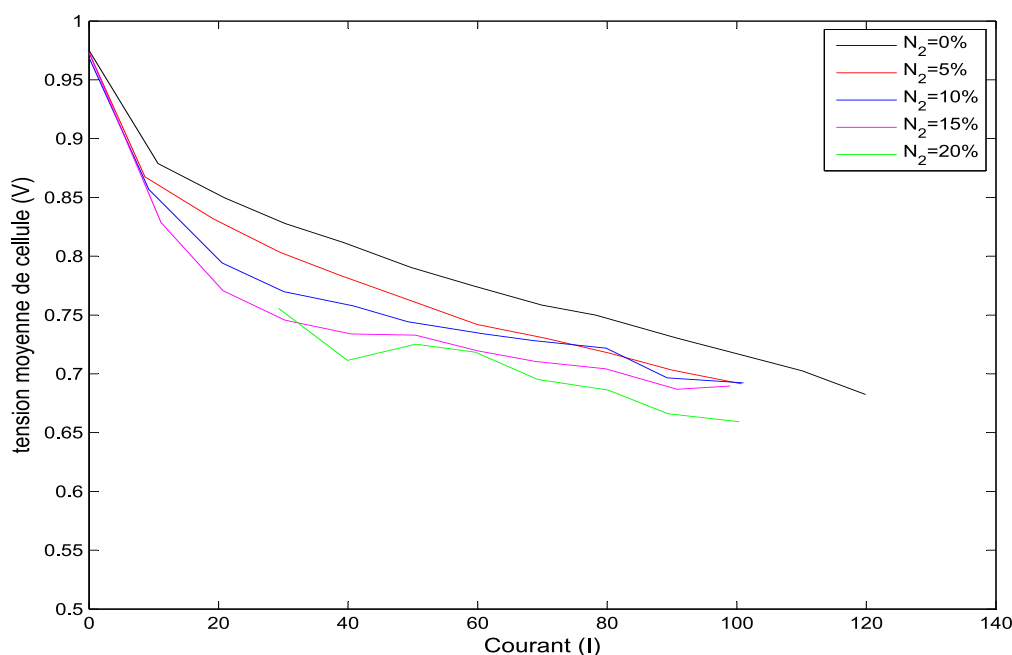


Figure 14 : Courbes de polarisation du stack pour différents taux d'azote dans les gaz anodiques

Ces courbes montrent que les performances de la pile se dégradent progressivement au fur et à mesure que le taux d'azote augmente. Ce résultat était attendu puisqu'il a été documenté de nombreuses fois dans la littérature. Les essais n'ont pas été prolongés au-delà d'un taux de 20% d'azote puisqu'il n'était pas possible de stabiliser les tensions de cellule pour des taux supérieurs même en modifiant les caractéristiques de la fuite continue. Ces résultats étaient attendus car documentés dans la littérature.

[1][2]. Cela montre alors également la supériorité du PSRS qui permet d'opérer à des taux d'azote de 40%.

Dans les conditions testées, le profil des tensions de cellules n'avait pas été modifié significativement lors de l'évolution du taux d'azote. Afin de tester le stack pour des taux d'azote plus élevés et sans subir de variations de pression, le système pile a été modifié pour intégrer une boucle de recirculation à pompe mécanique. Dans cette configuration, le taux d'azote est de 60%. La figure suivante présente le profil de tension de cellules pour deux taux d'azote 0 et 60%.

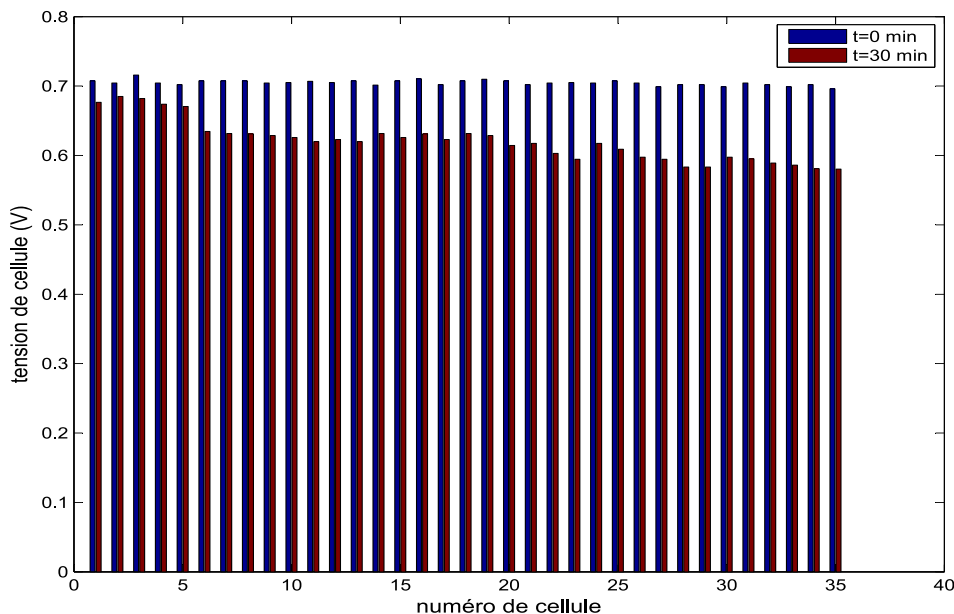


Figure 15 : Profil de tension de cellules sans azote (bleu) et avec azote (rouge) La cellule 1 correspond à l'entrée et celle numérotée 35 à la sortie du stack.

Le profil de tension de cellules est différent lorsqu'il y a de l'azote ou non. De plus, on remarque que les tensions les plus faibles se trouvent en fin de stack, comme cela avait déjà été observé pour la recirculation passive. La difficulté d'accès aux canaux des plaques bipolaires et la confidentialité sur le design des plaques bipolaires rendent difficile l'explication de ce phénomène. Néanmoins, il est possible de formuler l'hypothèse que la modification des caractéristiques dynamiques du gaz recirculé, notamment la masse volumique et la viscosité dynamique, lorsque de l'azote est ajouté à l'hydrogène modifie la distribution de pression et/ou de débit à travers les différentes cellules du stack. En effet, la présence d'azote dans le fluide alimentant l'anode déséquilibre le rapport des pertes de charge des cellules et de celle du collecteur alimentant lesdites cellules, facteur dimensionnant l'homogénéité de l'alimentation de chaque cellule.

Comme nous l'avons vu lors de l'étude sur l'influence de la pression, une pression plus faible entraîne des tensions plus faibles. Cette hypothèse semble se vérifier lorsque l'on considère le fait que les canaux à l'anode qui sont traversés par de l'hydrogène seul sont plus étroits que les canaux à la cathode qui traitent de l'air. Or au fur et à mesure de l'accumulation d'azote les caractéristiques du gaz recirculé se rapprochent de celles de l'air.

De plus, certaines études numériques sur la distribution des pressions et des débits massiques dans des stacks montrent que suivant les caractéristiques des canaux des plaques bipolaires, ce genre de profils de pressions et donc de tensions peut être calculé [3][4][5].

V.4.5 Conclusion et cahier des charges du prototype

Cette étude nous a permis de constater que le PSRS pouvait efficacement gérer les problèmes de gestion d'eau pour des durées de l'ordre de l'heure. Elle nous a également permis de constater de la souplesse du système. Il est en effet possible d'adapter la boucle de recirculation pour l'adapter à un nouveau stack.

Enfin, la problématique de l'azote a été traitée, Celui-ci a un effet grave sur le comportement du stack lorsque le PSRS est utilisé. En plus de la perte de performances inhérentes à l'accumulation de gaz inertes, celui-ci perturbe les écoulements dans le stack, rendant celui-ci difficilement exploitable. L'accumulation d'azote est le seul point bloquant à l'intégration du PSRS à un système complet. C'est en considérant ce problème que la boucle de recirculation a été modifiée une dernière fois.

V.5 Version finale du PSRS

L'accumulation d'azote est un phénomène qui empêche le bon fonctionnement du système pile à combustible. Le système PSRS a été modifié pour pallier ce problème.

V.5.1 Nouvelle architecture

La solution pour empêcher l'accumulation d'azote est d'ajouter au système existant une vanne de fuite permettant de limiter l'accumulation d'azote. La figure suivante présente la nouvelle architecture.

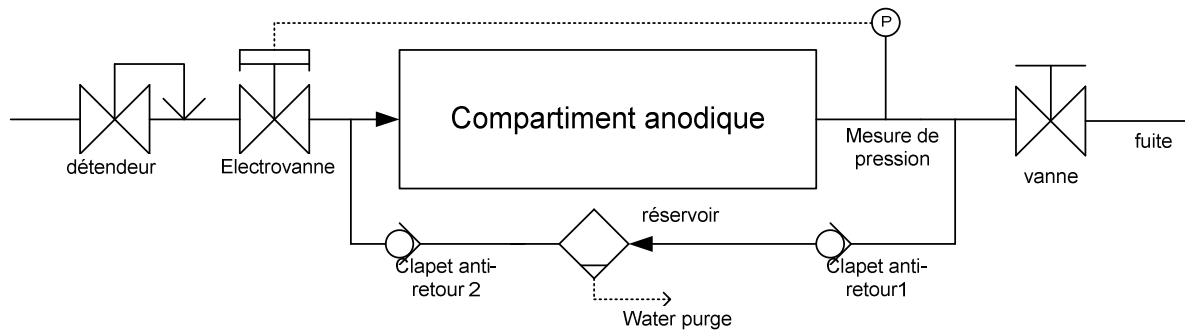


Figure 16 : Nouvelle architecture du PSRS

La problématique étant que cette fuite ne doit être présente que pour empêcher l'accumulation d'azote, elle doit donc être suffisamment importante pour assurer cette fonction sans perturber le fonctionnement de la boucle de recirculation.

Il faut déterminer le débit de fuite optimal afin de limiter au maximum l'accumulation. Pour ce faire nous avons fait le choix de limiter le taux d'azote présent dans la boucle de recirculation à 20% afin que celui-ci n'impacte que faiblement les performances de la pile tout en évitant des fuites trop importantes d'hydrogène. La fuite a donc été fixée expérimentalement à 0.02 Nm³/h, ce qui correspond à la puissance nominale à une stoechiométrie équivalente de 1.007. Ce système a donc été testé pour des périodes de temps plus longues.

Ce calcul de fuite peut se faire pour d'autres stacks qui auraient des besoins différents en limite du taux d'azote dans la pile. Un bilan de quantité d'azote dans la boucle de recirculation permet de déterminer le débit de fuite nécessaire pour limiter ce gaz dans la boucle de recirculation.

V.5.2 Essais de longue durée

L'objectif du PSRS étant d'être intégré sur un système pile à combustible pour des applications de *range-extender* dans le cadre de l'hybridation automobile, la durée cible du type de mission retenu est de l'ordre de 5h. C'est ce qui a été retenu pour cet essai.

Les résultats obtenus au cours de ce test sont présentés sur la figure suivante.

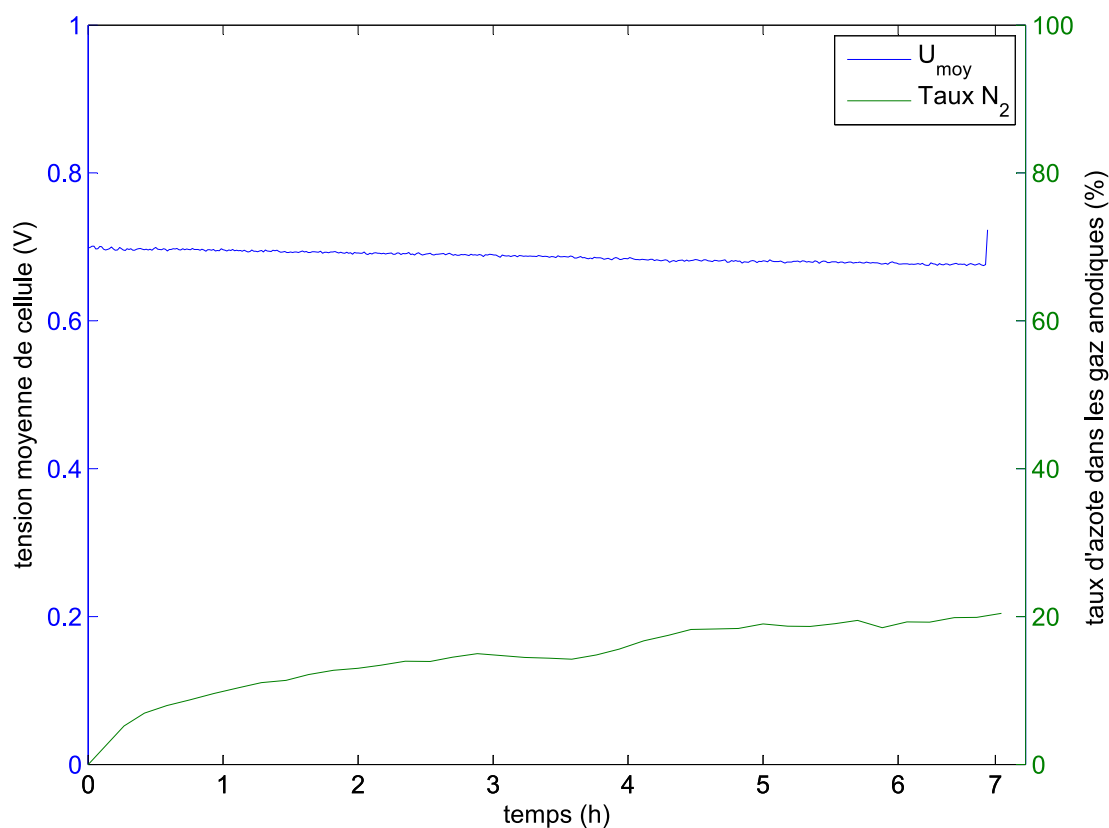


Figure 17 : Essais de longue durée de la boucle de recirculation complète

Cet essai initialement prévu pour une durée de 5 h a été prolongé sur une durée de 6h30. L'expérimentation a été arrêtée lorsque le comportement asymptotique de l'accumulation d'azote a été constaté. Malgré tout, ce comportement asymptotique nous permet de penser que ces performances se maintiendront dans le temps pour des essais plus longs, l'accumulation d'azote étant évitée par la fuite et l'eau étant évacuée grâce au PSRS.

Nous pouvons remarquer que les performances de la pile se maintiennent avec une perte de performance de l'ordre de 5% en 6h30 causée par l'azote. De plus nous pouvons voir que la fuite permet effectivement de limiter le taux d'azote à 20%.

Ces résultats nous montrent ainsi la capacité du PSRS à se substituer à la recirculation à pompe même dans le cadre de mission de longue durée, nous avons déjà vu qu'il pouvait être aussi compact que la boucle à pompe.

Les derniers points de comparaison entre les deux systèmes sont la consommation électrique et l'impact sur les performances de la pile.

V.5.3 Bilan énergétique

Afin d'estimer l'impact énergétique des différents systèmes de recirculation discutés dans les chapitres précédent, nous utiliserons le rendement calculé comme suit.

$$\eta = \frac{\text{Puissance utile}}{\text{Puissance potentielle}} = \frac{\text{Puissance pile} - \text{Puissance des auxiliaires}}{\text{Debit H}_2 \times \text{PCI}}$$

Avec Puissance pile, la puissance électrique produite par la pile, Puissance des auxiliaires, la puissance consommée par l'ensemble des auxiliaires du système pile à combustible (compresseur d'air, ventilateur de refroidissement, pompe de recirculation), PCI, le pouvoir calorifique inférieur,

Les systèmes de recirculation testés ont été intégrés au système pile SymbioFcell. Celui-conserve pour chacun des systèmes les auxiliaires permettant le fonctionnement des autres systèmes annexes, seul la gestion des gaz anodiques. Dans ce cadre là, les différents systèmes notamment celui permettant la gestion des gaz cathodiques consomment une puissance électrique de 562W. Cette puissance n'est pas liée au système de gestion des gaz anodiques et elle impactera systématiquement le rendement du système global.

Nous allons considérer quatre systèmes de gestion des gaz anodiques :

- Un système de recirculation à pompe mécanique, qui est le système d'origine du système SymbioFCell. La pompe a une consommation électrique de 50W. De plus afin d'éviter l'accumulation d'azote dans la boucle de recirculation, une fuite continue est imposée. Il en résulte une stœchiométrie équivalente de 1.1. La puissance électrique produite par la pile est de 4850W.
- Un système de fuite continue. Ce système n'a pas de consommation électrique supplémentaire. La fuite continue amène à une stœchiométrie équivalente de 1.4. La puissance électrique produite par la pile est de 4850W
- Un système de purges périodiques. Celui-ci à une consommation électrique liée à son électrovanne de 6W et les purges amènent à une stœchiométrie moyenne de 1.2. La puissance électrique produite par la pile est de 4850W
- Le PSRS. Celui-ci n'a de consommation électrique supplémentaire et la fuite qui permet de limiter l'accumulation d'azote induit une stœchiométrie équivalente de 1.006. La puissance électrique

produite par la pile est de 4830W. Cela est plus faible que pour les autres systèmes mais s'explique par la présence d'azote dans la boucle de recirculation, ce qui réduit les performances de la pile.

Les différents éléments du calcul de rendement sont présentés dans le tableau suivant :

Mode de gestion des gaz anodiques	Stœchiométrie anodique équivalente	Puissance électrique de la pile (W)	Puissance des auxiliaires (W)	Rendement
Recirculation à pompe	1.1	4850	612	0.432
Fuite continue	1.4	4850	562	0.344
Purges périodiques	1.2	4850	568	0.40
PSRS	1.006	4830	568	0.466

Tableau 4 : Bilan énergétique

Nous pouvons constater que le rendement maximal du système pile est atteint quand la gestion des gaz anodiques est effectuée avec le PSRS. Le rendement est supérieur de 2.5 % au meilleur rendement suivant, celui du système de recirculation à pompe.

Les mauvais rendements obtenus pour les systèmes de fuite continue ou de purges périodiques s'expliquent par les difficultés à gérer l'eau dans le stack qui imposent des pertes d'hydrogène importante du fait du sur-débit nécessaire pour évacuer l'eau de la pile.

V.5.4 Conclusion

Cette nouvelle architecture du PSRS permet le bon fonctionnement du système pile à combustible pour des durées supérieures à 5 heures en accord avec l'utilisation du système pile à combustible. De plus, nous avons montré que les performances du système pile à combustible étaient améliorées par l'utilisation du PSRS.

Nous allons maintenant traiter de différentes perspectives autour du PSRS.

V.6 Perspectives d'évolution pour le PSRS

Nous avons montré l'efficacité du PSRS mais il est possible d'envisager une variante reposant sur le même principe mais qui s'affranchit de la présence des clapets anti-retour.

La figure suivante montre ce système.

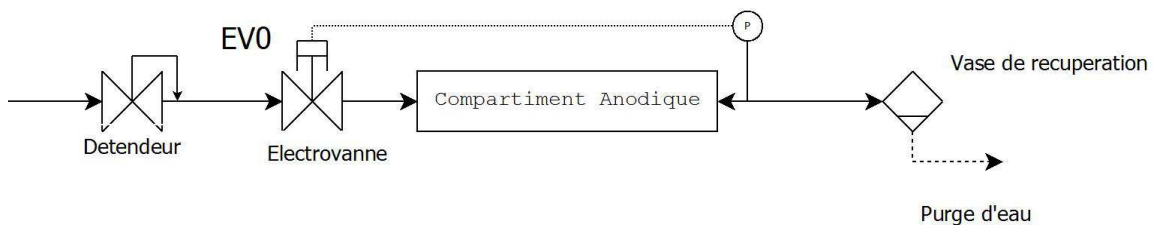


Figure 18 : Système PSRS sans clapet

Ce système est constitué des mêmes éléments que le système PSRS « classique » à l'exception des clapets anti-retour. Il fonctionne de manière cyclique, avec un cycle de deux phases.

Pour expliquer ce cycle, faisons l'hypothèse que la pression est élevée dans le compartiment anodique et le réservoir et que l'électrovanne est fermée.

Phase 1 : A cause de la consommation d'hydrogène dans le compartiment anodique, la pression baisse et le réservoir se déverse progressivement dans le compartiment anodique.

Lorsque la pression dans le compartiment anodique atteint une valeur seuil l'électrovanne est ouverte.

Phase 2 : Le compartiment commence alors à se remplir d'hydrogène puis se déverse dans le réservoir entraînant l'eau présente dans le stack.

Lorsque la pression atteint le seuil de pression haut, l'électrovanne est refermée et le cycle recommence.

Ce système est plus compact que le système à clapets puisqu'il s'affranchit de la ligne de retour des gaz recirculés. Il devrait avoir à priori les mêmes performances que le système précédent. Le seul inconvénient vient de la gestion de l'eau comme aucun clapet n'est là pour empêcher le retour d'eau liquide dans le stack lorsque le réservoir se déverse, il y a des risques que de l'eau liquide retourne dans le compartiment. Ce phénomène peut être aggravé si l'eau liquide présente dans le réservoir est ballottée en cas de mouvement de la pile. La solution la plus simple est de modifier le design pour prendre en compte cet effet, par exemple en plaçant le réservoir en contrebas du stack. Cela permettrait d'éviter tout retour d'eau dans le compartiment anodique.

Cette solution avait été testée lors de la première phase du PSRS et avait donné de bons résultats en termes de gestion de l'eau. En revanche il n'était pas possible de l'intégrer sur le système existant à la place de la pompe de recirculation. La solution à clapets a donc été préférée pour son intégration plus simple et sa meilleure gestion de l'eau liquide.

Un autre avantage potentiel non étudié est le fait de placer le compartiment anodique en dépression par rapport au compartiment cathodique. Cela est rendu possible par le fait que le PSRS est une pompe à vide. L'avantage de cette solution est de tirer partie de cette différence de pression pour augmenter le transfert d'eau de la cathode à l'anode, ce qui aurait pour effet de réduire les besoins en humidification de l'air entrant à la cathode et donc de simplifier le système pile.

Dans un premier temps, la capacité du PSRS à fonctionner en dépression a été testée. La figure suivante présente les résultats obtenus.

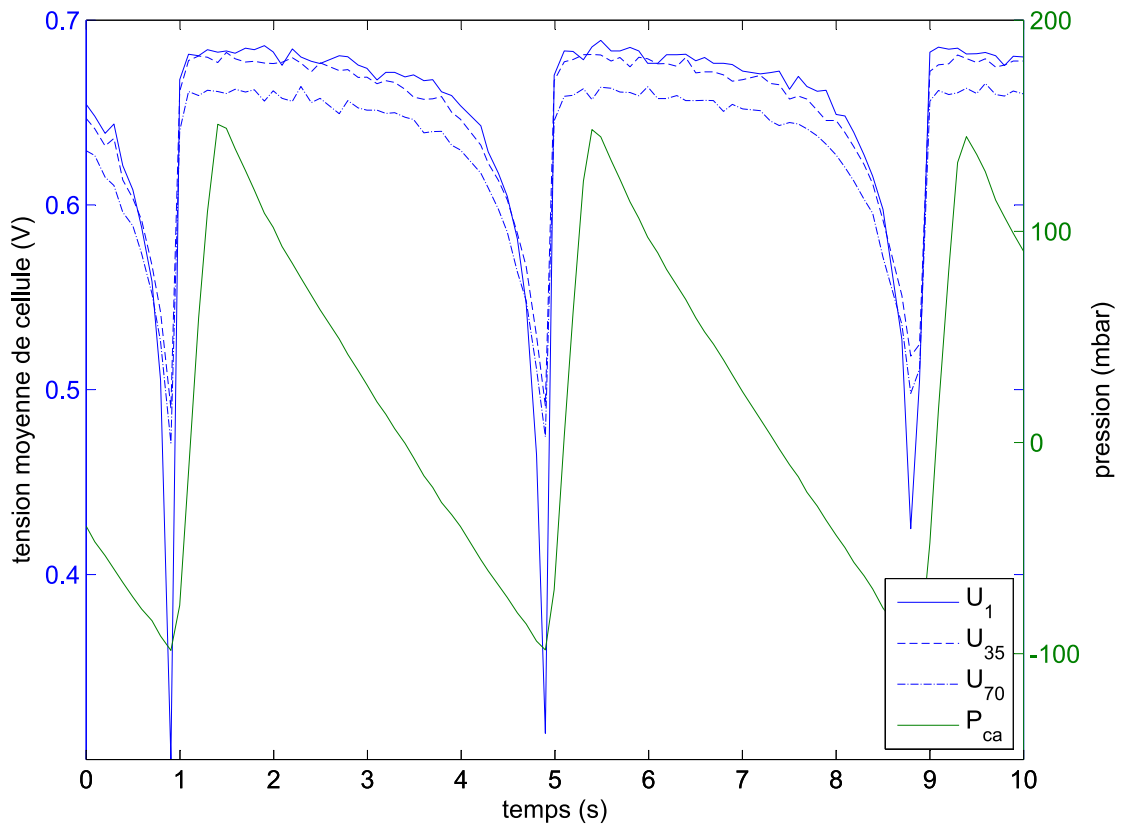


Figure 19 : Essais de la PSRS pour des pressions relatives négatives

Nous pouvons constater que les pertes par diffusion deviennent très importantes lorsque la pression dans le compartiment anodique devient trop faible. Par contre, on peut remarquer que les performances de la pile sont rétablies à leur niveau d'origine à chaque fois que la pression remonte. De plus de telles variations peuvent détériorer le stack, elles sont donc à éviter. Malgré tout, ces variations de pression ont rendu impossible la poursuite des essais sur l'humidification des gaz cathodiques. Il serait pertinent de s'interroger sur cette problématique sur un système plus facile à modifier qu'une pile à combustible commerciale.

V.7 Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre au point le PSRS pour deux stacks différents. Elle nous a surtout permis de montrer l'efficacité de ce système et sa capacité à se substituer à un système existant en étant tout à la fois aussi compact, moins énergivore, moins bruyant et moins vibrant. Nous avons de plus montré que ce système pouvant facilement être modifié pour s'adapter à de nouvelles conditions et notamment aux piles ayant une architecture interne différente.

Ce système permet d'effectuer toutes les fonctions attendues du système de gestions des gaz anodiques :

- Il permet l'approvisionnement en hydrogène du compartiment anodique.
- Il permet de prévenir l'accumulation d'eau dans le compartiment anodique.
- Il permet de maintenir les performances du système tout au long de son fonctionnement.
- Il permet le démarrage du système pile.

Cette étude nous a, de plus, permis de cerner le problème de l'accumulation de l'azote dans les boucles de recirculation. Ce problème est double : il y a, à la fois, la baisse des performances causée par le fait que l'azote est inerte dans la réaction chimique et il y a le fait que l'accumulation d'azote modifie les écoulements dans le stack créant alors une disparité dans la distribution des pressions dans les cellules du stack.

Bien que ce système ait montré ses bonnes performances notamment en termes de rendement et de fiabilité, il n'y a pas eu de recherche des solutions optimales adaptées aux stack testés. Cela devrait être fait dans le futur. Par exemple, les essais ont montré qu'un réservoir de 4 l était suffisant pour permettre l'évacuation de l'eau mais il est probable qu'un réservoir plus petit soit suffisant pour permettre le bon fonctionnement du PSRS. Il est en est de même pour le débit traversant l'électrovanne. Pour rechercher cette solution optimale, il est nécessaire de passer par des études expérimentales, une étude numérique ou analytique ne pourrait pas prendre simplement en compte la gestion de l'eau dans le stack, les écoulements internes au stack étant complexes à modéliser. Ces essais devront porter sur l'ensemble des paramètres étudiés dans les études numériques et analytiques afin d'aboutir à une solution optimale.

Il serait aussi nécessaire de mener des tests de véritable longue durée (> 1000 h) afin de mettre en évidence une éventuelle dégradation accélérée, due aux battements de pression aux contraintes mécaniques subies par l'AME, engendrées par le PSRS.

Enfin des propositions ont été faites afin d'envisager des évolutions de la PSRS tout en permettant une simplification potentielle du système global pile à combustible PEM.

Le prochain chapitre s'intéressera à une autre méthode très différente de recirculation électrochimique.

V.8 Bibliographie

- [1] J. B. Siegel, S. V. Bohac, A. G. Stefanopoulou, et S. Yesilyurt, « Nitrogen Front Evolution in Purged Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell with Dead-Ended Anode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, n° 7, p. B1081-B1093, juill. 2010.
- [2] F. Barbir, « Fuel Cell Basic Chemistry, Electrochemistry and Thermodynamics », *MINIMICRO FUEL CELLS Fundam. Appl.*, p. 13-26, 2008.
- [3] C.-H. Chen, S.-P. Jung, et S.-C. Yen, « Flow distribution in the manifold of PEM fuel cell stack », *J. Power Sources*, vol. 173, n° 1, p. 249-263, nov. 2007.
- [4] S. Y. Kim et W. N. Kim, « Effect of cathode inlet manifold configuration on performance of 10-cell proton-exchange membrane fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 166, n° 2, p. 430-434, avr. 2007.
- [5] J.-H. Koh, H.-K. Seo, C. G. Lee, Y.-S. Yoo, et H. C. Lim, « Pressure and flow distribution in internal gas manifolds of a fuel-cell stack », *J. Power Sources*, vol. 115, n° 1, p. 54-65, mars 2003.
- [6] Rapport de test confidential Symbio FCell

Chapitre VI : Recirculation avec une pompe électrochimique

Table des matières

VI.1 Introduction	- 148 -
VI.2 Pompage électrochimique de l'hydrogène	- 149 -
VI.2.1 Fonctionnement	- 149 -
VI.2.2 Etude expérimentale	- 150 -
VI.2.2.1 Banc d'essais	- 150 -
VI.2.2.2 Influence du courant	- 153 -
VI.2.2.3 Influence des pressions amont et aval	- 156 -
VI.2.2.4 Influence de l'humidité	- 157 -
VI.2.3 Filtration de gaz	- 158 -
VI.2.3.1 Azote	- 158 -
VI.2.3.2 Méthane et dioxyde de carbone	- 160 -
VI.2.3.3 Monoxyde de carbone	- 161 -
VI.2.4 Effet de la nature de la cathode	- 162 -
VI.3 Boucle de recirculation avec pompe électrochimique	- 163 -
VI.3.1 Architecture de la boucle de recirculation	- 163 -
VI.3.2 Présentation du banc d'essais	- 165 -
VI.3.3 Essais de boucle	- 166 -
VI.3.4 Essais avec un gaz pollué	- 168 -
VI.4 Utilisation de la pompe électrochimique dans un process de reformage	- 170 -
VI.4.1 Principe de fonctionnement	- 170 -
VI.4.2 Système intégrant la pompe électrochimique	- 172 -
VI.5 Conclusion	- 173 -
VI.6 Bibliographie	- 174 -

Table des figures

<i>Figure 1 : Schéma de la pompe électrochimique d'hydrogène</i>	- 149 -
<i>Figure 2 : Architecture du banc expérimental de la pompe électrochimique</i>	- 152 -
<i>Figure 3 : Evolution du débit d'hydrogène pompé en fonction du courant appliqué à la pompe. ...</i>	- 154 -
<i>Figure 4 : Tension moyenne de cellule en fonction du courant de la pompe</i>	- 155 -
<i>Figure 5 : Influence des pressions anodique et cathodique sur les performances (tension et débit) de la pompe pour un courant de 100A</i>	- 156 -
<i>Figure 6 : Influence de l'humidité des gaz anodiques sur les performances de la pompe</i>	- 157 -
<i>Figure 7 : Influence du pourcentage d'azote dans les gaz anodiques en amont de la pompe sur les performances de la pompe électrochimique</i>	- 159 -
<i>Figure 8 : Influence du pourcentage de méthane dans les gaz anodiques en amont de la pompe sur les performances de la pompe électrochimique</i>	- 160 -
<i>Figure 9 : Influence du pourcentage du dioxyde de carbone dans les gaz anodiques en amont de la pompe sur les performances de la pompe électrochimique</i>	- 161 -
<i>Figure 10 : Boucle de recirculation avec une pompe électrochimique</i>	- 163 -
<i>Figure 11 : Photographie du banc expérimental permettant l'étude du pompage électrochimique d'hydrogène dans une boucle de recirculation</i>	- 165 -
<i>Figure 12 : Profil des tensions de cellules de la pile et de la pompe</i>	- 167 -
<i>Figure 13 : Process de production d'hydrogène par reformage du gaz naturel ou du biogaz</i>	- 171 -
<i>Figure 14 : Process de production d'hydrogène par reformage de gaz naturel ou de biogaz intégrant une pompe électrochimique</i>	- 172 -

Table des tableaux

<i>Tableau 1 : Caractéristiques du stack de la pompe électrochimique</i>	- 151 -
<i>Tableau 2 : Caractéristiques du cas de référence</i>	- 153 -
<i>Tableau 3 : Caractéristiques de l'essai de la boucle de recirculation d'hydrogène équipé d'une pompe électrochimique</i>	- 166 -
<i>Tableau 4 : Bilan énergétique de différents systèmes de gestion des gaz anodiques</i>	- 168 -
<i>Tableau 5 : Bilan énergétique de différents systèmes de gestion des gaz anodiques pollués</i>	- 169 -

VI.1 Introduction

Dans le cadre du fonctionnement d'un système Pile à Combustible PEM avec une boucle de recirculation d'hydrogène, que ce soit des boucles avec une pompe ou avec un *Pressure Swing Recirculation System*, l'accumulation d'espèces inertes dans la boucle est problématique. Celles-ci peuvent être de plusieurs sources, l'eau et l'azote par exemple, proviennent du compartiment cathodique et leur transport vers le compartiment anodique est intrinsèquement lié au fonctionnement de la pile. Mais ces matières inertes peuvent venir directement des gaz anodiques, dans le cas où le combustible n'est pas composé exclusivement d'hydrogène, les impuretés présentes dans les gaz auront tendance à s'accumuler dans la boucle et à impacter négativement les performances de la pile.

C'est dans ces conditions que nous nous intéresserons ici au pompage électrochimique d'hydrogène, celui-ci ayant l'avantage de pomper exclusivement de l'hydrogène, ce qui permet de l'utiliser à la fois comme une pompe et comme un filtre. Ce comportement double permet d'envisager différents systèmes permettant la gestion des gaz anodiques.

Ce chapitre a pour but d'étudier cette technique de pompage originale ainsi que de présenter différents systèmes l'utilisant pour la gestion des gaz anodiques ou pour d'autres applications liées à l'hydrogène que ce soit en tirant partie de son comportement de pompe ou en tirant partie de son comportement de filtre ou bien des deux. Commençons par expliquer le fonctionnement de cette pompe.

VI.2 Pompage électrochimique de l'hydrogène

VI.2.1 Fonctionnement

La pompe électrochimique d'hydrogène a une architecture proche d'une pile à combustible PEM, elle utilise deux électrodes et une membrane échangeuse de protons, la même que celle utilisée par la pile. La figure suivante présente l'architecture de cette pompe.

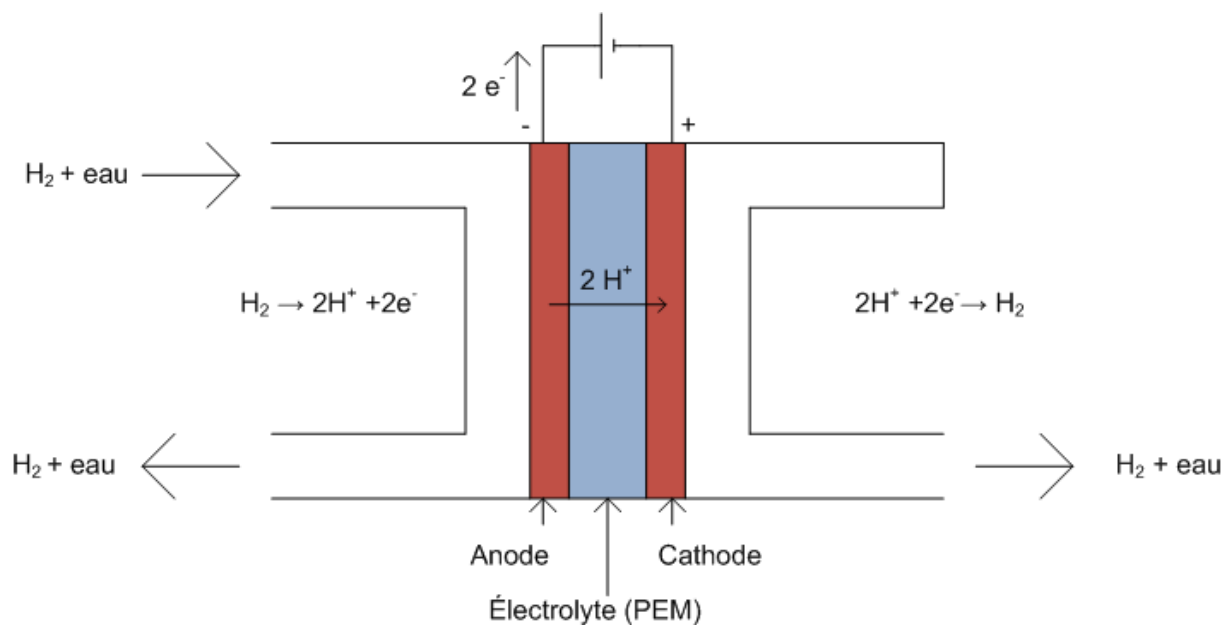


Figure 1 : Schéma de la pompe électrochimique d'hydrogène

Pour fonctionner, cette pompe doit être soumise à un courant électrique entre ses deux électrodes. Cela crée alors un champ électrique qui permet l'oxydation de l'hydrogène à l'anode, le transport des ions d'hydrogène de l'anode à la cathode par électro-osmose et la réduction des ions d'hydrogène en

hydrogène à la cathode. On a donc un pompage de l'hydrogène à travers la membrane dont le débit dépend du courant et du nombre de cellules, suivant la loi de Faraday (cf IV.3.1).

Cette pompe offre l'avantage de pomper exclusivement de l'hydrogène et de l'eau puisque la membrane est théoriquement imperméable aux autres espèces. Cela offre l'avantage de permettre la purification des gaz amont de la pompe. Par contre, cela peut provoquer une accumulation d'espèces inertes dans le compartiment anodique au fur et à mesure que l'hydrogène est pompé. Cela peut avoir un effet sur les performances de la pompe. Nous étudierons cet effet dans la suite de ce chapitre.

Un autre élément à prendre en compte est celui du passage d'eau de l'anode à la cathode, passage qui se fait sous l'effet de l'électro-osmose. De plus, comme pour la pile PEM, l'humidification de la membrane est un élément important pour assurer sa bonne conductivité ionique. La gestion de l'eau au sein de la pompe est donc un élément important à étudier.

Enfin, la consommation électrique de cette pompe doit être étudiée. Théoriquement, il y a peu de surtension liée aux irréversibilités lors de l'oxydation de l'hydrogène, le coût énergétique de cette pompe devrait être relativement faible, la tension nécessaire à son fonctionnement étant alors causée par des pertes ohmiques dans la membrane ou résistives dans les couches de diffusion. La conséquence de cette faible tension est donc une température de fonctionnement moindre que celle d'une pile PEM puisque à priori les réactions ne sont que très faiblement exothermiques.

Ces différents éléments ont donc été étudiés expérimentalement afin de mieux comprendre le fonctionnement de ce système.

VI.2.2 Etude expérimentale

Avant de présenter les différents résultats obtenus, nous allons présenter le banc d'essais.

VI.2.2.1 Banc d'essais

L'architecture de la pompe électrochimique d'hydrogène est très proche de l'architecture d'un stack de pile à combustible PEM. Ainsi un stack de 10 cellules conçu par symbioFCCell pour fonctionner en pile a été utilisé pour conduire les essais. Ce choix offre l'avantage d'utiliser une technologie existante et donc facile d'accès mais il ne prend pas en compte la différence des phénomènes présents par rapport à un fonctionnement en pile. L'oxydation et le transport des électrons se faisant lors du fonctionnement de la pile, on peut supposer que l'anode et la membrane ont un bon dimensionnement

puisque les mêmes phénomènes interviennent quand le stack fonctionne en pompe ou en pile. Par contre ce n'est pas le cas de la cathode qui, dans le cas du fonctionnement du stack en pile, sert à consommer de l'oxygène et à dégager l'eau produite vers les canaux du compartiment cathodique. A l'inverse, lors du fonctionnement de la pompe, la cathode doit permettre le dégagement d'hydrogène. La nature différente de ces phénomènes laisse à penser que la cathode ne peut pas être dimensionnée de la même manière que celle d'une pile PEM et que l'architecture à mettre en œuvre devrait s'approcher de celle d'une cathode d'électrolyse. Cet aspect du banc expérimental et son influence sur les performances de la pile seront discutés par la suite. Les caractéristiques du stack sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Caractéristiques du stack de la pompe électrochimique

Nombres de cellules	10
Surface active	220cm ²
Type de membrane	Solvicore
Type de couche de diffusion	GDL 24 DC (250 μm)
Taux de platine anode	0.1 mg/cm ²
Taux de platine cathode	0.4 mg/cm ²

Ce stack, comme le stack d'une pile à combustible, ne peut pas fonctionner seul. Ainsi, d'autres éléments sont ajoutés autour pour assurer l'approvisionnement en gaz et la sécurité du système. La figure suivante présente les différents éléments du banc d'essais sur la pompe.

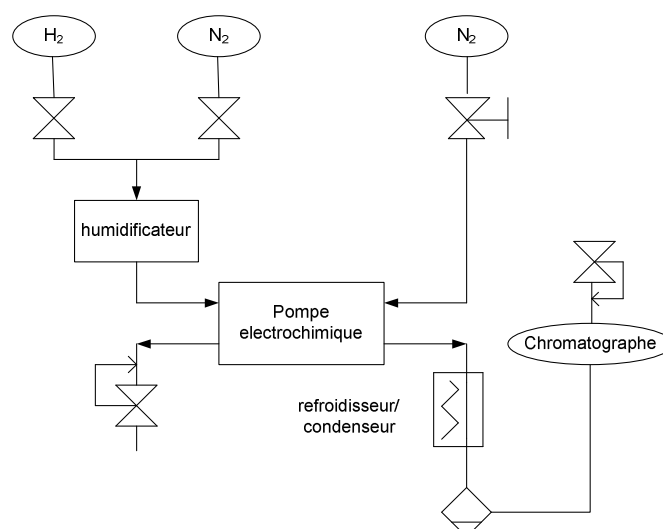


Figure 2 : Architecture du banc expérimental de la pompe électrochimique

Le système de pompage étant complexe et faisant intervenir différents écoulements, nous parlerons des gaz anodiques pour parler de la ligne de gaz avant pompage et de gaz cathodiques pour parler des gaz pompés. Les termes amont et aval feront alors référence à la position du gaz par rapport au compartiment considéré.

Pour tester la capacité de la pompe électrochimique à pomper exclusivement de l'hydrogène, un système de mélange a été mis en place, celui-ci est constitué de deux régulateurs de débit permettant de contrôler précisément le taux d'hydrogène dans les gaz anodiques.

Avant d'être injectés dans la pompe ces gaz doivent être conditionnés, afin de permettre le fonctionnement de la pompe. Les gaz anodiques doivent être humidifiés pour apporter l'eau à la membrane et donc assurer sa conductivité ionique. Pour ce faire, ces gaz traversent un CEM (Controlled Evaporator Mixer) qui chauffe le gaz et le mélange à de la vapeur d'eau, cela permet l'apport d'eau à la pompe en évitant de possibles bouchons d'eau liquide. La montée en température du gaz est indispensable afin d'augmenter sa pression de vapeur saturante et donc la quantité d'eau sous forme vapeur que peut transporter le gaz.

Enfin, afin de maintenir la pression dans le compartiment anodique tout en empêchant l'accumulation de gaz inertes dans celui-ci, une fuite à travers un déverseur a été ajoutée en aval du compartiment.

Pour les gaz cathodiques, nous avons en amont du stack un détendeur et une vanne permettant l'inertage et la montée en pression du compartiment. La vanne permet aussi de couper l'alimentation en azote. En aval, le maintien en pression est assuré par un déverseur. Là encore cette architecture permet d'éviter l'accumulation d'eau dans le compartiment cathodique. De plus, afin d'étudier l'aptitude de la pompe à filtrer les gaz, un chromatographe permettant l'étude des gaz cathodiques a été ajouté à la ligne de gaz. Enfin un condenseur a été ajouté afin d'estimer la quantité d'eau pompée

lors du fonctionnement de la pompe. Cela permet également d'éviter l'injection d'eau liquide dans le chromatographe.

Les deux déverseurs permettent en plus d'assurer la sécurité du stack en limitant la pression dans les compartiments. Enfin, un circuit de refroidissement à eau a été ajouté afin de contrôler la température dans le stack. En effet, avoir un écoulement dans le stack est la façon la plus simple de contrôler l'évolution de la température dans celui-ci lors du fonctionnement de la pompe. Comme les gaz anodiques sont chauffés, il est nécessaire de faire attention à la température interne de la pile.

Comme pour les essais précédents nous allons choisir un cas de référence autour duquel nous ferons varier un seul paramètre. Le tableau suivant présente ce cas de référence.

Tableau 2 : Caractéristiques du cas de référence

Courant	100A
Température	70°C
Pression anodique et cathodique	1.5 bar abs
Débit des gaz anodiques	1Nm ³ /h
Humidité relative	80%

Les premiers essais ont pour but de vérifier la capacité de pompage de ce stack notamment en faisant varier le courant imposé au stack.

VI.2.2.2 Influence du courant

Le courant imposé au stack impose directement le débit d'hydrogène pompé, cela peut être explicité par la loi de Faraday :

$$F_{H_2} = \frac{Nb \cdot I}{2 \cdot F} \text{ (mol/s)}$$

Avec Nb le nombre de cellules, I le courant imposé au stack et F la constante de Faraday.

Les pressions anodique et cathodique ont été équilibrées afin de limiter la diffusion au travers de la membrane. L'influence de la pression sur les débits pompés sera testée ultérieurement.

Le débit mesuré ne prend pas en compte l'eau présente dans les gaz cathodiques. En effet, celle-ci est condensée avant que les gaz ne passent dans le débitmètre assurant la mesure de ce débit. La figure suivante montre les résultats obtenus au cours des essais.

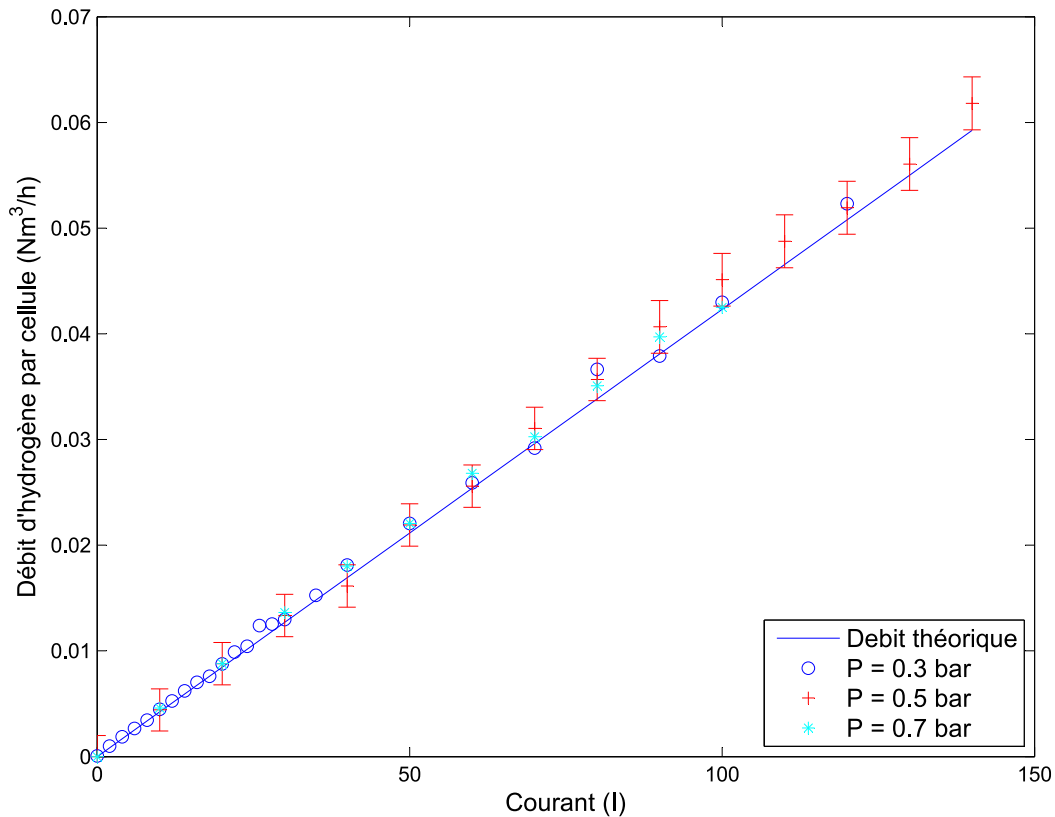


Figure 3 : Evolution du débit d'hydrogène pompé en fonction du courant appliqué à la pompe

Le débit de gaz pompés est en accord avec la loi de Faraday décrivant le passage des ions au travers de la membrane, c'est à dire le débit d'hydrogène. Ces résultats confirme les résultats présents dans la littérature [1][2]. Il est bon de noter que les gaz en sortie de la pompe étaient chargés en humidité et que le débit total de gaz en sortie du compartiment cathodique est plus important à cause du transfert d'eau au sein de la membrane et de son passage sous forme vapeur dans les gaz. De plus la présence de gouttelettes d'eau dans ces gaz nous montre qu'ils sont saturés en eau. Les gaz pompés sont constitués, après séparation de l'eau, intégralement d'hydrogène puisque c'est la seule autre espèce présente initialement dans le compartiment anodique.

Dans ces mêmes conditions, les performances de la pile ont été testées afin de déterminer le coût énergétique de cette pompe. La figure suivante montre ses performances dans les conditions du cas de référence.

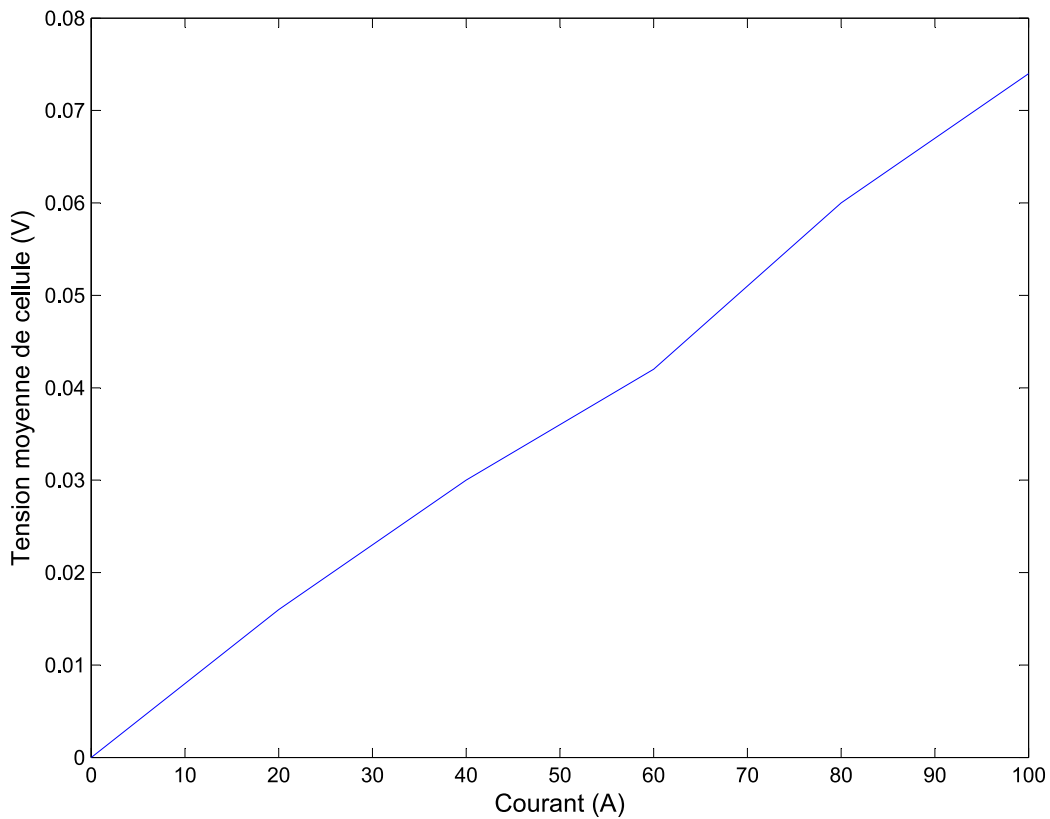


Figure 4 : Tension moyenne de cellule en fonction du courant de la pompe

On peut observer un comportement sensiblement linéaire de la réponse en tension de la pompe. Cela s'explique par le fait que les principales pertes présentes pour des courants modérés sont les pertes résistives, proportionnelles au courant qui traverse la pompe.

Ce même stack en configuration pile délivre une tension de l'ordre de 0,65V par cellule pour un courant de 100A. Ainsi même si le coût énergétique du pompage est relativement faible, il a un coût non négligeable. Il est intéressant de noter que pour augmenter le débit d'hydrogène pompé, l'augmentation de courant est importante mais que l'augmentation du nombre de cellules est aussi possible. Ce genre de performances a d'ailleurs déjà été observé [1]. Avant de s'intéresser à la pertinence d'utilisation de cette pompe, nous allons étudier son comportement face aux différences de pression entre les deux compartiments, différences inhérentes au fonctionnement d'une pompe.

La différence de pression peut potentiellement impacter les débits d'hydrogène pompé à cause d'un phénomène de diffusion à travers la membrane provoqué par la différence de pression de part et d'autre de celle-ci. Ce phénomène possible a été étudié par la suite.

VI.2.2.3 Influence des pressions amont et aval

Lors du fonctionnement de la pompe, de l'hydrogène va être soustrait au compartiment anodique pour être ajouté au compartiment cathodique. Cela aura pour conséquence de provoquer une chute de pression dans le compartiment anodique et une augmentation de pression dans le compartiment cathodique. Ces évolutions de pression vont alors provoquer les mouvements de fluide voulus, apport de gaz au compartiment anodique pour élever la pression et départ du gaz du compartiment cathodique là encore pour abaisser la pression. Le chapitre 5 nous a permis de constater que l'évolution des pressions dans la pile pouvait être préjudiciable à son bon fonctionnement et que cela dégrade ses performances. Pour étudier l'influence des pressions sur les performances de la pompe, il nous faut nous intéresser aux performances de celles-ci ainsi qu'au débit de gaz pompés.

Les deux figures suivantes présentent l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la pression cathodique et de la pression anodique.

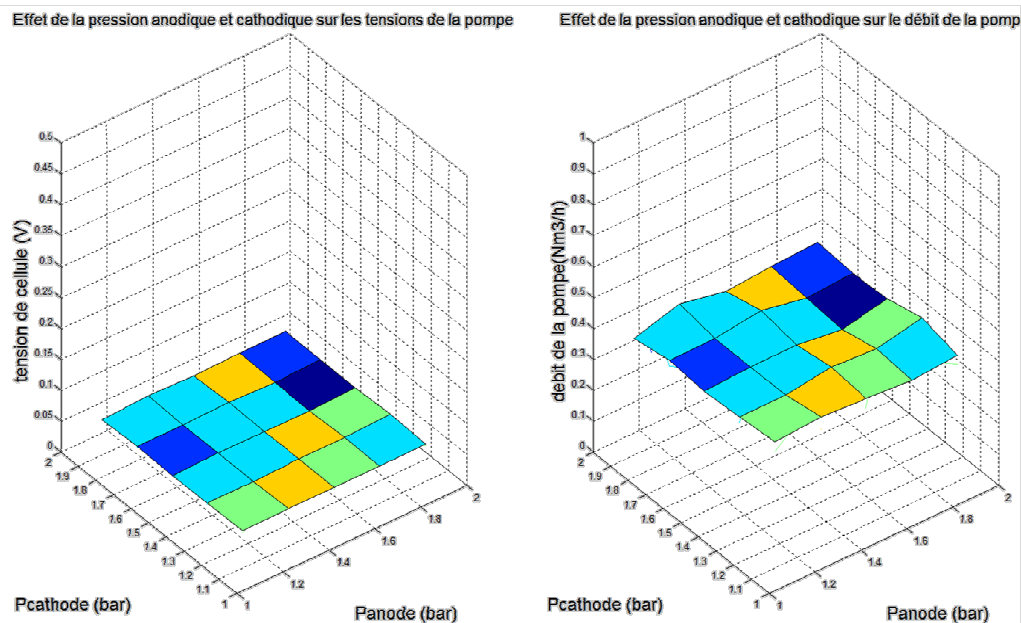


Figure 5 : Influence des pressions anodique et cathodique sur les performances (tension et débit) de la pompe pour un courant de 100A

La différence de pression a été limitée afin de ne pas porter atteinte à l'intégrité du stack mais nous pouvons remarquer qu'il n'y a pas d'influence sur les performances de la pile ni sur le débit d'hydrogène. Cela nous permet de considérer l'utilisation de cette pompe à la fois pour une application de pompe ou une application de compresseur puisque l'on peut voir que le comportement

de la pompe ne sera pas altéré par des variations de pression ou des gradients de pression dans la membrane.

Enfin le dernier point important pour le fonctionnement de la pompe est relatif à l'hydratation de la membrane.

VI.2.2.4 Influence de l'humidité

Afin de permettre le fonctionnement de la pompe, la membrane doit être hydratée afin d'assurer sa conductivité ionique. Dès lors, il faut s'intéresser à l'influence de l'humidité des gaz anodiques. La figure suivante présente ces résultats.

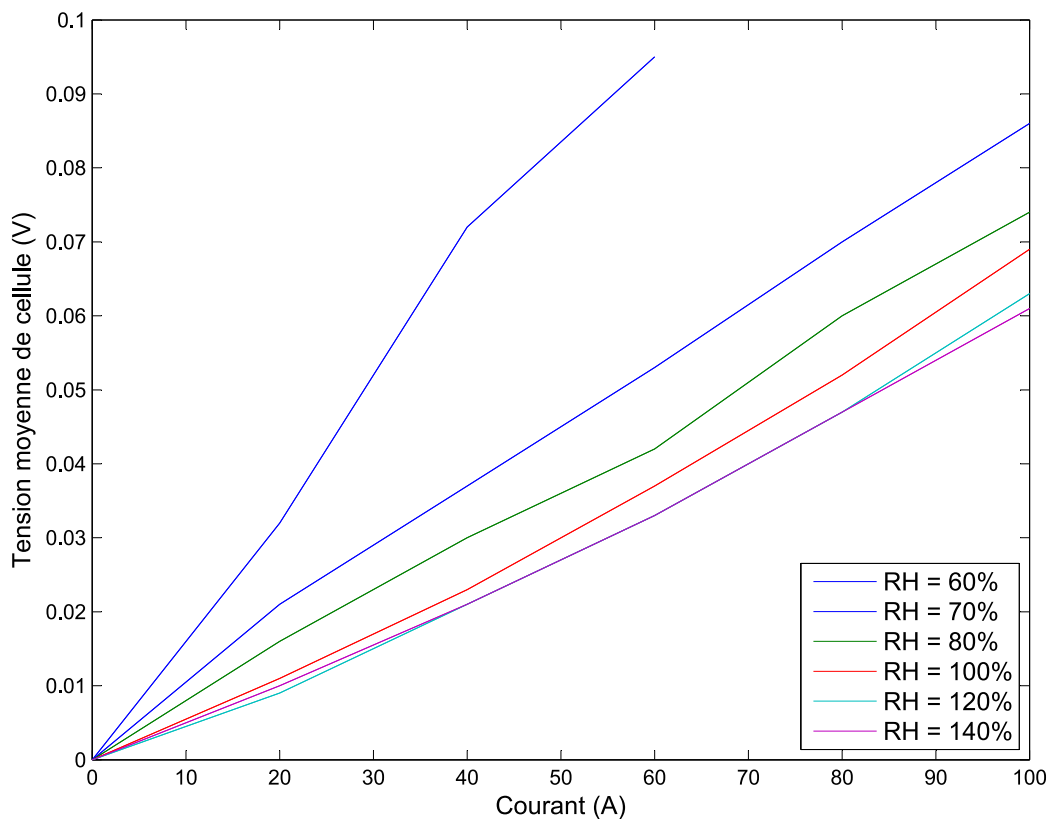


Figure 6 : Influence de l'humidité des gaz anodiques sur les performances de la pompe

Cette figure montre les performances de la pile pour différents taux d'humidité dans les gaz anodiques. Pour des humidités inférieures à 60%, les performances étaient trop dégradées pour permettre l'étude du fonctionnement de la pompe sans endommager le stack. Par contre, lorsque le taux d'humidité

augmente, les performances de la pompe s'améliorent. Cela s'explique par une meilleure humidification de la membrane. A noter que les risques d'un trop plein d'eau sont évités par la configuration en fuite continue du compartiment anodique.

Toute cette étude nous permet de nous rendre compte de la capacité du stack à pomper l'hydrogène et des contraintes liées à son fonctionnement. Comme nous l'avons vu, l'avantage de cette solution de pompe électrochimique est le pompage exclusif de l'hydrogène, nous allons maintenant étudier cet aspect de la pompe.

VI.2.3 Filtration de gaz

L'hydrogène utilisé dans les piles à combustible de type PEM est en général de haute pureté. Celui-ci peut être produit de différentes façons, que ce soit par électrolyse, la réaction inverse de celle de la pile ou par différents procédés chimiques comme par exemple, le reformage. Or, il n'est pur que quand il est obtenu par électrolyse. Lorsqu'il est obtenu par reformage, il doit être purifié pour obtenir un niveau de pureté suffisant. Ainsi, l'hydrogène produit par l'industrie peut être mélangé à différents gaz et ces gaz peuvent avoir un impact sur les performances de la pile. Il est donc important d'être capable de purifier au maximum cet hydrogène. C'est dans cette optique que cette pompe paraît être intéressante puisqu'elle permet théoriquement le pompage exclusif de l'hydrogène.

Avant de s'intéresser aux applications de cette filtration, vérifions la capacité de la pompe à l'effectuer. Pour ce faire nous considérons différents gaz, l'azote dont l'influence a été étudiée dans les applications pile et d'autres gaz pouvant être mélangés à l'hydrogène lors de sa production par voie thermochimique, le méthane et le CO₂. L'influence du CO sera discutée mais au vue de sa dangerosité, elle n'a pas été étudiée expérimentalement. Commençons par étudier le cas de l'azote.

VI.2.3.1 Azote

L'azote peut apparaître dans le compartiment anodique de la pile du fait de son passage depuis le compartiment cathodique. L'influence de l'azote sur les performances de la pompe a été testée pour plusieurs concentrations. La figure suivante présente les résultats obtenus.

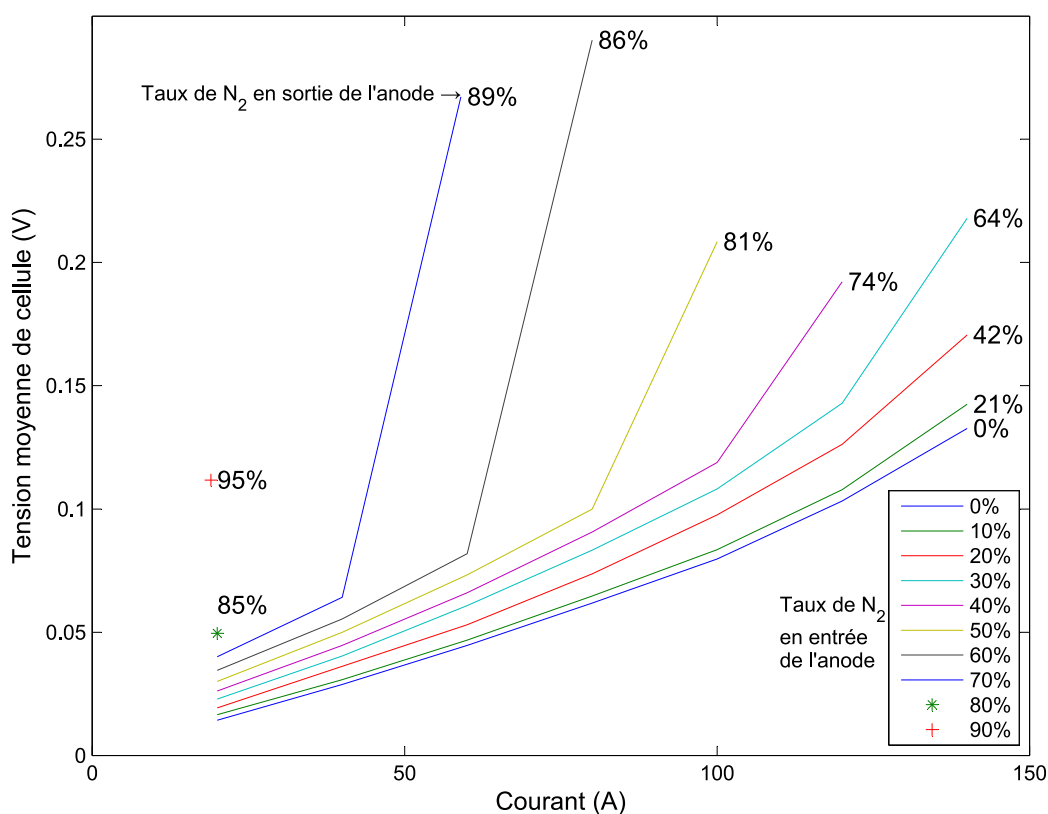


Figure 7 : Influence du pourcentage d'azote dans les gaz anodiques en amont de la pompe sur les performances de la pompe électrochimique

La pompe a été utilisée jusqu'à obtenir des taux d'azote en aval du compartiment cathodique supérieur à 90%. Comme on pouvait s'y attendre les performances de la pompe se dégradent au fur et à mesure que le taux d'azote augmente. Cela peut s'expliquer par la réduction de la pression partielle d'hydrogène, phénomène qui est de plus amplifié lorsque l'on considère les gaz à proximité des zones réactionnelles où l'hydrogène est oxydé. Néanmoins nous pouvons voir que pour des taux d'azote inférieurs à 20%, les performances de la pompe ne sont que faiblement impactées.

Lors de ces essais la composition des gaz de sortie a été étudiée, après extraction de l'eau par condensation.

Dans tous les cas étudiés, il n'est pas possible de constater la présence d'azote dans les gaz cathodiques ni de réduction du taux d'hydrogène. L'analyse des gaz se faisant par chromatographie, l'étalonnage de l'appareil nous permet de dire que la quantité de gaz autre que l'hydrogène dans les gaz pompés est inférieure à 0.5%. Cela montre bien la capacité de pompage exclusif d'hydrogène de la pompe étudiée. Les débits de gaz ne sont pas altérés par la présence d'azote, quel que soit le taux d'azote dans les gaz anodiques, la quantité d'hydrogène pompé est inchangée.

Enfin, il faut noter que même pour des faibles taux d'azote (< 10 %) nous n'avons pas pu faire fonctionner cette pompe en mode purges périodiques, les performances se dégradent trop rapidement.

De plus, au cours des essais nous avons pu mettre en évidence un débit d'eau constant quel que soit la composition du mélange de gaz dans le compartiment anodique. A 100A, le débit est de 80 ml/h. C'est donc la quantité minimale d'eau à apporter à la pompe.

D'autres gaz ont été testés et notamment le méthane et le dioxyde de carbone.

VI.2.3.2 Méthane et dioxyde de carbone

Le méthane et le dioxyde de carbone sont des gaz qui peuvent être présents dans l'hydrogène issu de reformage. Leur influence sur le comportement de la pompe a donc été testée. Les figures suivantes présentent les résultats de ces essais.

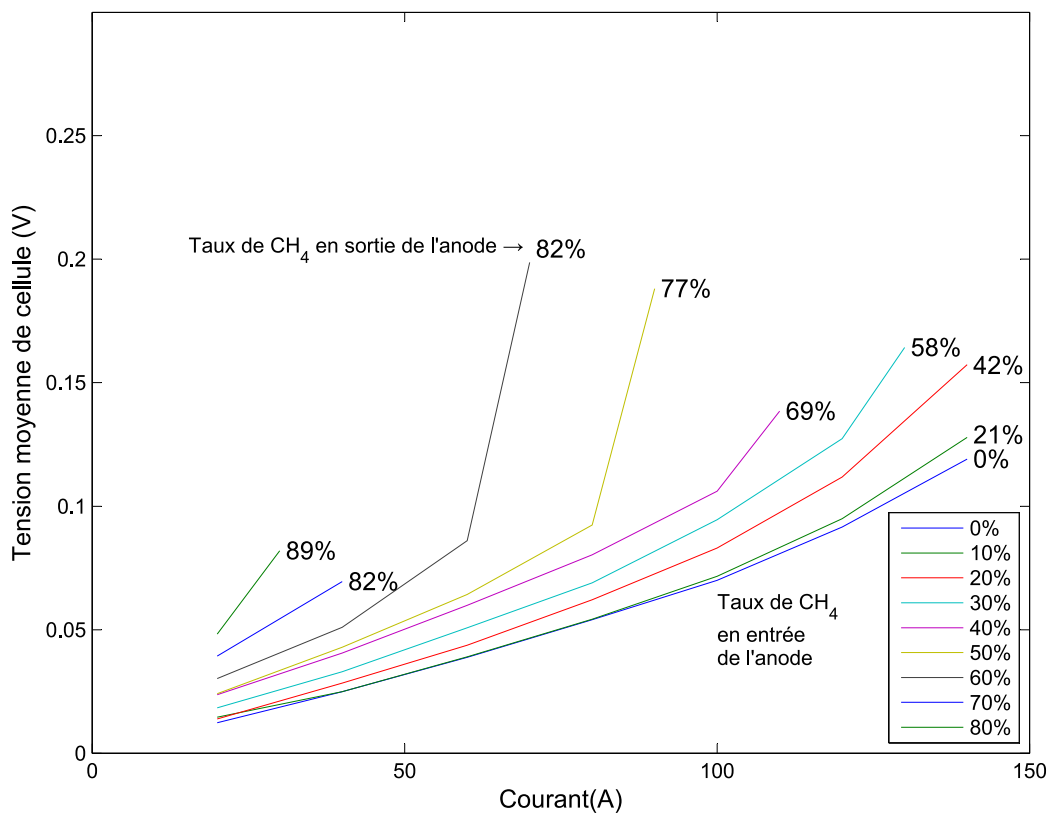


Figure 8 : Influence du pourcentage de méthane dans les gaz anodiques en amont de la pompe sur les performances de la pompe électrochimique

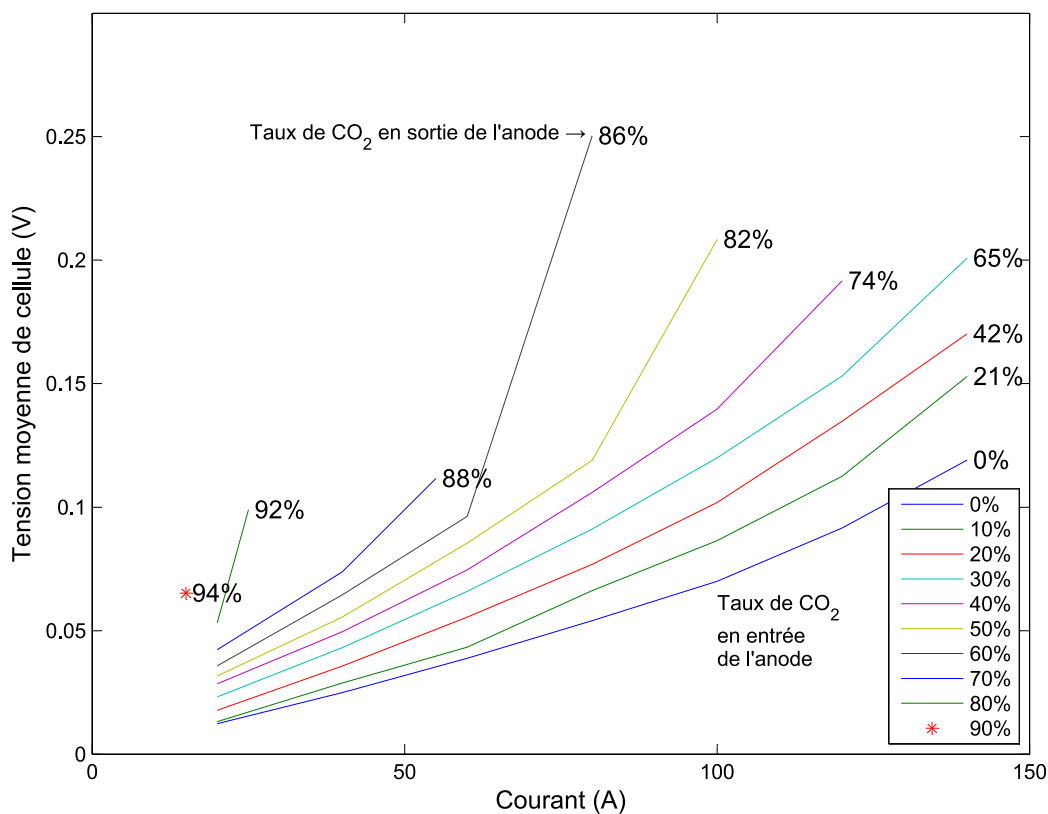


Figure 9 : Influence du pourcentage du dioxyde de carbone dans les gaz anodiques en amont de la pompe sur les performances de la pompe électrochimique

Dans les deux cas, nous pouvons constater des allures de courbes semblables et très proches de celles obtenues avec des mélanges comprenant de l'azote. Cela peut s'expliquer par le fait que même si les caractéristiques des trois gaz sont différentes, ils n'interviennent pas au sein de la réaction électrochimique permettant le pompage de l'hydrogène. Le seul impact qu'ils ont est celui de la baisse de pression partielle d'hydrogène à mesure que la leur augmente. Ces résultats ont déjà été observés.

Là encore, il n'y a aucune trace de méthane ou de dioxyde de carbone dans le gaz de sortie cathodique et le débit de la pompe n'est pas impacté par leur présence dans les gaz anodiques.

Intéressons nous maintenant à l'effet du monoxyde de carbone sur les performances de la pile.

VI.2.3.3 Monoxyde de carbone

A la différence des autres gaz testés précédemment, le monoxyde de carbone peut intervenir sur les réactions électrochimiques qui ont lieu sur les électrodes de la pompe. En effet, nous pouvons voir dans la littérature que les performances de la pile sont fortement dégradées par la présence de CO.

Néanmoins, elle montre que la pile peut fonctionner en présence de CO. On peut donc supposer que la pompe sera également capable de fonctionner en présence de CO mais qu'elle aura des performances bien moindres que pour les autres mélanges testés.

Étudions maintenant l'impact possible des couches de diffusion de la pompe sur ces performances.

VI.2.4 Effet de la nature de la cathode

La cathode que nous avons utilisée n'a pas été conçue pour dégager de l'hydrogène sous forme gazeuse mais pour permettre les mouvements d'eau liquide et l'apport d'oxygène. Il est donc pertinent de s'interroger sur la pertinence de ce choix. La littérature présente différentes couches de diffusion adaptées au dégagement d'hydrogène, notamment dans le cadre d'électrolyseur PEM. Néanmoins celles-ci fonctionnent sous des pressions bien supérieures ($> 7\text{bar}$) à celle considérées pour cette pompe électrochimique (0.5 bar).

Il est néanmoins possible de considérer que comme les GDL sont identiques à la cathode comme à l'anode (GDL 24BC), leur choix n'a pas d'impact sur les performances de la pompe. En effet, la GDL de l'anode a été choisie pour permettre l'apport d'hydrogène au catalyseur, il est logique de penser qu'elle est également adaptée au dégagement d'hydrogène à la cathode de la pompe.

Seul l'ensemencement plus important en platine à la cathode les différencie, mais cela aura plutôt tendance à améliorer la réduction des ions hydrogène et donc les performances de la pompe.

Après avoir caractérisé cette pompe, nous allons maintenant étudier deux systèmes l'utilisant et tirant partie à la fois de sa capacité de pompage mais également de sa capacité de filtration.

VI.3 Boucle de recirculation avec pompe électrochimique

VI.3.1 Architecture de la boucle de recirculation

La capacité de la pompe à fonctionner a été démontrée. Il va maintenant s'agir de l'intégrer dans une boucle de recirculation. Cette solution offre l'avantage d'être facilement intégrable puisque le stack de la pompe a un design identique à celui du stack de la pile et qu'il est possible d'alimenter directement la pompe en électricité depuis la pile sans utiliser de convertisseur.

Le pompage des gaz anodiques de la pile doit permettre l'évacuation de l'eau produite dans celle-ci et donc prévenir l'apparition de bouchons d'eau. La capacité de filtration de la pompe électrochimique doit prévenir de l'accumulation d'azote dans la boucle de recirculation. Nous allons dans un premier temps présenter ce système, puis étudier son comportement avec et sans azote.

L'architecture de ce système se base sur celui d'une boucle de recirculation à pompe mécanique. La figure suivante présente l'architecture de cette pompe.

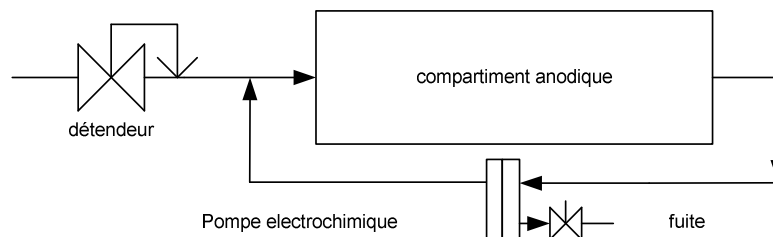


Figure 10 : Boucle de recirculation avec une pompe électrochimique

L'originalité de cette solution est d'utiliser directement le courant produit par la pile pour alimenter la pompe, cela peut être réalisé en mettant en série électriquement les deux stacks. Cela nous permet de ne pas avoir recours à un convertisseur électrique pour alimenter la pompe électrochimique, ce qui aurait complexifié le système pile.

Cette solution a l'avantage que le courant produit par la pile est le même que celui consommé par la pompe. Ainsi la quantité d'hydrogène consommée par une cellule de la pile est égale à la quantité d'hydrogène pompé par une cellule de la pompe. Ce comportement nous permet de dimensionner le stack de la pompe en termes de nombre de cellules. La stœchiométrie dans la pile peut alors être calculée par l'expression :

$$\lambda_a = \frac{F_{H2_consommé} + F_{H2_surdébit}}{F_{H2_consommé}}$$

Avec λ_a la stœchiométrie anodique de la pile, $F_{H2_consommé}$ le débit d'hydrogène consommé dans le stack de la pile et $F_{H2_surdébit}$ le débit d'hydrogène sortant de la pile pompé par la pompe.

Ces deux débits peuvent être exprimés grâce à la loi de Faraday, les seuls éléments les différenciant étant le nombre de cellules des stacks.

$$F_{H2_consommé} = \frac{Nb_{pile} \cdot I}{2 \cdot F}; F_{H2_surdébit} = \frac{Nb_{pompe} \cdot I}{2 \cdot F}$$

Avec Nb_{pile} le nombre de cellules du stack de la pile et Nb_{pompe} le nombre de cellules du stack de la pompe, I le courant dans la pile et de la pompe et F le nombre de Faraday.

En simplifiant l'équation précédente, on obtient :

$$\lambda_a = \frac{Nb_{pile} + Nb_{pompe}}{Nb_{pile}}$$

A noter qu'à la différence d'autres systèmes, la stœchiométrie de cette boucle de recirculation restera constante quel que soit le courant produit par la pile puisque le débit pompé sera toujours proportionnel au courant.

Un autre avantage de cette solution est la facilité à intégrer cette pompe au stack de la pile à combustible. En effet, si les deux stacks utilisés ont les mêmes plaques bipolaires, il semble évident qu'il sera aisé de placer les deux stacks l'un derrière l'autre, ce qui aura pour effet de simplifier la connectique électrique et hydraulique, ainsi que de réduire l'encombrement du système pile à combustible.

La fuite à l'anode de la pompe est présente pour permettre l'évacuation de l'azote qui a diffusé au travers de la membrane de la pile.

Dans le cadre de la gestion de l'eau, les gaz sortant de l'anode de la pile sont chargés en humidité et apportent l'eau pour humidifier la membrane de la pompe.

Ce système a donc été conçu et réalisé afin d'étudier ces performances.

VI.3.2 Présentation du banc d'essais

Comme pour l'étude expérimentale de la PSRS, nous avons utilisé le second stack de 70 cellules utilisé lors de l'étude de PSRS. En prenant en compte le fait qu'il lui faut une stœchiométrie anodique de 1.4, il faut un stack de 28 cellules pour la pompe afin d'assurer le fonctionnement du système pile.

Le système pile est le même que celui de l'étude précédente.

Seul le stack de la pompe a été instrumenté afin de suivre l'évolution des tensions de cellules de celui-ci. De plus un régulateur de débit a été ajouté à la fuite du compartiment anodique de la pompe afin de suivre son débit et un chromatographe a été ajouté afin d'analyser la nature des gaz de fuite.

Comme pour les essais précédents, nous utiliserons le système de commande fourni par SymbioFCCell pour gérer le système pile et en assurer la sécurité. Celui-ci a malgré tout été modifié afin de permettre le suivi des tensions de cellules du stack de la pompe ainsi que la gestion de la sécurité de celle-ci.

La photographie suivante présente le banc expérimental.

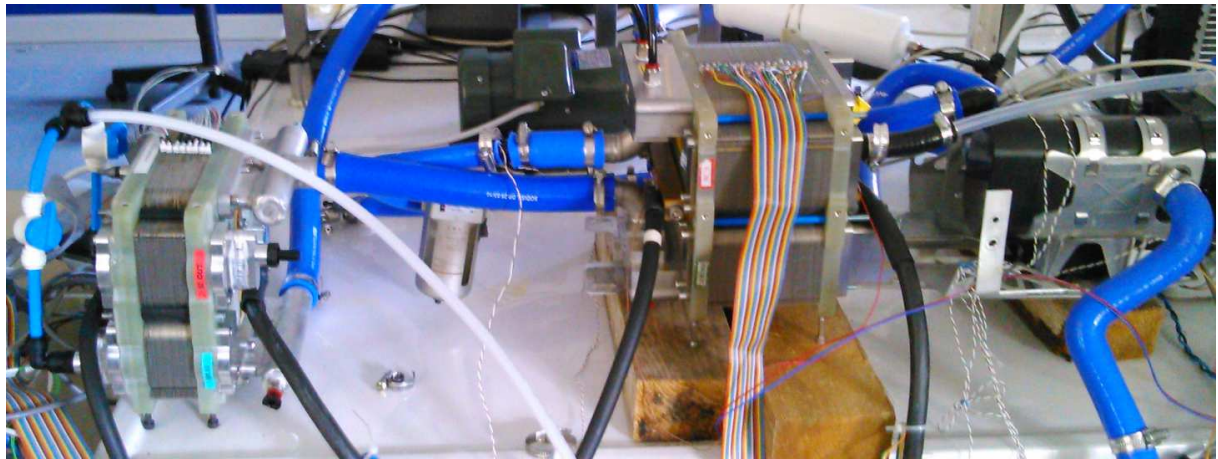


Figure 11 : Photographie du banc expérimental permettant l'étude du pompage électrochimique d'hydrogène dans une boucle de recirculation

Sur cette photographie le stack de la pompe se trouve à gauche, le stack de la pile au milieu et enfin les autres éléments du système pile (le groupe de compression et d'humidification de l'air) se trouvent à droite.

Les deux stacks sont mis en série du point de vue électrique pour permettre l'alimentation de la pompe, du point de vue des gaz anodiques pour permettre la recirculation d'hydrogène et également du point de vue refroidissement ce qui permet de maintenir une température identique dans les deux stacks et de limiter la condensation. Cela permet également d'en assurer plus simplement la sécurité.

Des essais ont alors été effectués à la puissance nominale du stack.

VI.3.3 Essais de boucle

La mise en place de ces essais a été rendue complexe par la mise en série électrique et hydraulique de la pompe et de la pile. En effet, pour bien fonctionner les membranes des deux stack doivent être humidifiées, l'hydratation de la membrane de la pile est assurée grâce à l'humidification des gaz cathodiques. Mais l'humidification de la membrane de la pompe ne se fait que par ses gaz anodiques. Or, au démarrage de la pile, les gaz anodiques ne sont pas encore chargés en eau et donc la membrane de la pompe n'est pas correctement humidifiée et nous avons vu lors de l'étude de la pompe seule qu'une mauvaise humidification de la membrane pouvait être préjudiciable à l'intégrité physique de la pompe. Il est donc nécessaire de maintenir un courant faible dans la pompe et donc dans la pile afin d'éviter sa montée en température causée par de mauvaises performances. Cela impose alors un démarrage très lent du système.

Malgré tout, après la montée en température du stack, le système a été testé dans les conditions nominales, le tableau suivant présente ces conditions.

Tableau 3 : Caractéristiques de l'essai de la boucle de recirculation d'hydrogène équipé d'une pompe électrochimique

Courant	100A
Température	70°C
Pression anodique et cathodique	1.5 bar abs
Fuite continue à la pompe	0.6 Nm ³ /h

Cet essai a été mené sur une durée de 30 minutes. La figure suivante présente les tensions de cellule des deux stacks à la fin de cet essai. Les tensions sont représentées pour un couple de deux cellules afin de simplifier la représentation.

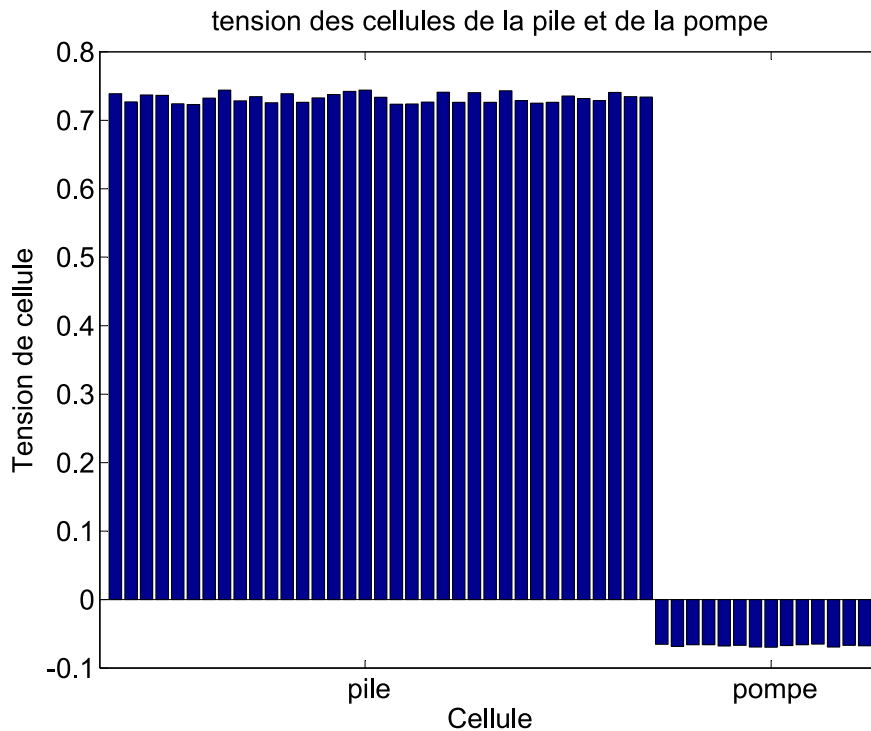


Figure 12 : Profil des tensions de cellules de la pile et de la pompe

A la fin de l'essai, les tensions des deux stacks étaient fixes et comme il n'y avait pas d'accumulation d'azote, ces performances devraient se maintenir dans le temps. La fuite avait été réglée pour obtenir une stœchiométrie équivalente du système de 1.09 et le taux d'azote était alors nul. Il n'a pas été possible de réduire la fuite, la pompe apparaissant elle aussi sujette à des bouchons d'eau lorsqu'il n'y a pas un sur-débit suffisant dans le compartiment anodique. La pompe a de plus consommé une puissance électrique de $(28 \text{ cellules} \times 0.07 \text{ V} \times 100 \text{ A})$ 196W durant cet essai.

Afin d'étudier les performances de ce système, nous allons calculer son rendement système et le comparer aux rendements d'autres systèmes de gestion des gaz anodiques. Ces rendements seront calculés comme dans le chapitre précédent grâce à la formule suivante :

$$\eta = \frac{\text{Puissance utile}}{\text{Puissance potentielle}} = \frac{\text{Puissance pile} - \text{Puissance des auxiliaires}}{\text{Debit H}_2 \times \text{PCI}}$$

Le tableau suivant présente ces différents rendements pour un courant produit de 100A.

Tableau 4 : Bilan énergétique de différents systèmes de gestion des gaz anodiques

Mode de gestion des gaz anodiques	Stœchiométrie anodique équivalente	Puissance produite par la pile (W)	Puissance des auxiliaires (W)	Rendement
Recirculation à pompe	1.1	4850	612 (dont 50W de pompe mécanique)	0.432
Fuite continue	1.4	4850	562	0.344
Purge périodique	1.2	4850	568	0.40
PSRS	1.06	4850	568	0.466
Recirculation Pompe électrochimique	1.09	4850	758	0.286

Nous pouvons voir que ce système est plus énergivore que le PSRS ou que le système de recirculation à pompe mécanique. Il n'est donc pas pertinent d'utiliser un tel système de recirculation lorsque l'on consomme de l'hydrogène pur. Il est par contre intéressant de s'interroger dans le cas d'un gaz non pur.

VI.3.4 Essais avec un gaz pollué

L'hydrogène utilisé pour le fonctionnement des piles à combustible est pur, cela s'explique car l'ajout de polluant même inerte a un impact négatif sur les performances de la pile. L'idée est d'utiliser cette boucle de recirculation avec une pompe électrochimique pour permettre un enrichissement des gaz anodiques en hydrogène recirculé grâce à la pompe. Ainsi, si on considère un gaz avec un taux d'azote donné en entrée du système, l'enrichissement avec l'hydrogène pur recirculé nous permettra d'avoir un taux d'azote plus faible. Cela peut être décrit par l'équation suivante :

$$\tau_{stack} = \frac{\tau_{mélange} F_{système}}{F_{stack}} = \frac{\tau_{mélange}}{\lambda_a}$$

Avec τ_{stack} , le taux d'azote du gaz rentrant dans le stack, $\tau_{mélange}$ le taux d'azote présent dans les gaz entrant dans le système, $F_{système}$ le débit de gaz rentrant dans le système pile, F_{stack} le débit de gaz rentrant dans le stack et λ_a la stœchiométrie anodique, égale par définition à $F_{système}/F_{stack}$.

Ainsi, un gaz de mélange à 20% d'azote entrant dans le système en ayant une stœchiométrie de 1.4, entrera dans le stack avec un taux de 14% ce qui impactera moins les performances de la pile et permettra d'obtenir une puissance électrique plus importante.

Il faut s'interroger sur son cout énergétique par rapport à des systèmes à fuite. Du fait de l'accumulation des matières inertes, les autres systèmes à boucle de recirculation et à purges périodiques ne peuvent pas être utilisés avec des gaz anodiques pollués. En faisant l'hypothèse que la pompe électrochimique nécessitera la même fuite que pour l'essai en hydrogène pur et en prenant en compte les performances de la pile suivant les taux d'azote dans les gaz cathodiques, nous pouvons estimer le rendement global du système pile à combustible.

Pour le fonctionnement en fuite continue, la stœchiométrie équivalente est de 1.4. La pile fonctionnant avec 20% d'azote en entrée la puissance produite est de (70 cellules* 0.65V*100A) (cf V.4.4) soit 4550 W.

Pour le fonctionnement en recirculation en pompe électrochimique, la stœchiométrie équivalente est de 1.09. La pile fonctionnant avec 14% d'azote en entrée la puissance produite est de (70 cellules* 0.68V*100A) (cf V.4.4) soit 4900 W.

Le taux d'azote en entrée de la pompe électrochimique est alors de 35%, la puissance consommée par celle-ci est alors de (28cellules*0.12V*100A) (cf Fig 7) soit 336W.

Le tableau suivant présente les résultats obtenus.

Tableau 5 : Bilan énergétique de différents systèmes de gestion des gaz anodiques pollués à 20% d'azote

Mode de gestion des gaz anodiques	Stœchiométrie anodique équivalente	Puissance pile (W)	Puissance des auxiliaires (W)	Rendement
Fuite continue	1.4	4550	562	0.316
Recirculation Pompe électrochimique	1.09	4760	562 + 336 (pompe)	0.398

Le rendement de ce système est plus faible que celui qu'on pouvait obtenir avec les systèmes en hydrogène pur, cela s'explique simplement par le fait que les performances de la pile sont impactées par la présence de l'azote. Néanmoins, l'avantage de cette boucle de recirculation avec une pompe électrochimique demeure la faible fuite d'hydrogène qui permet de réduire les contraintes de sécurité, sécurité qui doit être plus importante avec la configuration en fuite continue.

Ce système de recirculation offre grâce à la capacité de filtration de la pompe électrochimique une approche inédite pour les systèmes pile à combustible fonctionnant avec de l'hydrogène pollué. Ce système pile à combustible bien que moins performant qu'un système fonctionnant en hydrogène pur est à considérer dans le cadre de l'ensemble de la ligne de vie de l'hydrogène. En effet, si les baisses modérées de performances de la pile permettent une simplification du processus de fabrication d'hydrogène et donc une réduction de son coût de fabrication, cela permettra une pénétration accrue de la technologie pile à combustible. Cette approche de la gestion des gaz anodiques permet de limiter la fuite d'hydrogène et donc de renforcer la sécurité du système.

Il existe un autre type de système qui utilise des gaz pollués et qui serait susceptible d'utiliser cette pompe en amont du système pile à combustible pour purifier les gaz pollués. Cette approche n'est pas viable dans le cadre d'un système pile à combustible seul puisqu'il faudrait un stack au moins aussi grand que celui de la pile pour pouvoir pomper une quantité suffisante d'hydrogène pour alimenter la pile. Néanmoins, il est possible de considérer la pompe électrochimique directement intégrée à un processus de production d'hydrogène. Nous allons ici nous intéresser au reformage du gaz naturel.

VI.4 Utilisation de la pompe électrochimique dans un process de reformage

Le reformage du gaz naturel est un process industriel qui permet à l'aide de réactions successives d'obtenir un gaz à très haute teneur en hydrogène. Il peut être appliqué au gaz naturel mais également à l'avenir au biogaz [3][4] permettant de produire de l'hydrogène à partir d'énergie renouvelable.

VI.4.1 Principe de fonctionnement

Le reformage est un processus faisant intervenir une succession de réactions chimiques au sein d'une succession de réacteurs fonctionnant à différentes températures. Le process est explicité dans la figure suivante.

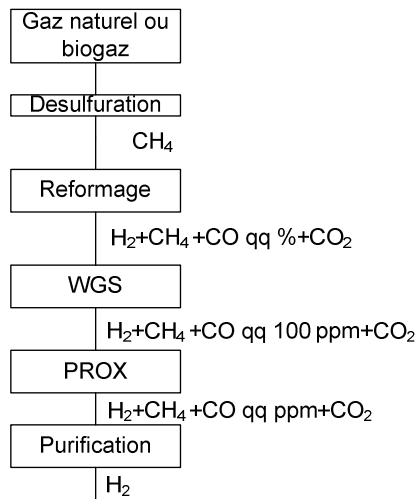
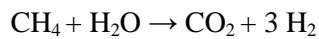


Figure 13 : Process de production d'hydrogène par reformage du gaz naturel ou du biogaz.

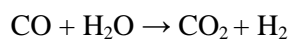
Avant le premier réacteur, le gaz naturel composé majoritairement de méthane est débarrassé de son soufre puis il est injecté dans un premier réacteur maintenu à une température élevée où il est mis en présence d'eau. Pour le biogaz, l'étape de désulfuration n'est pas nécessaire.

Il y a alors la réaction suivante :



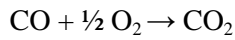
Cette réaction n'est pas totale, même si l'hydrogène est majoritaire dans le mélange les quatre gaz sont présents. De plus d'autres espèces apparaissent comme par exemple le CO présent à hauteur de quelques pourcents.

Les gaz sont alors injectés dans un second réacteur appelé Water Gas Shift dans lequel la température est plus basse et où la réaction principale est la suivante :



Là encore la réaction n'est pas complète et il demeure un peu de CO à hauteur de quelques centaines de parties par million (ppm).

Un dernier réacteur à oxydation préférentielle (PROX) permet de réduire le taux de CO suivant la réaction suivante



Cela permet de réduire le taux de CO à quelques ppm.

Le gaz peut alors soit être directement utilisé dans une pile à combustible soit être purifié pour ne conserver que l'hydrogène pur qui sera alors utilisé dans une pile à combustible.

Ce système est complexe, il requiert différents réacteurs fonctionnant à différentes températures et nécessite l'injection en plusieurs endroits de réactifs afin de permettre la production d'hydrogène. De plus, un aspect non représenté ici est la possibilité d'utiliser les gaz résiduels en fin de process comme carburant du bruleur permettant le chauffage des réacteurs. La pompe électrochimique et sa capacité de pompage permettent de simplifier le process.

VI.4.2 Système intégrant la pompe électrochimique

Ce système s'appuie sur l'utilisation de la pompe électrochimique après la réaction de reformage combustion du gaz naturel ou du biogaz. L'hydrogène est alors pompé et le reste du gaz restant est alors utilisé comme combustible pour permettre la montée en température du premier réacteur ou à l'aide d'une turbine de produire l'électricité nécessaire à la pompe. La figure suivante présente ce système.

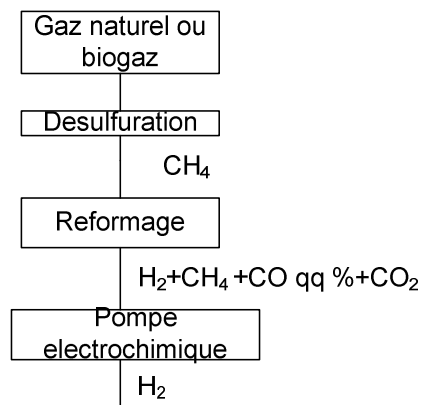


Figure 14 : Process de production d'hydrogène par reformage de gaz naturel ou de biogaz intégrant une pompe électrochimique

Cette architecture est plus simple que celle du reformage ; à part le premier réacteur et la pompe électrochimique, seul un circuit de refroidissement est nécessaire pour abaisser la température des gaz permettant de protéger la membrane. Par contre, elle oblige à alimenter électriquement la pompe électrochimique à des courants élevés.

Ainsi, la pompe électrochimique permet d'envisager une autre approche du processus de fabrication d'hydrogène à partir de gaz naturel ou de biogaz, ou encore d'autres combustibles fossiles. Sans une étude approfondie des différents coûts énergétiques, il est difficile de statuer sur la pertinence de ce système. Néanmoins, il apparaît clair que le système avec la pompe électrochimique est potentiellement plus compact que le système complet de reformage. Cela est un possible avantage de la nouvelle solution par rapport à la solution classique. Des études plus poussées s'avèrent nécessaires pour statuer sur la pertinence de cette solution.

VI.5 Conclusion

Cette étude de la pompe électrochimique nous a permis de montrer la capacité de la pompe à pomper de l'hydrogène mais également à pomper de manière sélective de l'hydrogène seul. Ce pompage ne peut se faire que grâce à un courant électrique. Cela impose l'utilisation d'un générateur de courant tel qu'une pile afin de pouvoir fournir le courant électrique nécessaire. Une contrainte d'utilisation que nous avons pu mettre en avant est la nécessité de bien humidifier les gaz d'entrée de cette pompe afin de permettre une bonne humidification de la membrane et donc une bonne conductivité ionique de celle-ci.

Mis à part ces contraintes, nous avons aussi pu mettre en évidence quelques possibilités de système utilisant le comportement dual de la pompe à savoir son pompage sélectif de l'hydrogène et donc son comportement de filtre actif.

Nous avons vu que cette pompe pouvait être utilisée dans une boucle de recirculation de gaz anodique dans un système pile à combustible. Ce système est moins performant qu'un système de recirculation classique et à fortiori que le *Pressure Swing Recirculation System*. Néanmoins, la boucle de recirculation munie d'une pompe électrochimique devient pertinente lorsque l'on considère l'utilisation d'hydrogène pollué. Cette possibilité permet d'envisager l'utilisation d'hydrogène de pureté moindre et donc moins cher. Cette solution est donc potentiellement intéressante si on considère la filière hydrogène dans son ensemble.

Nous avons proposé une autre solution d'utilisation de cette pompe pour la production d'hydrogène en la couplant à un système de reformage. Le système est simplifié par rapport au système de reformage classique. Nous n'avons pas pu statuer sur la plus-value de cette solution et une étude plus poussée est nécessaire afin de savoir laquelle des deux solutions est énergétiquement la plus pertinente.

Enfin un des aspects que nous avons brièvement abordé est la capacité de la pompe à fonctionner comme un compresseur. L'étude de cet aspect a été rendu difficile par l'utilisation d'une membrane n'autorisant pas les différences de pression entre les différents compartiments. Néanmoins les premiers résultats sont encourageants. A noter, que la pompe peut également être utilisée comme un détendeur qui correspond au fonctionnement inverse de celui du compresseur. Dans les deux cas, cela est rendu possible par le fait que la membrane est imperméable au gaz et ne permet le passage des ions hydrogène qu'en présence d'un courant électrique. Là encore une étude plus poussée avec une membrane dédiée s'impose. Enfin, la pompe électrochimique peut aussi servir de régulateur de débit d'hydrogène.

Ainsi, cette pompe électrochimique peut potentiellement être employée dans un grand nombre de systèmes différents et dans chaque cas, une étude sur la pertinence de la solution envisagée est nécessaire.

VI.6 Bibliographie

- [1] F. Barbir et H. Görgün, « Electrochemical hydrogen pump for recirculation of hydrogen in a fuel cell stack », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 37, n° 3, p. 359-365, mars 2007.
- [2] Y. Kawamura, T. Arita, K. Isobe, W. Shu, et T. Yamanishi, « Enhancement of pumping performance of electrochemical hydrogen pump by modified electrode », *Fusion Eng. Des.*, vol. 83, n° 4, p. 625-633, mai 2008.
- [3] D. Lanari et C. Franci, « Biogas production from solid wastes removed from fish farm effluents », *Aquat. Living Resour.*, vol. 11, n° 4, p. 289-295, juill. 1998.
- [4] « BIOGAZ system captures methane gas », *Membr. Technol.*, vol. 2007, n° 4, p. 6, avr. 2007.

Conclusions générales

L'objectif de la thèse présenté dans ce document était d'étudier la faisabilité de différents systèmes de recirculation d'hydrogène dans un système pile à combustible PEM. Ces travaux ont été menés au sein du centre PERSEE de Mines Paristech à Sophia antipolis. Ils ont été réalisés en partenariat avec la société SymbioFCCell.

Dans le premier chapitre nous avons présenté les systèmes pile à combustible PEM et nous avons décrit les différents phénomènes leur permettant de produire de l'électricité. Cela nous a permis d'évoquer la puissance électrique potentielle que l'on peut extraire de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène. Nous avons ainsi présenté différentes solutions technologiques mises au point au cours du temps et qui ont différents domaines d'application. Nous avons alors présenté plus précisément la technologie des piles PEM qui sont actuellement entre autres utilisées pour des applications de transport notamment grâce à leur basse température de fonctionnement qui permet un démarrage rapide. Nous avons par la suite présenté les éléments indispensables au bon fonctionnement de la pile que ce soit l'électrolyte, les électrodes ou les couches de diffusion. Ce chapitre nous a permis de mettre en avant à l'échelle minimale de la pile la complexité d'une pile à combustible.

Dans le second chapitre nous avons présenté l'ensemble des phénomènes intervenant dans la pile et qui par leur effets combinés peuvent impacter les performances de la pile. Nous avons discuté des différents comportements que pouvait avoir l'hydrogène, l'air et l'eau produite par la réaction. Nous nous sommes particulièrement intéressés au comportement de l'eau présente dans la pile qui est sujette à différents phénomènes de migration dans la pile et qui peut stagner dans celle-ci et recouvrir certaines surfaces actives de la pile. Nous avons également discuté du comportement des réactifs que ce soit en amont, en aval ou dans le stack. Cela nous a surtout permis de voir les interactions entre les différents phénomènes. Ce chapitre nous a permis de mettre en place une liste des phénomènes que le système pile à combustible doit prévenir pour assurer la production d'électricité.

Dans le troisième chapitre nous avons présenté les différents éléments des systèmes pile à combustible ainsi que leurs différentes fonctions au sein du système. Nous avons ainsi présenté les différents sous-systèmes qui permettent de mettre en place les conditions optimales pour la production d'électricité. Les circuits d'approvisionnement en réactifs ont été présentés ce qui nous a permis de voir comment ils permettaient de gérer les phénomènes présentés dans le précédent chapitre. Nous avons apporté une

attention particulière aux différents systèmes permettant la gestion de l'eau dans la pile et plus précisément dans le compartiment anodique. Enfin, nous avons parlé du rendement d'un système pile à combustible et de la façon dont celui-ci pouvait être impacté du fait de la complexité de ce système. Cela nous a permis de formuler la problématique selon laquelle pour améliorer le rendement du système pile, il était nécessaire d'améliorer les sous-systèmes et notamment celui de la gestion de l'hydrogène.

Dans le quatrième chapitre nous avons présenté le premier système de recirculation d'hydrogène que nous avons choisi d'étudier : le *Pressure Swing Recirculation System*. Ce système utilise seulement une électrovanne, un réservoir et deux clapets anti-retour, l'hydrogène étant mis en mouvement grâce à sa consommation à l'anode de la pile. Nous en avons décrit son fonctionnement et avons produit deux modèles : un modèle analytique et un modèle numérique permettant de dimensionner le système final ainsi que de constater les premières limites de ce système de recirculation. Cette étude nous a permis de constater la possibilité de moduler le comportement du PSRS en jouant sur les caractéristiques de ses composants, que ce soit le volume du réservoir, le débit du détendeur ou les pressions de tarage des clapets anti-retour. Nous avons également pu voir les premières limites au fonctionnement de ce système que ce soit par rapport au choix des seuils de pression ou des temps de réponse du PSRS. Néanmoins, les outils mis en place ont permis de concevoir un prototype pour une étude expérimentale qui a pu être conduite et qui est décrite dans le chapitre suivant.

Dans le cinquième chapitre nous avons présenté la mise au point par itération d'un prototype final permettant d'avoir une efficacité du système PSRS équivalente à un système de recirculation commercial. L'étude expérimentale a permis de vérifier l'influence des différents paramètres du système sur son efficacité et nous avons alors pu vérifier la pertinence des deux modèles. L'étude expérimentale a aussi permis de mettre en avant des phénomènes que nous n'avions pas pu prévoir analytiquement, notamment les effets des variations de pression dans le compartiment anodique ou encore l'accumulation progressive de l'azote dans la boucle de recirculation. Ces différents résultats nous ont alors permis de concevoir un prototype final que nous avons alors testé dans les conditions nominales de la pile à combustible PEM. Sur l'essai d'une durée de 6 heures, le PSRS a permis de maintenir les performances de la pile et surtout a permis une amélioration du rendement global du système pile à combustible de 2.5%. Nous avons également envisagé d'autres systèmes basés également sur la consommation d'hydrogène comme force motrice.

Enfin dans le sixième chapitre nous avons présenté un système de recirculation utilisant une pompe électrochimique d'hydrogène. Cette pompe exclusive d'hydrogène apporte un avantage par rapport à une pompe mécanique à savoir le fait qu'elle permet une filtration active des gaz anodiques. Le fonctionnement de cette pompe a dans un premier temps été décrit et les conditions nécessaires à son bon fonctionnement ont été étudiées expérimentalement. Cela a permis de mettre en avant un besoin important d'humidification de la membrane de la pompe afin de permettre un pompage efficace. Par la suite, la capacité de la pompe à filtrer des gaz a été étudiée expérimentalement. On a obtenu de très bons résultats avec une filtration totale des gaz autres que l'hydrogène. Dans un second temps, cette pompe a été utilisée dans une boucle de recirculation d'hydrogène et a donné de bons résultats. Une étude théorique pour évaluer sa capacité à recirculer de l'hydrogène pollué a été entreprise et a donné des résultats satisfaisants. Cette étude montre par exemple qu'il est possible de faire fonctionner une pile PEM avec de l'hydrogène pollué et d'en améliorer les performances grâce à une recirculation avec une pompe électrochimique. Enfin, il a été discuté de la possibilité d'utiliser cette pompe en sortie d'un reformeur dans le but d'obtenir de l'hydrogène de grande pureté en simplifiant l'ensemble du process de reformage.

Les travaux présentés dans cette thèse permettent d'être optimiste puisqu'ils ont permis la conception de deux systèmes de recirculation d'hydrogène qui dans, chacun des deux cas, fonctionne. Le premier maintient les performances du système tout en augmentant le rendement de celui-ci. Le second permet lui d'envisager des systèmes pile à combustible fonctionnant avec de l'hydrogène non-pur en faisant appel à des boucles de recirculation aptes à purifier l'hydrogène. Cette solution doit permettre de résoudre des problématiques spécifiques telles que l'alimentation en hydrogène à partir de gaz issu du reformage de combustibles en réduisant les coûts de ce type de solution.

Enfin, de nombreuses perspectives sont ouvertes et doivent être explorées. Le PSRS peut être modifié afin de fonctionner en dépression par rapport à l'extérieur et peut potentiellement être utilisé dans le cadre de la gestion de l'humidification de la membrane. Cette possibilité peut amener à une simplification des systèmes pile à combustible en simplifiant le système de gestion des gaz cathodiques.

La pompe électrochimique n'a été étudiée que dans le cadre d'application liée à la recirculation des gaz anodiques de la pile à combustible PEM mais son aptitude au pompage peut être considérée pour des applications de compression.

Etude de dispositifs de recirculation d'hydrogène à pompage électrochimique pour systèmes pile à combustible PEM

RESUME : Les piles à combustible PEM sont des systèmes complexes faisant intervenir de nombreux auxiliaires. Ces auxiliaires ont un impact sur le rendement global du système. Une des possibilités pour améliorer le rendement global du système est d'améliorer le rendement de ces auxiliaires et notamment celui du système de recirculation d'hydrogène.

Le système de recirculation d'hydrogène permet à la fois l'apport de l'hydrogène à l'anode mais il permet également de gérer l'eau présente. Deux solutions sont proposées pour modifier le système de recirculation.

La première solution utilise la consommation d'hydrogène à l'anode comme une pompe à vide permettant alors grâce à l'ouverture et à la fermeture cyclique d'une électrovanne, la mise en mouvement du gaz dans la boucle de recirculation. La deuxième solution consiste à utiliser un stack de pile à combustible comme une pompe à hydrogène qui s'intègre alors dans une boucle de recirculation classique.

Ces deux solutions ont été étudiées analytiquement, numériquement (MATLAB®, SIMULINK®) et expérimentalement.

La première solution a montré sa capacité à se substituer à un système de recirculation à pompe classique en ayant des performances de recirculation et une compacité équivalente mais surtout en améliorant le rendement global du système pile de 2.5% à sa puissance nominale.

La seconde solution a montré une bonne capacité à gérer la recirculation d'hydrogène et sa spécificité de pompage de l'hydrogène seul ouvre la possibilité à de nombreux autres systèmes.

Mots clés : Pile à combustible PEM, Recirculation d'hydrogène, Pompage électrochimique, Filtration électrochimique.

Study of Electrochemical Hydrogen Recirculation Devices Suited to PEM Fuel Cell Systems

ABSTRACT : PEM fuel cells are complex systems involving many auxiliaries. These auxiliaries have an impact on the overall system performance. One possibility to improve the overall performance of the system is to improve the performance of these auxiliaries and in particular the system of hydrogen recirculation.

The hydrogen recirculation system allows both the supply of hydrogen to the anode but also the management of the water present within the system. Two solutions are proposed to modify the recirculation system.

The first solution uses the hydrogen consumption at the anode as a vacuum pumping mechanism as the motive power of the recirculation loop. The second solution uses a fuel cell stack as a hydrogen pump which is then integrated into a conventional recirculation loop.

Both solutions have been studied analytically, numerically (MATLAB ©, SIMULINK) and experimentally.

The first solution has demonstrated its ability to replace a conventional recirculation pump having equivalent recirculation performances and an equivalent compactness. It permits to improve the overall performance of the fuel cell by 2.5% at nominal power.

The second solution has shown a good ability to manage the hydrogen recirculation. Its specificity to solely pump hydrogen opens up the possibility of many other systems. Anodic gases purification appears to be highly promising.

Keywords : PEM Fuel Cell, Hydrogen recirculation, Electrochemical pumping, Electrochemical filtration