

Modélisation des phénomènes de transferts couplés dans le cœur des piles de type PEM.

Amangoua Jean-Jacques KADJO*, Jean-Philippe GARNIER, Serguei MARTEMIANOV, Jean-Pierre MAYE.

Laboratoire d'Etudes Thermiques, UMR 6608

Bâtiment de mécanique, 40 Avenue du Recteur Pineau - 86022 Poitiers Cedex

*(auteur correspondant : amangoua.kadjo@free.fr)

Résumé -Une modélisation des phénomènes de transferts couplés dans le cœur des piles de type PEM (Proton Exchange Membrane) a été développée à partir notamment des équations de *Stefan-Maxwell*, de *Butler-Volmer* et de la *diffusion de l'eau*. Cette modélisation permet d'interpréter les résultats d'expérimentation de ce type de pile obtenus au LET et d'orienter les recherches d'optimisation de leurs performances électriques. En effet, elle facilite la compréhension fine des phénomènes de transferts, la recherche des paramètres de sensibilité prépondérants, la prévision et l'amélioration des performances électriques, ainsi que l'identification de certains paramètres mal connus à partir des tests en pile (charge en platine, conductivité ionique de la membrane,...).

Nomenclature

D_i^k	Coefficient de diffusion de Knudsen, $m^2 s^{-1}$	$i_{cell} = i$	Densité de courant, $A m^{-2}$
D_{ij}	Coefficient de diffusion de Stefan-Maxwell, $m^2 s^{-1}$	η	Surtension, polarisation, V
F	Constante de Faraday = 96485, $C mol^{-1}$	J_i	Flux molaire, $mol m^{-2} s^{-1}$
M_i	Masse molaire de l'espèce i , $kg mol^{-1}$	y_i	Fraction molaire de l'espèce i
R	Constante des gaz parfaits = 8,314, $J mol^{-1} K^{-1}$	T	Température, K
i_0	Densité de courant d'échange, $A m^{-2}$	p	Pression, Pa
ρ_{dry}	Densité de la membrane sèche, $kg m^{-3}$	<i>Indices des exposants</i>	
ε	Fraction volumique des pores,	a	Anode
f_v	Facteur de rugosité,	c	Cathode
$E_{A,\kappa}$	Energie d'activation, $J mol^{-1}$	hum	Humidification
n_{drag}	Coefficient d'électro-osmose	$cell$	Cellule
α	Coefficient de transfert de charge	eff	Effectif
a_w	Activité de l'eau,	ads	Adsorbé
Km	Conductivité protonique, S/m	d	Couche de diffusion
λ	Teneur en eau,	$réact$	Couche de réaction
x	Axe perpendiculaire à la membrane,	ref	Référence

1. Introduction

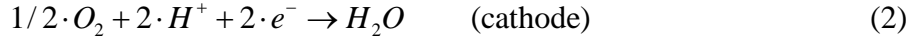
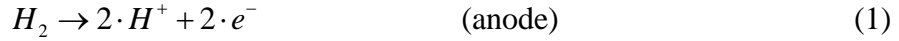
Les Piles A Combustibles (PAC) de type PEM font actuellement l'objet de nombreuses études de R&D pour des applications énergétiques variées (transports, cogénération, portables). Une part importante de ces études est consacrée à la modélisation des phénomènes de transferts physico-chimiques intervenant dans les cœurs de PAC afin d'améliorer la conception et les performances électriques de ces dernières.

Le modèle « 1D » retenu ici a été développé à partir des modèles à base de flux de matière issus des travaux de Bernardi et Verbrugge ([1; 2]), Fuller et Newman [3], Okada et al.[4], Springer et al [5]. En France, les thèses de Ramousse [6] et de Gerbaux [7] ont également développé une telle approche de simulation. Cependant, ces différents auteurs n'ont pu valider expérimentalement leurs simulations.

2. Modèle théorique

2.1. Description géométrique

Suivant les indications de la Figure 1, les modèles de mono-cellules de PAC PEM sont typiquement composés de neuf composants : deux plaques bipolaires, deux couches de diffusion de gaz, deux couches de réactions, une membrane polymère. Les réactions chimiques se produisant dans ce type de pile sont :



2.2. Transfert de masse dans les couches de diffusion et de réaction

Pour décrire la diffusion des gaz dans les couches de diffusion, la majorité des auteurs ([5; 8-10]) utilise le modèle de *Stefan-Maxwell* qui est une généralisation de la loi de diffusion de Fick pour deux constituants ou plus ([11]). Ce modèle permet d'exprimer les variations des fractions molaires des constituants gazeux en fonction de leurs densités de flux molaires J_i ($i=H_2, H_2O, O_2, N_2$). Ainsi, la relation de *Stefan-Maxwell* pour un transfert monodimensionnel est :

$$\frac{dy_i}{dx} = R \cdot T \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{p \cdot D_{i,j}^{eff}} (y_i J_j - y_j J_i) \quad (3)$$

Dans les couches de réaction, un terme de diffusion de *Knudsen* est rajouté à l'équation (3) pour prendre en compte les interactions entre les réactifs et les pores du matériau ([12; 13]) :

$$\frac{dy_i}{dx} = R \cdot T \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{p \cdot D_{i,j}^{eff}} (y_i J_j - y_j J_i) + \frac{R \cdot T \cdot J_i}{p \cdot D_i^k} \quad (4)$$

2.3. Transfert de masse dans la membrane

Le transport de l'eau à travers la membrane a été étudié en détail par [5]. Où, le flux d'eau à travers la membrane ($J_{H_2O}^m$) est exprimé par la relation suivante :

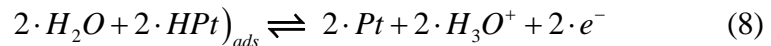
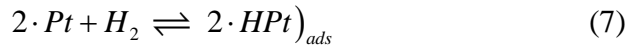
$$J_{H_2O}^m = n_{drag} \frac{i}{F} - D_{w,m} \frac{\rho_{dry}}{M_m} \cdot \frac{d\lambda}{dx} \quad (5)$$

$$\lambda = 0,043 + 17,81 \cdot a_w + 39,85 \cdot a_w^2 + 36 \cdot a_w^3 \quad (0 < a_w \leq 1) \quad (6)$$

$$\lambda = 14 + 1,4 \cdot (a_w - 1) \quad (1 < a_w \leq 3)$$

2.4. Réactions aux électrodes

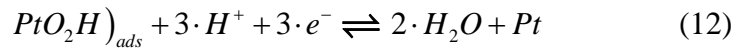
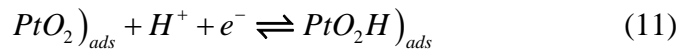
A l'anode, plusieurs réactions consécutives ont lieu, dont (7) est l'étape qui limite la vitesse de la réaction [14] :



Le processus d'adsorption (ads) du platine (Pt) ne peut pas simplement être décrit par l'équation de *Butler-Volmer*. Le mécanisme rencontré est connu sous le nom de mécanisme de *Volmer-Tafel* et tient compte du taux de couverture des zones d'adsorption disponibles [15]. Puisque la surtension (chute de potentiel) anodique est faible par rapport à celle de la cathode, on se limite ici à la formule $\eta_a = f(i)$ donnée par [15]. Cette formule peut être exprimée sous la forme :

$$\eta_a(i) = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left[\frac{p_{H_2}^{ref}}{p_{H_2}} \left(\frac{i}{f_v \cdot i_0^{ref}} + 1 \right) \right] \quad (9)$$

A la cathode, les mécanismes ne sont pas complètement décrits à l'heure actuelle. Ceci est dû au fait que des étapes intermédiaires se déroulent simultanément et ne peuvent pas être observées facilement. [16] propose un schéma réactionnel, avec (10) comme étape limitante.



L'équation de Tafel (13) reliant le courant à la surtension est donnée dans [15] mais inclut ici une dépendance de i_0 avec la température et la surtension de concentration par le terme $p_{O_2} / p_{O_2}^{ref}$:

$$\eta_c = -\frac{R \cdot T}{\alpha_c \cdot F} \ln \left(\frac{1}{f_v} \frac{p_{O_2}^{ref}}{p_{O_2}} \frac{i}{i_0(T)} \right) \quad [V] \quad (13)$$

2.5. Récapitulatif du modèle

Les équations de transport dans les couches de diffusion de gaz et de diffusion de l'eau dans la membrane sont couplées. En effet, pour résoudre les équations de *Stefan-Maxwell*, il est nécessaire de connaître le flux d'eau dans la membrane et, inversement, les concentrations d'eau aux interfaces membrane-électrode doivent être connues pour évaluer la diffusion d'eau dans celle-ci. La détermination des pressions partielles des réactifs et produits de réaction, du flux d'eau dans la membrane, permet de calculer les différentes surtensions aux électrodes (équations de *Volmer-Tafel*) et dans la membrane (loi d'Ohm). Le schéma synoptique présenté sur la Figure 2 résume le modèle développé ici :

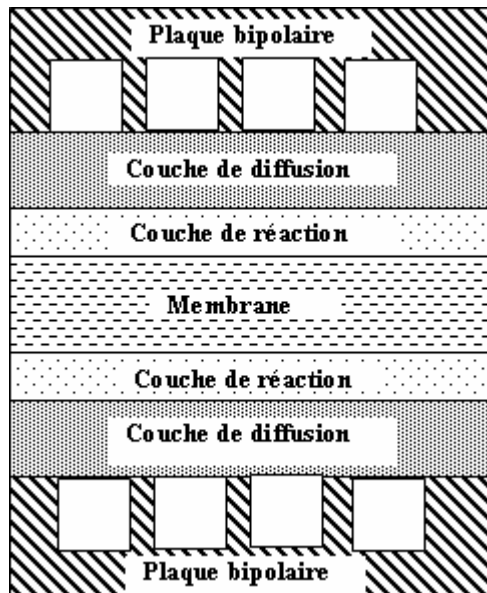


Figure 1 : Schéma descriptif d'un modèle de mono-cellule PEMFC

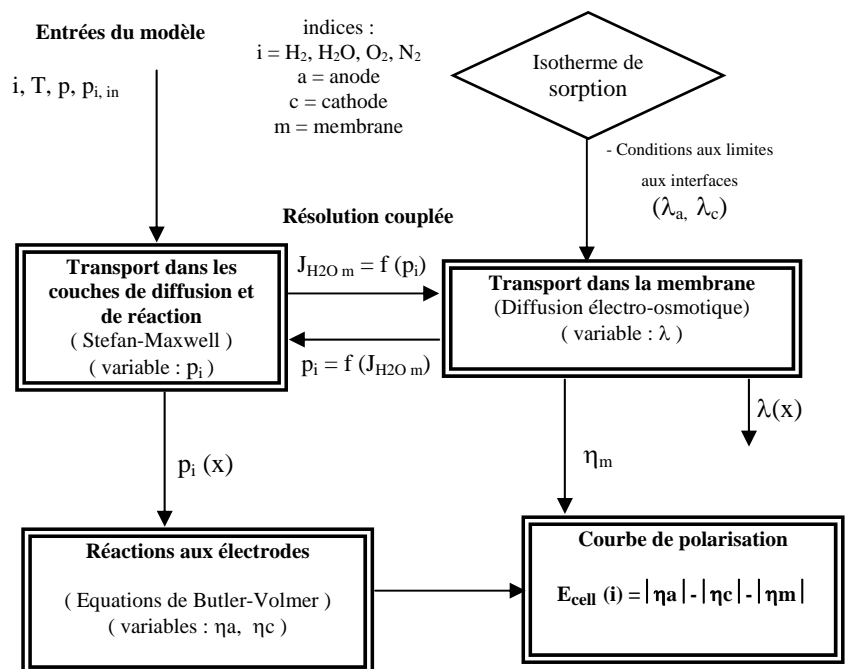


Figure 2 : Schéma synoptique du modèle.

3. Résultats et discussion

3.1. Conductivité protonique de membrane

L'influence de la conductivité protonique (K_m) sur les courbes de polarisation des PEMFC est présentée sur la Figure 3. On peut y voir l'amélioration des performances avec l'augmentation de la conductivité protonique de la membrane. En outre, pour les valeurs de K_m comprises entre 4 et 12.5, l'amélioration est plus notable. Lorsqu'une conductivité variable dans

la membrane est utilisée (équation (14)), la courbe de polarisation correspondante croise les courbes relatives aux conductivités constantes, dont les valeurs sont comprises entre 12,5 et 16,5.

$$Km(\lambda, T) = \kappa(\lambda, T^{ref}) \exp\left(-E_{A,\kappa} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{ref}}\right]\right) \quad (14)$$

La conductivité protonique des membranes augmente avec celle de la teneur en eau [17]. Cette augmentation avec la teneur en eau explique l'intersection de ces courbes.

3.2. Résistance de membrane

La Figure 4 montre, pour trois épaisseurs de membrane (50, 80 et 120 μm), les courbes courant-tension et de résistances de cellules en fonction de la densité de courant. On observe que les performances augmentent avec la diminution de l'épaisseur de la membrane électrolyte. Cette amélioration des performances électriques est essentiellement due à la diminution de la résistance protonique avec celle de l'épaisseur de la membrane. Ces phénomènes sont principalement dus à la répartition de l'eau dans le cœur de pile. En outre, sur cette figure, on peut voir que l'épaisseur de l'électrolyte n'a pratiquement pas d'influence notable sur la polarisation d'activation.

3.3. Ajustement des paramètres du modèle.

La Figure 5 présente deux courbes de polarisation de PEMFC obtenues par simulation (Mod.) et par expérimentation (Exp.). La courbe (Mod.) a été obtenue à partir notamment des valeurs des paramètres présentées dans le Tableau 1.

α_a	α_c	$f_v * i_{0a, ref}$	$f_v * i_{0c, ref}$	ϵ_d	ϵ_{react}	$D_{H_2, ref}^k$	$D_{O_2, ref}^k$	κ
0,5	0,5	6×10^4	90	0,4	0,07	6×10^5	$2,5 \times 10^{-5}$	5,5

Tableau 1 : Valeurs des paramètres utilisées pour la simulation.

Quand à la courbe (Exp.), elle a été obtenue avec un (AME) réalisé au laboratoire. Les conditions opératoires étaient les suivantes : combustible/comburant = H_2/O_2 ; $T_{huma}/T_{cell}/T_{humc} = 75^\circ\text{C}/75^\circ\text{C}/75^\circ\text{C}$; $p_a/p_c = 1,2 \text{ bar}/1,6 \text{ bar}$ (pressions relatives).

3.4. Influence de la température de cellule.

La Figure 6 présente une série de courbes de polarisation pour trois températures de cellules (80°C, 70°C et 55°C). On peut voir sur cette figure que les résultats du modèle ont des tendances semblables à ceux de l'expérimentation. De plus, les courbes obtenues par simulation se superposent bien à celles qui sont obtenues par expérimentation. Ces résultats confirment ceux des travaux de [18].

3.5. Influence des températures d'humidification anodique et cathodique

La Figure 7 présente une série de courbes de polarisation pour deux températures d'humidification cathodique (80°C et 40°C). Elles montrent, contrairement à la Figure 8, que les performances des PEMFC décroissent avec l'augmentation de la température d'humidification cathodique. De plus, les résultats du modèle se superposent bien à ceux de l'expérimentation.

La Figure 8 présente une série de courbes de polarisation pour trois températures d'humidification anodique (80°C, 70°C et 60°C). Elles montrent que les performances des PEMFC croissent avec l'augmentation de la température d'humidificateur anodique. En outre, les résultats du modèle se superposent bien à ceux de l'expérimentation.

4. Conclusion

Le modèle 1D de comportement d'un cœur de pile de type PEM développé à partir notamment des équations couplées de Stefan-Maxwell, de Butler-Volmer et de la diffusion de l'eau dans la membrane a été exploité numériquement à l'aide du logiciel Comsol MultiphysicsTM 3.2.

Les premières études de sensibilité réalisées en fonction de plusieurs paramètres liés à la membrane (épaisseur, conductivité protonique) à la cellule (température) et aux gaz d'alimentation (pression, température, humidité) ont conduit à des résultats conformes à ceux obtenus (en simulation) par [19] ainsi qu'à ceux obtenus expérimentalement dans notre laboratoire.

Une exploitation plus systématique du modèle en vue d'optimisations énergétiques est actuellement en cours ainsi que le développement d'une modélisation 3D permettant de simuler les conséquences (notamment thermo-mécaniques) d'hétérogénéités thermiques locales.

Références

- [1] S. M. Bernadi, M. W. Verbrugge. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. *AICHE Journal*, 37 (1991) 1151-1163.
- [2] S. M. Bernadi, M. W. Verbrugge. A mathematical model of the solid polymer electrolyte fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (1992) 2477-2491.
- [3] T. F. Fuller, J. Newman. Water and thermal management in solid-polymer electrolyte fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(5) (1993) 1218-1225.
- [4] T. Okada. Modeling polymer electrolyte membrane fuel cell performances. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(8) (1993) 2178-82.
- [5] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(8) (1991) 2334-2342.
- [6] J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet. Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell. *Journal of Power Sources*, 145 (2005) 416-427.
- [7] L. Gerbaux. Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène / air et validation expérimentale. Thèse, *Institut National Polytechnique de Grenoble*, Novembre 1996.
- [8] D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. *AICHE Journal*, 37(8) (1991) 1151-1163.
- [9] T. F. Fuller, J. Newman. Water and heat management in solid polymer fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 140 (1993) 1218-1225.
- [10] N. Djilali, D. Lu. Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells. *International Journal of Thermal Science*, 41 (2002) 29-40.
- [11] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [12] A. A. Kulikovsky, J. Divisek, A. A. Kornyshev. Modeling the Cathode Compartment of Polymer Electrolyte Fuel Cells: Dead and Active Reaction Zones. *The Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 3981-3991.
- [13] D. Bevers, M. Wöhr, K. Yasuda, K. Ogura. Simulation of a polymer electrolyte fuel cell electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27 (1997) 1254-1264.
- [14] M. Boillot. Bilans de matière et étude électrochimique d'une pile à combustible. Diplôme d'Etudes Approfondies, *Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques*, Nancy, septembre 2002.
- [15] M. Wöhr, K. Bolwin, W. Schnurnberger, M. Fischer, W. Neubrand and G. Eigenberger. Dynamic modelling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (1998) 213-218.
- [16] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, C. R. Martin. Pressure dependence of the oxygen reduction at the platinum microelectrode/Nafion interface : Electrode kinetic and mass transport. *The Journal of Electrochemical Society*, 139 (1992) 2856-2862.
- [17] W. Q. Tao, C. H. Min, X. L. Liu, Y. L. He, B. H. Yin, W. Jiang, Parameter sensitivity examination and discussion of PEM fuel cell simulation model validation. Part I. Current status of modelling research and model development, *Journal of Power sources*, 160(2006) 359-373.
- [18] L. Wang, A. Husar, T. Zhou, H. Liu, A parametric study of PEM fuel cell performances, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003) 1263-1272.
- [19] J. M. Corrêa, F. A. Farret, V. A. Popov, M. G. Simoes, Sensitivity analysis of modeling parameters used in simulation of proton exchange membrane fuel cells, *IEEE Trans. Energy Conversion*, 20 (2005) 211-218.

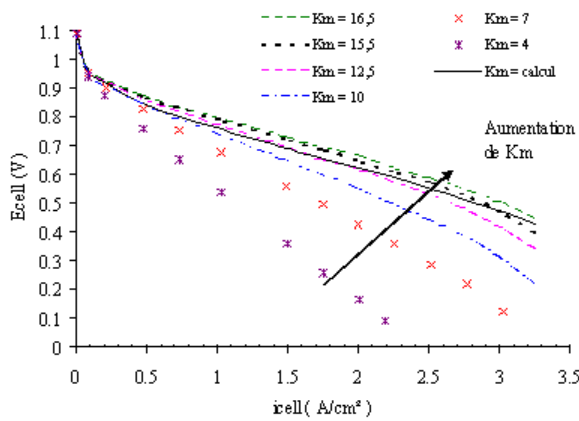


Figure 3 : Influence de la conductivité protonique de membrane (K_m) sur les courbes de polarisation des PEMFC (simulation)

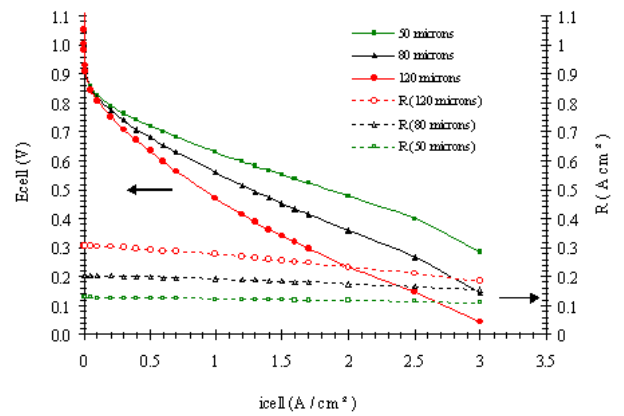


Figure 4 : Influence de l'épaisseur des membranes sur les courbes de polarisation des PEMFC (simulation)

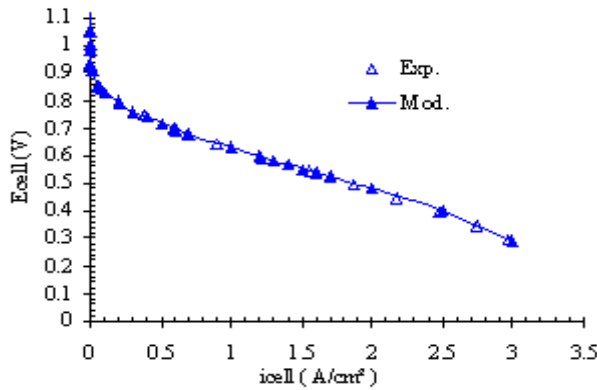


Figure 5 : Courbes de polarisation obtenues par simulation (Mod.) et par expérimentation (Exp.) ($H_2/O_2 - 75^\circ C / 75^\circ C / 75^\circ C - 1,2 \text{ bar} / 1,5 \text{ bar}$)

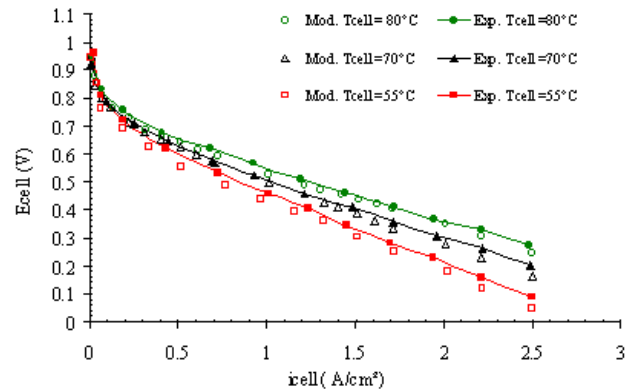


Figure 6 : Influence de la température de cellule obtenue par simulation du modèle et par expérimentation ($H_2/O_2, T_{hum} = T_{cell} - 5^\circ C, 1,2 \text{ bar} / 1,6 \text{ bar}$)

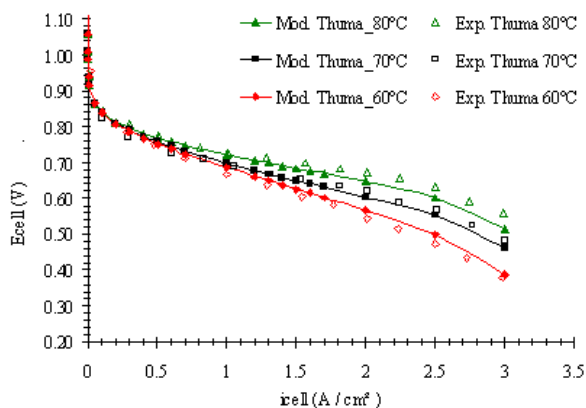


Figure 7 : Influence de la température d'humidification anodique obtenue par simulation du modèle et par expérimentation ($H_2/O_2, T_{humc} = T_{cell} - 5^\circ C = 75^\circ C, 1,2 \text{ bar} / 1,6 \text{ bar}$)

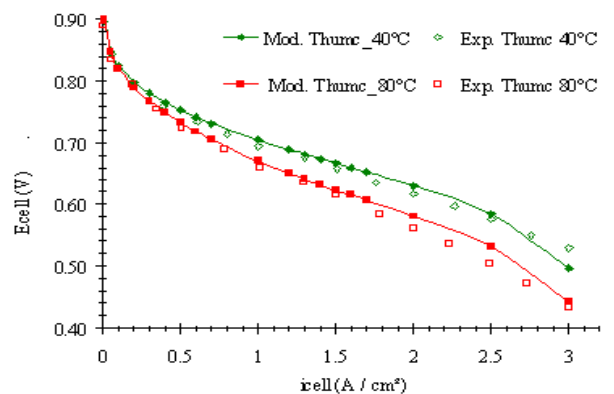


Figure 8 : Influence de la température d'humidification cathodique obtenue par simulation du modèle et par expérimentation ($H_2/O_2, T_{huma} = T_{cell} - 5^\circ C = 75^\circ C, 1,2 \text{ bar} / 1,6 \text{ bar}$)