

Une pile à combustible 1.5 kW au design thermique optimisé

Gaël MARANZANA, Jérôme DILLET, Sophie DIDIERJEAN, Olivier LOTTIN

LEMETA, CNRS, Nancy Université

2, avenue de la forêt de Haye - BP 160 - 54504 Vandoeuvre lès Nancy Cedex

Résumé - le fonctionnement des piles à combustible à membrane est sensible à la température. Dans un premier temps, un modèle simple de cellule permettant d'expliquer l'existence d'un optimum de température, et plus généralement d'un champ de température optimal, est proposé. Dans un second temps, une pile à combustible de puissance nominale 1,5 kW dont le design thermique est optimisé est présentée.

1. Introduction

Le fonctionnement des piles à combustible de type PEM est assez fortement dépendant de la température. Par exemple, une température basse, typiquement inférieure à 50°C est synonyme de bonne humidification du cœur de pile. D'un autre côté, la cinétique de réduction de l'oxygène est accélérée par une température plus élevée. Pour ces raisons, entre autres, on observe expérimentalement qu'il existe une température optimale maximisant les performances de la pile. Cet optimum de température est fonction des conditions de fonctionnement comme l'humidification des gaz réactifs, la pression, les stœchiométries, le courant, les propriétés de transport des éléments constituant le cœur de pile, etc...

On parle généralement de "la" température de la pile parcequ'étant très compacte, constituée de matériaux bon conducteurs de la chaleur et siège de transferts du type évapo-condensation, la température d'une pile classique est relativement uniforme. Mais n'existe-t-il pas un champ de température qui maximiserait les performances ? Peut-on améliorer les performances d'une pile à combustible en favorisant un gradient de température dans un sens particulier ?

Le fonctionnement d'une pile à combustible n'est pas homogène entre l'entrée et la sortie des gaz. Par exemple côté air, la concentration en oxygène diminue et la concentration en vapeur d'eau augmente. A partir d'un certain point, de l'eau liquide apparaît et perturbe la diffusion de l'oxygène jusqu'aux sites catalytiques. D'une façon générale, l'entrée du canal d'air est trop sèche, ce qui se traduit par une baisse de la conduction protonique de l'électrolyte, et la sortie trop humide, ce qui se traduit par un noyage des sites catalytiques. La pression de vapeur saturante étant croissante en fonction de la température, ceci revient à dire que l'entrée est trop chaude et la sortie trop froide. Un gradient de température entre l'entrée et la sortie d'une pile à combustible pourrait donc augmenter ses performances.

Cet article vise à analyser les différents effets de la température sur le fonctionnement d'une pile à combustible et à présenter les performances d'un prototype dont le design thermique est optimisé.

2. Modélisation de l'effet de la température

Le but de ce paragraphe est de construire un modèle de pile aussi simple que possible pour évaluer l'effet de la température sur la tension de cellule. Dans ce modèle, la température de la pile est supposée uniforme. La tension de cellule est donnée par la tension réversible à laquelle on soustrait les surtensions dues à l'effet Joule dans la membrane et à la cinétique de réduction de l'oxygène à la cathode :

$$E(T) = E_{rev}(T) - \eta_{Joule}(T) - \eta_a(T)$$

On néglige ici la surtension due à la diffusion des gaz réactifs. C'est une hypothèse importante qui va avoir tendance à déplacer l'optimum de température vers les basses températures.

* $E_{rev}(T)$ est la tension thermodynamique réversible de Nernst :

$$E_{rev}(T) = \frac{-\Delta G_{H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O}}{2F} = 1,229 - 0,00085(T - 298) + \left(\frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_0^{3/2}} \right) \right) \quad (2)$$

Le terme dépendant de la pression des gaz réactifs sera négligé dans la suite. Du fait de l'augmentation de la variation de l'entropie de réaction avec la température, la tension réversible diminue lorsque la température augmente.

* $\eta_{Joule}(T)$ est la chute de tension due à la résistance de l'électrolyte : $\eta_{Joule}(T) = R_j^\lambda(T) I$ où I est le courant et la résistance R_j^λ est calculée en fonction de la teneur en eau de la membrane λ et de la température. Si on considère que la teneur en eau et la température de la membrane sont uniformes dans l'épaisseur L_m , selon Springer [1]:

$$R_j^\lambda(T) = L_m \left[(5.139\lambda - 3.26) 10^{-1} \exp \left(1263 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right) \right]^{-1} \quad (3)$$

A teneur en eau donnée, la résistance de l'électrolyte diminue donc avec la température.

* $\eta_{activation}(T)$ est la surtension due à la cinétique de réduction de l'oxygène.

Une expression simple de cette surtension est donnée par la loi de Tafel :

$$\eta_a(T) = b_{T_{ref}} \frac{T}{T_{ref}} \ln \frac{I}{\gamma I^0(T)} \quad (4)$$

$b_{T_{ref}}$ est la pente de Tafel à la température de référence et $I^0(T)$ est le courant d'échange.

Selon Parthasarathy [2] la dépendance du courant d'échange à la température est la suivante :

$$I^0(T) = I_{ref}^0 \exp \left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \quad (5)$$

où E_a est une énergie d'activation.

La surtension d'activation diminue bien sur avec la température.

Humidité moyenne de la cathode

Le calcul de la variation de la tension de cellule en fonction de la température nécessite le calcul de la teneur en eau de la membrane λ , qui intervient dans la résistance de l'électrolyte. Comme le montre la *figure 1*, cette teneur en eau varie entre l'entrée de l'air et la sortie.

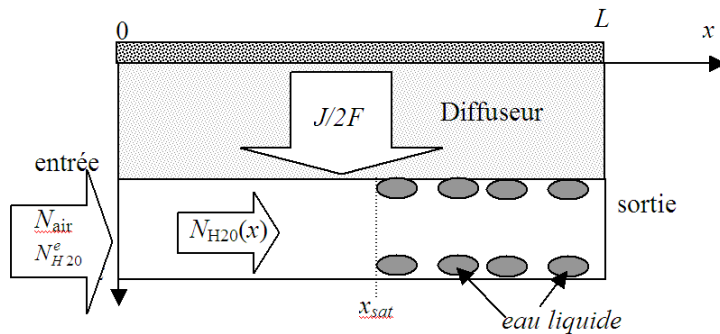


figure 1 : écoulement dans un canal d'alimentation en air : l'air s'enrichit en vapeur d'eau jusqu'à saturation, puis l'eau est produite sous forme liquide.

Pour calculer la teneur en eau moyenne sans trop de complications, nous devons faire quelques hypothèses :

H1 : la densité de courant J est uniforme entre l'entrée et la sortie. Le débit d'eau créé par la réaction est donc égal à $J/2F$ mol.m⁻².s⁻¹. F est la constante de Faraday (charge d'une mole d'e).

H2 : le flux d'eau traversant la membrane est négligeable (cas se rapprochant d'un régime bouché côté hydrogène). On majorera donc l'humidité côté cathode.

H3 : la stœchiométrie en air est assez élevée pour que le débit d'air puisse être considéré comme constant entre l'entrée et la sortie : on néglige la diminution du débit du à la consommation de l'oxygène.

Le débit d'eau en entrée N_{H20}^e (en mol/s) est connu et correspond à l'humidification préalable de l'air. A partir de l'entrée, l'air se charge petit à petit en eau et sature à la position x_{sat} . Le titre de saturation est donné par la pression de vapeur saturante qui ne dépend que de la température. A pression atmosphérique [1] :

$$y_{sat}(T) = e^{13.669 - 5096.23/T} \quad (6)$$

On peut donc calculer x_{sat} en fonction des données du problème :

$$y_{sat} = \frac{N_{H20}^e + x_{sat} J/2F}{N_{H20}^e + x_{sat} J/2F + N_{air}} \quad (7)$$

soit en fonction de la stœchiométrie et de l'humidité en entrée :

$$\frac{x_{sat}}{L} = \left[\frac{y_{sat}}{(1 - y_{sat})} - H \right] S_{air} \quad S_{air} = \frac{N_{air}}{LJ/2F} \quad H = \frac{N_{H20}^e}{N_{air}} \quad (8)$$

Le titre molaire en eau moyen entre l'entrée et la sortie est alors obtenu:

$$\bar{y}_{H20} = \frac{x_{sat}}{L} \left(\frac{H/(H+1) + y_{sat}}{2} \right) + \left(1 - \frac{x_{sat}}{L} \right) y_{sat} \quad (9)$$

où $H/(H+1)$ est le titre molaire d'eau en entrée.

S'il n'y a pas d'eau liquide, le titre moyen est choisi comme la moyenne entrée-sortie :

$$\bar{y}_{H20} = \left[\frac{H/(H+1) + (1 + SH)/(1 + S(1 + H))}{2} \right] \quad (10)$$

La teneur en eau moyenne de la membrane est ensuite obtenu par la courbe de sorption [3]:

$$\lambda = 0.3 + 10.8(\bar{y}_{H20}/y_{sat}) - 16(\bar{y}_{H20}/y_{sat})^2 + 14.1(\bar{y}_{H20}/y_{sat})^3 \quad (11)$$

On obtient ainsi la tension de cellule en fonction de la température comme représenté sur la *figure 2*. Les courbes de tension de cellule montrent bien un optimum de température et plus l'air est humidifié en entrée de pile, plus la température optimale est élevée.

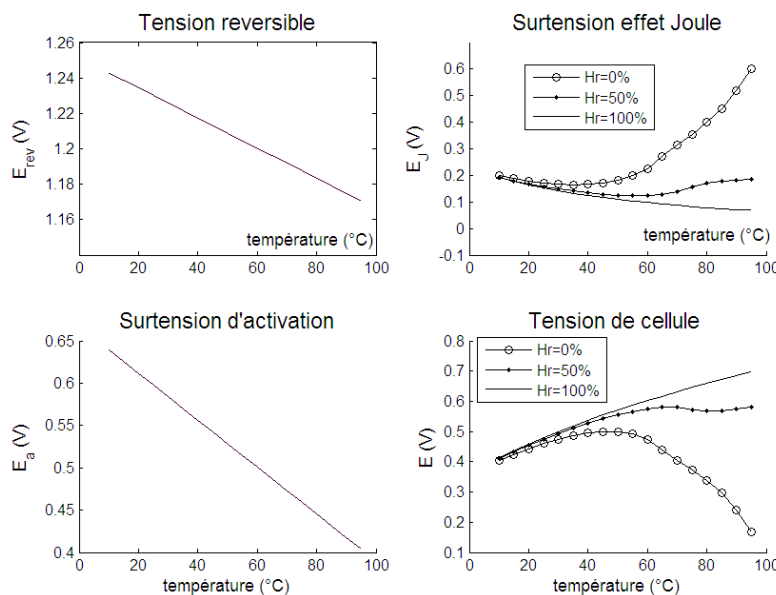


figure 2 : tension de cellule et surtension pour une stœchiométrie en air de 3 et un courant de 0,5A/cm², pour trois humidité d'entrée : gaz sec - Hr=50% à la T° de la pile - Hr=100% à la T° de la pile.

Aux faibles températures, la surtension par effet Joule commence par décroître car la conductivité ionique est une fonction croissante de la température : le terme relatif à la température l'emporte sur le terme relatif à la teneur en eau, puis à partir d'une certaine température, la teneur en eau devient trop faible (cas $H_r < 100\%$), le terme relatif à la teneur en eau l'emporte et la surtension par effet Joule augmente en fonction de la température.

Ce modèle simple permet de comprendre pourquoi il existe une température optimale de fonctionnement : si la température est trop faible, la cinétique de réduction de l'oxygène est trop lente et si la température est trop élevée, l'humidification de la membrane est difficile. D'une façon plus générale, on comprend qu'il existe un champ de température optimal. Si l'humidité est faible localement (en entrée), il faut une température basse, et réciproquement en condition de saturation (en sortie) les performances locales sont meilleures à haute température. Nous avons mis en pratique ce principe en construisant une pile à combustible dont le système de refroidissement permet d'imposer un gradient de température entre l'entrée et la sortie. Elle est présentée dans le paragraphe suivant.

3. Conception du stack

Le stack de 38 cellules représenté sur la *figure 3* est destiné notamment à la propulsion du véhicule "Urban concept" des étudiants de l'ENSEM dont le but est de parcourir le maximum de kilomètres à partir d'une énergie équivalente à 1 litre d'essence (Eco-marathon Shell).

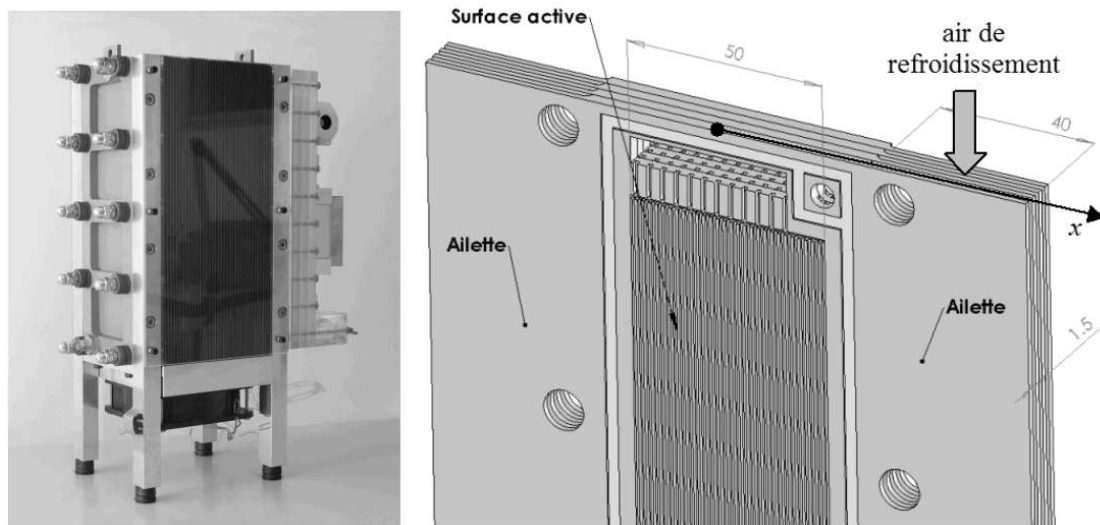
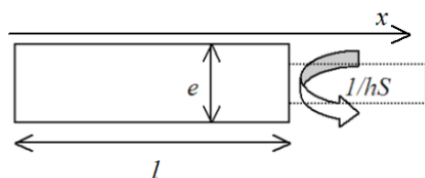


figure 3 : vue d'ensemble du stack et schéma détaillé de 4 plaques bipolaires

La pile est refroidie par air. Comme le montre la *figure 3*, des ailettes latérales situées dans le prolongement des plaques bipolaires permettent d'extraire la chaleur du cœur de pile. Cette technique n'est possible qu'en utilisant un matériau bon conducteur de la chaleur (carbone $\lambda \approx 100 \text{ W/mK}$) et une largeur de surface active assez faible ($2l = 50 \text{ mm}$) de sorte que la température sur une largeur de surface active soit relativement uniforme. Pour le vérifier, on peut calculer le nombre de Biot suivant x égal au rapport de la résistance interne et de la résistance de convection :



$$Bi = \frac{l}{\frac{\lambda e}{1}} = \frac{25 \cdot 10^{-3}}{\frac{100 * 3 \cdot 10^{-3}}{50 * 2 * 40 \cdot 10^{-3}}} = 0.3$$

l est la demi largeur de la plaque (25mm), e est l'épaisseur de la plaque (3mm), h le coefficient d'échange entre l'ailette et l'air (supposé de l'ordre de $50\text{W}/\text{m}^2\text{K}$), et S la surface d'échange de l'ailette de longueur 4cm. Avec un Biot de 0.3, la température n'est pas rigoureusement uniforme dans la largeur mais l'hétérogénéité reste maîtrisée. Cela veut dire que le centre de la surface active sera légèrement plus chaud que le bord. En pratique, on mesure en surface une différence de 2 à 3 °C entre le centre de la plaque et le bout de l'ailette.

Lorsque la pile fournit 1 kW d'électricité, elle fournit également environ 1kW de chaleur ce qui représente 28 W par plaque ou 7W par côté d'ailette. Si on fait l'hypothèse que l'air s'échauffe d'une trentaine de degrés entre l'entrée et la sortie il faut produire une vitesse débitante de 5 m/s pour refroidir la pile. L'écoulement entre les ailettes est laminaire ($Re=300$) et le coefficient d'échange de convection vaut alors $50\text{W}/\text{m}^2\text{K}$.

Dans ces conditions, la méthode des quadripôles thermiques [4] permet de calculer le champ de température dans l'ailette entre l'entrée et la sortie de l'air en prenant en compte la conduction longitudinale dans l'ailette. La température et la densité de flux à l'interface ailette-écoulement sont représentés sur la *figure 4*.

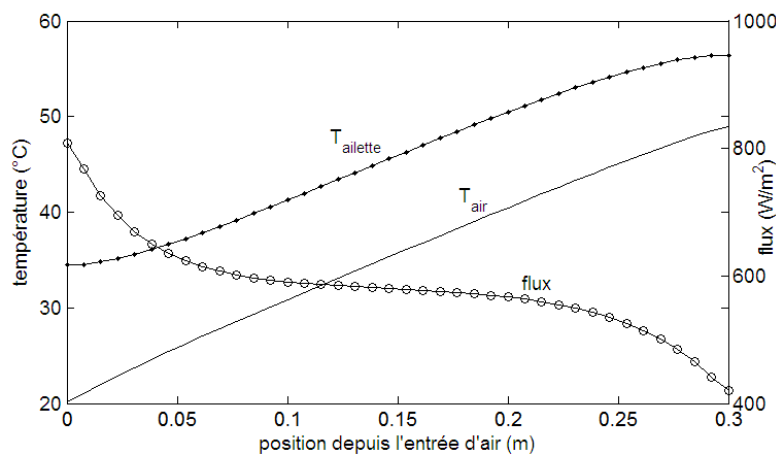


figure 4 : température de l'air de refroidissement et de l'ailette pour une vitesse de l'air de 5m/s - densité de flux échangée.

La densité de flux est bien supérieure à l'entrée de l'air du fait de la conduction longitudinale dans l'ailette. On remarque que le gradient de température dans la pile entre l'entrée et la sortie de l'air est de l'ordre de 20°C. Ce gradient de température est utile pour limiter l'assèchement en entrée de pile et favoriser la cinétique de réaction et limiter le noyage en sortie de pile. En pratique, pour une puissance de 1kW, nous avons mesuré entre les surfaces supérieure et inférieure de la pile une différence de 10°C. Cette différence entre théorie et expérience peut être expliquée par l'effet des plaques de serrage en aluminium qui a été négligé dans le calcul. Ces plaques de serrage conduisent très bien la chaleur entre la sortie et l'entrée de l'air et ont donc pour effet d'uniformiser la température.

4. Performances du stack et du système

Les courbes de performance de la pile sont présentées sur la *figure 5* pour les conditions de fonctionnement indiquées en légende. L'écart de température entre l'entrée et la sortie est de 10°C. On remarque la très faible consommation des auxiliaires (compresseur d'air, ventilateur, électronique...), qui permet de réaliser l'objectif d'un rendement système supérieur à 50% pour une puissance inférieure à 1100 W. Le rendement du système atteint même 60% pour la puissance de 500W. La puissance maximale de la pile n'a pas encore été atteinte car l'expérience nécessite d'utiliser un compresseur d'air plus puissant. L'extrapolation d'expériences réalisées sur un stack de 9 cellules laisse présager une puissance maximale de 2 kW pour une densité de courant légèrement inférieure à $1\text{A}/\text{cm}^2$.

Le gain de performance dû au gradient de température entrée-sortie n'est pas évident à quantifier sur un système de cette puissance. Une possibilité serait d'inverser le sens de l'air de refroidissement. On aurait ainsi une entrée plus chaude que la sortie. Pour préserver la durabilité du stack, l'expérience n'a pas été conduite mais une étude expérimentale rigoureuse de l'effet du gradient de température sera réalisée prochainement sur une monocellule instrumentée.

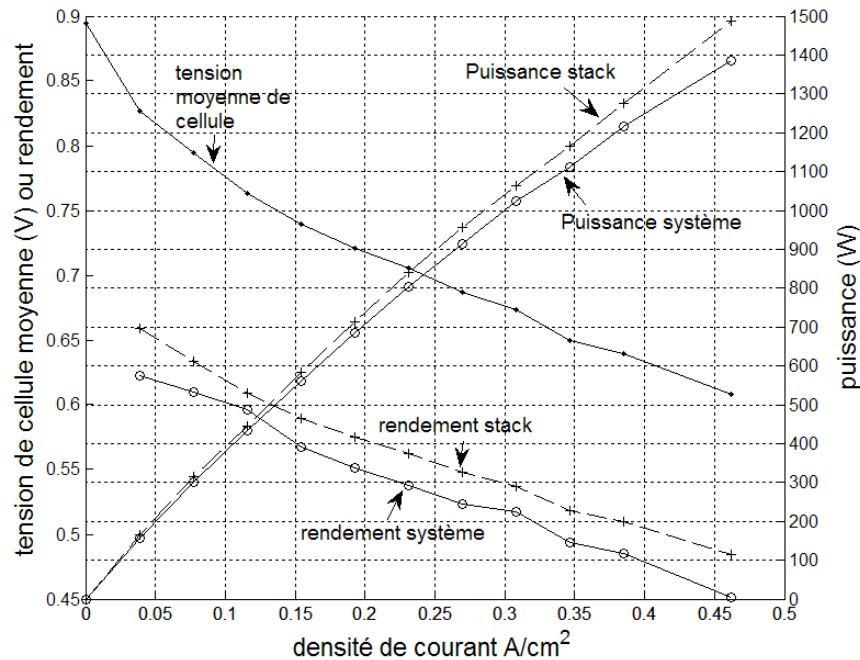


figure 5 : performances du stack et du système. $S_{air}=3$. $S_{H_2}=1$. $T_e=35^\circ C$. $T_s=45^\circ C$.

5. Conclusion

Un modèle simple a été développé pour analyser l'effet de la température sur le fonctionnement d'une pile à combustible de type PEMFC. Il explique pourquoi il existe une température optimale de fonctionnement : à basse température, la cinétique de réduction de l'oxygène est lente et à haute température, l'humidification de la membrane est difficilement assurée. Cette idée est mise en pratique à travers la construction d'un stack pour lequel il existe un gradient de température entre l'entrée (sèche) et la sortie (saturée) de l'air d'alimentation. Le rendement du système complet stack & auxiliaires est supérieur à 50% pour une puissance de 1100W.

6. Références

- [1] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *J. Electrochem. Soc.*, 138(8) :2334-2342, 1991.
- [2] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, and C. R. Martin, Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion interface – a microelectrode investigation, *Journal of the Electrochemical Society*, **139** (9), 1992, pp 2530-2537
- [3] T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, **140** (7), 1993, pp 1981-1985
- [4] G. Maranzana, I. Perry, D. Maillet, Mini and micro-channels: influence of axial conduction in the walls, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 47, Issues 17-18, pp. 3993-4004, August 2004.