

Optimisation de la purge à l'anode sur une pile à combustible à membrane (PEMFC) fonctionnant en mode bouché

S. ABBOU^{1,2*}, J. DILLET^{1,2}, N. CAREME^{1,2}, O. LOTTIN^{1,2}, G. MARANZANA^{1,2},
N. CAQUE³, E. ROSSINOT³

¹ LEMTA, Université de Lorraine, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

² LEMTA, CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

³ AXANE, Sassenage, France

* (auteur correspondant : sofyane.abbou@univ-lorraine.fr)

Résumé - Les réactions électrochimiques dans les piles à membrane polymère (PEMFC) sont à l'origine de la formation d'eau qui, lorsqu'elle est présente en trop grande quantité, peut provoquer une chute des performances. Dans le même temps, évacuer cette eau entraîne des pertes d'hydrogène à l'anode. Cet article présente des résultats expérimentaux obtenus avec une mono-cellule dont la géométrie est proche de celles utilisées dans les piles produites et commercialisées par Axane. Indépendamment de la géométrie de la cellule, la purge du compartiment anodique se caractérise essentiellement par trois paramètres : débit, durée et fréquence. Il convient de trouver les valeurs optimales de ces paramètres permettant de minimiser les pertes d'énergies associées à la baisse de tension de la pile (entre deux purges successives) et aux fuites d'hydrogène (pendant les purges). Les résultats indiquent que pour une mono-cellule, le domaine optimal est assez étendu.

Nomenclature

E_1 Energie perdue via la chute de tension, J
 E_2 Energie perdue via le débit de purge, J
 I Intensité, A
 PCI Pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène, MJ/kg

P_{perdue} Puissance perdue lors de la purge, W
 T Période entre deux purges, s
 Q_V débit d'hydrogène, NL/h (NormoLitre/h)
 $H.R$ Humidité Relative
Symboles grecs
 η_{pile} rendement de la pile

1. Introduction

Cette étude concerne l'optimisation du processus de purge du compartiment anodique des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) fonctionnant en mode bouché (dead-end). Elle a été réalisée dans le cadre du programme H2E piloté par Air Liquide, et en partenariat avec sa filiale Axane.

Une PEMFC réalise l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode. Les protons produits à l'anode traversent la membrane pour rejoindre la cathode tandis que les électrons circulent dans le circuit électrique extérieur pour rejoindre la cathode où leur présence, associée à celle des protons en provenance de l'anode, permet de réduire l'oxygène. Cette demi-réaction produit de l'eau en phases liquide et vapeur [1]. La production d'électricité par la pile s'accompagne d'une production de chaleur.

Les PEMFC peuvent fonctionner selon deux modes : le mode ouvert et le mode bouché, ou dead-end. En mode ouvert, les sorties d'hydrogène à l'anode et d'air à la cathode sont ouvertes de telle sorte que l'hydrogène (à l'anode ; l'oxygène ou l'air à la cathode) sont fournis en quantité plus importante que celle nécessaire à une réaction complète. Cela permet d'évacuer assez facilement l'eau produite par la réaction via les flux de gaz en excès. En contrepartie, il est nécessaire de recycler l'hydrogène qui sort de la pile ou d'accepter une

surconsommation. La solution la plus répandue aujourd'hui consiste à fonctionner en mode dead-end à l'anode : la sortie hydrogène est alors fermée. Dans ces conditions, tout l'hydrogène réagit et la stœchiométrie de la réaction d'oxydation est égale à 1. Cependant, pour éviter une diminution des performances, il faut purger régulièrement l'eau liquide ou vapeur dont la concentration augmente progressivement dans le compartiment anodique [2] : une partie de l'eau produite à la cathode diffuse en effet à travers la membrane. La conséquence la plus directe et la plus visible de l'accumulation d'eau à l'anode est une chute de tension aux bornes de la pile. Notons qu'il existe très probablement d'autres effets –assez mal connus– comme un vieillissement prématuré de l'électrode lié à l'oxydation du support carboné et du catalyseur.

2. Partie expérimentale

2.1. Principe de mesure

Lors des phases de purge, la sortie anodique est ouverte brièvement et un sur-débit d'hydrogène est injecté en entrée. L'hydrogène qui ne réagit pas va, par convection, permettre de transporter l'eau vers la sortie. La purge permet ainsi de retrouver des performances optimales car l'acheminement des réactifs à travers les canaux n'est plus entravé par l'eau liquide [3,4,5]. Cependant, purger fréquemment le compartiment anodique avec de l'hydrogène présente un coût non négligeable. Il convient donc de purger le moins fréquemment possible, tout en s'assurant que cela ne se fasse pas au détriment d'une chute importante de la tension. La figure 1 présente le schéma de principe d'un fonctionnement en mode dead-end.

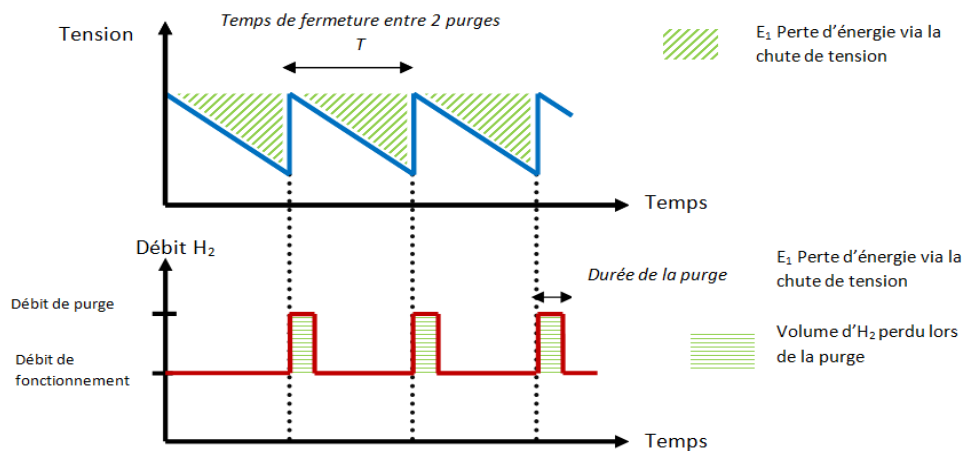


Figure 1. Variations de tension et du débit d' H_2 lors d'un fonctionnement en mode dead-end

A l'aide des mesures de tension, on peut déterminer l'énergie E_1 perdue via la chute de performances. A partir du débit d'hydrogène, de son PCI et du rendement de pile, on peut déterminer l'énergie E_2 contenue dans le volume d'hydrogène perdu. Connaissant T l'intervalle entre deux purges consécutives (le temps de fermeture de la sortie anodique) on peut déduire la puissance moyenne perdue lors d'un cycle complet. Notre objectif est de minimiser la puissance perdue (équation 2) selon plusieurs paramètres caractéristiques des conditions de fonctionnement.

$$P_{perdue} = \frac{E_1 + E_2}{T} \quad (1)$$

$$P_{perdue} = \frac{\int \Delta U(t). I(t). dt + PCI. \eta_{pile} \int Q_V(t). dt}{T} \quad (2)$$

2.2. Dispositif expérimental

Le circuit air n'est pas étudié ici. En mode dead-end, on alimente la pile en hydrogène à une pression toujours supérieure à la pression atmosphérique pour bénéficier de la surpression lors de l'ouverture de la vanne de sortie. La quantité d'hydrogène consommée lors des phases de purge est mesurée à l'aide d'un diaphragme (orifice calibré) situé dans le circuit d'alimentation en hydrogène de la pile. Les différences de pression que l'on mesure aux bornes du diaphragme permettent d'estimer le débit consommé. Une électrovanne est placée à la sortie anodique. Elle est pilotée par un relai électronique, ce qui permet un contrôle précis de son temps de fermeture et de la durée d'ouverture.

La surface active de la cellule est de 90 cm². Nous avons utilisé trois plaques A, B et C de géométrie différente. Dans les trois cas, les canaux ont une profondeur de 0,5 mm. La plaque A comporte deux canaux parallèles en serpentins d'une longueur de 210 cm chacun (14 passes sur la longueur). La plaque B comporte 14 canaux parallèles (5 passes sur la largeur de la plaque) d'une longueur de 30 cm. Enfin la plaque C comporte 30 canaux en parallèle d'une longueur de 14 cm. Pour des raisons de confidentialité, il n'est pas possible de donner plus de détails sur la géométrie des cellules.

En sortie de pile, un déverseur permet d'imposer le débit de purge en hydrogène. Ce déverseur étant sensible à la présence d'eau liquide, un échangeur et un filtre à membrane sont placés en amont afin que l'eau soit évacuée par l'intermédiaire d'un autre circuit. La figure 2 illustre la composition du banc d'essai. Le tableau 1 rappelle les conditions opératoires choisies pour cette étude.

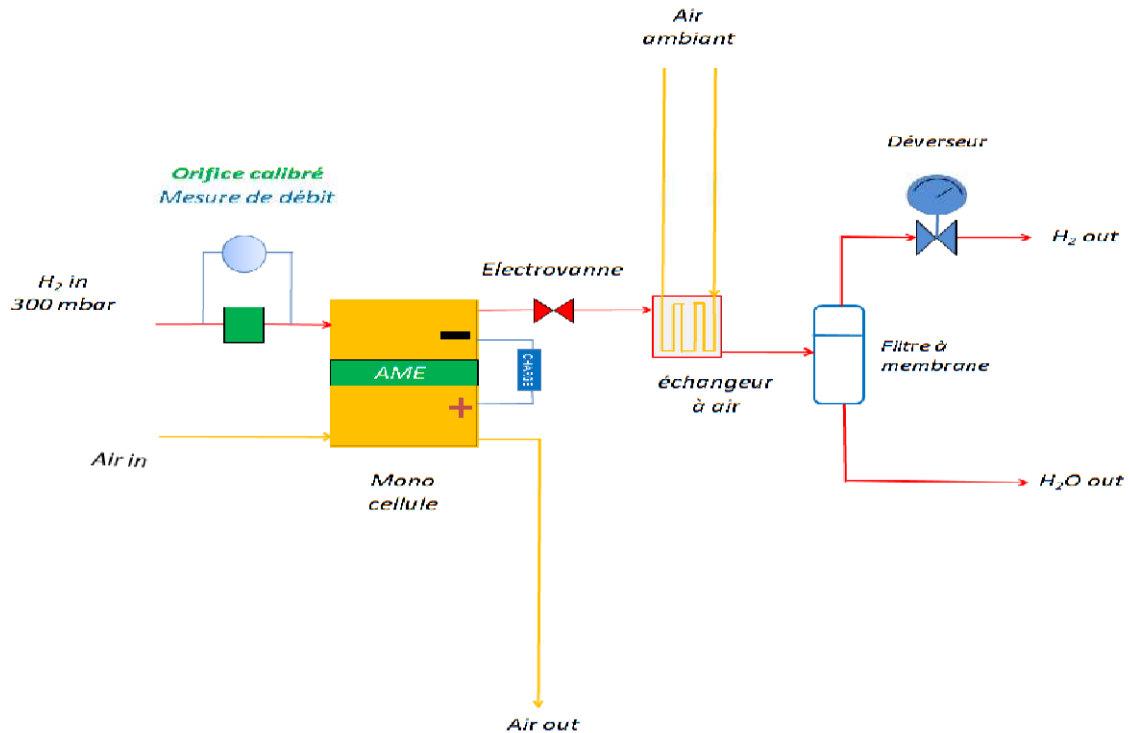


Figure 2. Banc d'essai permettant l'étude des purges anodiques sur une PEMFC en mode dead-end.

Dispositif	Mono cellule A, B et C : 90 cm²
H ₂	Stœchiométrie 1 / H.R 0% / P _{atm} +300 mbar
Air	Stœchiométrie 2,5 / H.R 60 % / P _{atm}
Température cellule (°C)	65
Densité de courant (A/cm ²)	0,22
Débit de fonctionnement H ₂	7,8 NL/h
Débit lors de la purge H ₂	16 NL/h

Tableau 1. Conditions opératoires.

3. Résultats et discussions

3.1. Optimisation du temps de fermeture et de la durée de la purge pour la plaque A

Dans cette partie nous nous intéressons à l'optimisation du temps de fermeture et de la durée de la purge, pour la plaque A et pour un débit donné. Les plages de variation retenues résultent d'une série de tests préliminaires qui nous ont permis d'observer que le temps de fermeture optimal était supérieur à 20 secondes et qu'au-delà de 1000 secondes, les chutes de tension devenaient très importantes. La durée de purge varie entre 0,2 seconde et 2 secondes. Au-delà, la perte en hydrogène devient très importante et en deçà, la durée de la purge est trop faible pour que celle-ci soit efficace. Le débit de purge est fixé à 16 NL/h. Cette valeur est proche de celle choisie par Axane. La figure 3 présente les résultats obtenus.

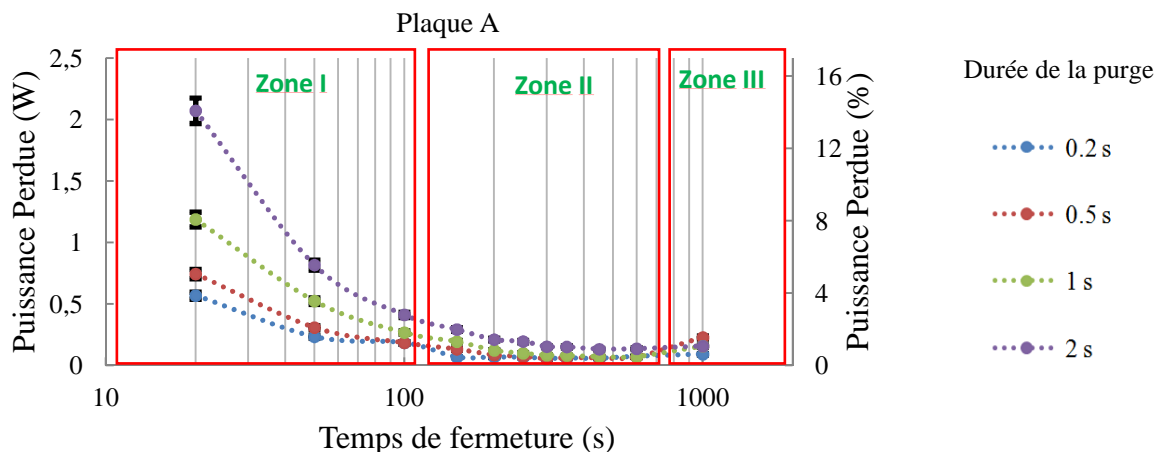


Figure 3. Puissance perdue en fonction du temps de fermeture selon la durée de la purge pour la plaque A (deux canaux parallèles en serpentins d'une longueur de 210 cm chacun).

Les pertes sont exprimées en terme de puissance absolue ainsi qu'en référence à la puissance délivrée par la cellule (environ 12 W). Trois zones semblent se distinguer. La première, pour de faibles temps de fermeture, est celle qui engendre le plus de pertes. La seconde zone, pour des temps de fermeture intermédiaires, correspond à un palier pour lequel les pertes sont minimales. Enfin les pertes redeviennent significatives dans la troisième zone où les temps de fermeture sont plus importants.

3.1.1. Zone I : purges trop fréquentes

Cette zone correspond à des temps de fermeture compris entre 20 et 150 secondes. Il s'agit de la zone I de la figure 3. Dans cette zone, les purges sont réalisées de manière trop fréquente. En effet, l'essentiel des pertes provient des pertes d'hydrogène, libéré en grande quantité. Pour des purges si fréquentes, l'accumulation d'eau n'est pas pénalisante et les chutes de tension entre deux purges ne sont pas sensibles. Par conséquent, la puissance perdue croît avec la durée de la purge à temps de fermeture fixé. La figure 4 présente -pour quatre cycles consécutifs- l'évolution de la tension aux bornes de la pile ainsi que celle du débit d'hydrogène pour un temps de fermeture de 20 secondes et une durée de purge de 1 seconde.

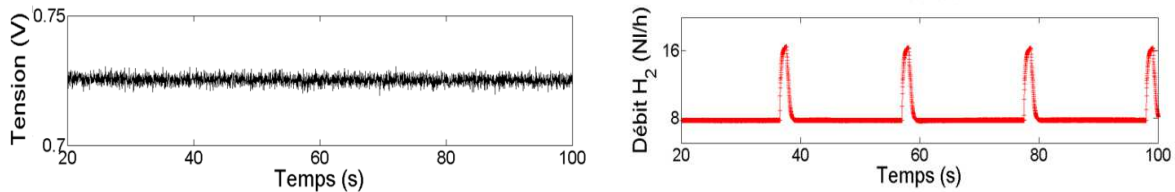


Figure 4. Tension et débit hydrogène pour un temps de fermeture de 20s et une durée de purge de 1s.

L'accumulation d'eau n'étant pas perceptible à ce stade, il convient d'augmenter l'intervalle entre deux purges afin de diminuer la quantité d'hydrogène perdue.

3.1.2. Zone II : zone optimale

Cette zone correspond à des temps de fermeture compris entre 200 et 600 secondes. Il s'agit de la zone II de la figure 3. On constate que dans cette zone les puissances perdues sont minimales et qu'elles ne représentent qu'environ 1 à 3% de la puissance délivrée. La figure 5 présente l'évolution de la tension aux bornes de la pile et du débit d'hydrogène mesurés pour un temps de fermeture de 450 secondes et une durée de purge de 1 seconde. Ces relevés sont donnés pour trois cycles de purge.

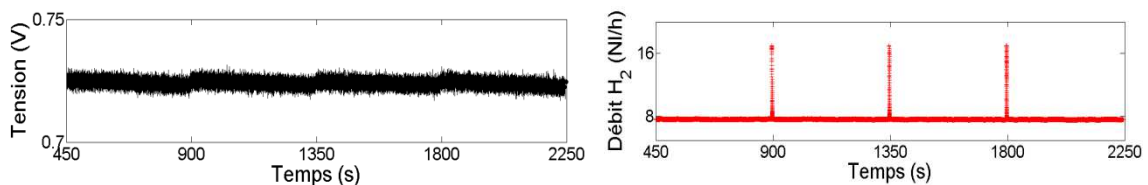


Figure 5. Tension et débit hydrogène pour un temps de fermeture de 450s et une durée de purge de 1s.

Dans cette zone de fonctionnement optimal, on remarque que les chutes de tension commencent à apparaître : la purge permet donc d'améliorer les performances bien que les variations de tension restent relativement faibles : inférieures à 5 mV en moyenne.

Enfin, la zone de fonctionnement optimale est assez étendue et les pertes y dépendent peu du temps de fermeture et de la durée de la purge.

Les valeurs optimales que nous trouvons sont en accord avec celles de la littérature pour des mono-cellules : temps de fermeture compris entre 300 et 600 secondes et durées de purge d'environ une seconde [6].

3.1.3. Zone III : purges insuffisamment fréquentes

Cette zone correspond à des temps de fermeture supérieurs à 600 secondes. Il s'agit de la zone III sur la figure 3. On constate que la puissance perdue augmente avec le temps de fermeture. La figure 6 présente les évolutions de la tension aux bornes de la pile et du débit d'hydrogène aux cours d'une série de 5 cycles consécutifs, pour un temps de fermeture de 1000 secondes et une durée de purge de 1 seconde.

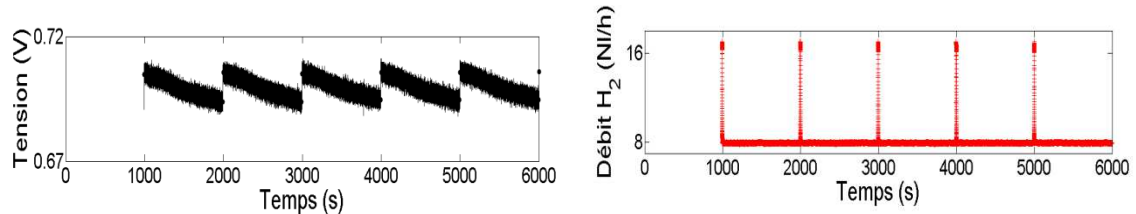


Figure 6. Tension et débit hydrogène pour un temps de fermeture de 1000s et une durée de purge de 1s

L'essentiel des pertes est dû à la chute de la tension, de l'ordre de 10 à 15 mV. Travailler au-delà de cette zone génèrerait une instabilité de la tension qui ne serait pas compatible avec un fonctionnement normal de la pile.

3.2. Influence de la géométrie des canaux des plaques distributrices anodiques sur l'efficacité des purges

Les plaques A, B et C ont été testées et nous nous sommes intéressés à la puissance perdue lors de la purge en fonction du temps de fermeture. La durée de purge a été fixée à 1 seconde, ce qui apparaissait comme l'un des meilleurs compromis. Les résultats sont présentés figure 7.

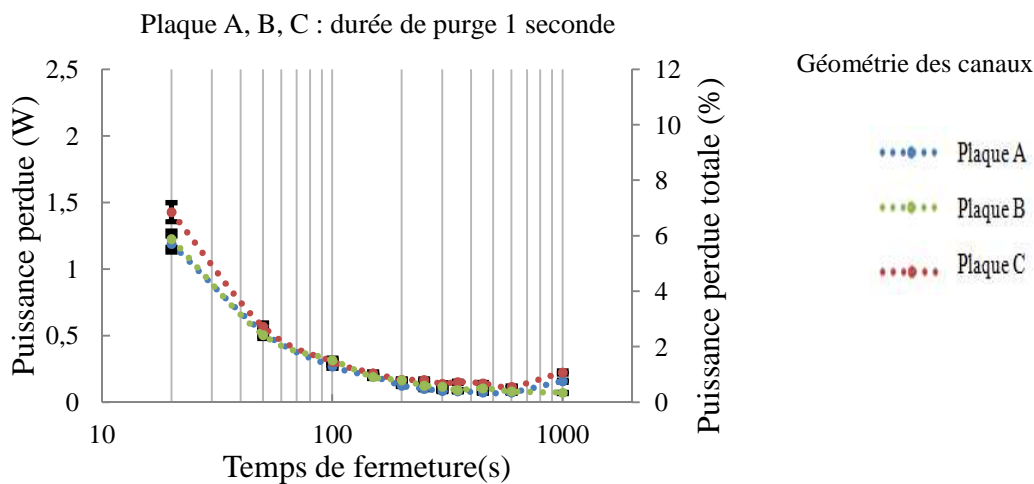


Figure 7. Puissance perdue en fonction du temps de fermeture pour les plaques A, B et C ; durée de la purge fixée à 1s.

On remarque sur la figure 7 que les trois plaques présentent un niveau comparable de pertes lors de la purge. Il faut noter que pour les plaques A et C, les pertes augmentent de nouveau à partir d'un temps de fermeture de 600 secondes. Cette augmentation n'est pas visible pour la plaque B, ce qui permet de retarder davantage les purges.

Il faut souligner que l'effet de la géométrie des plaques sur l'efficacité des purges est relativement faible, bien que les 3 géométries testées soient très différentes. Son impact sur le dimensionnement des plaques peut donc être considéré comme nul ou négligeable.

3.3. Influence du débit d'hydrogène sur l'efficacité des purges

Pour une durée de purge maintenue à une seconde, l'influence du débit sur l'efficacité a été étudié pour la plaque A. Trois valeurs ont été retenues :

- 12 NL/h, cas d'un plus faible débit, figure 8.a,
- 16 NL/h, débit de purge de référence, figure 8.b,
- 25 NL/h, cas d'un débit plus élevé, figure 8.c.

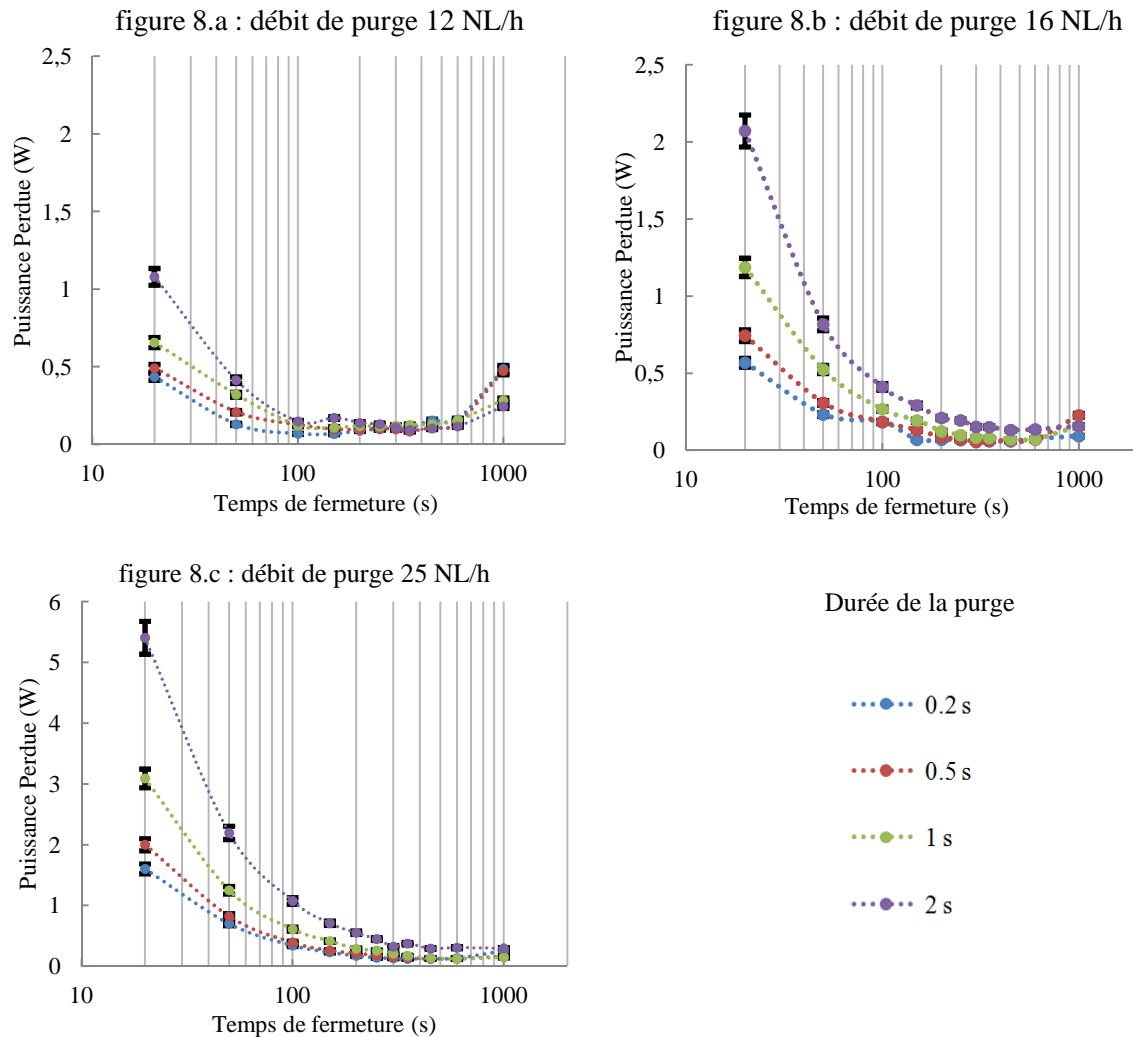


Figure 8. Puissance perdue en fonction du temps de fermeture selon la durée de la purge pour la plaque A pour différents débits de purge. 12 NL/h figure 8.a, 16 NL/h figure 8.b et 25 NL/h figure 8.c.

Ces trois graphiques montrent assez clairement que le débit de purge a une influence importante sur son efficacité. Plus celui-ci est élevé, plus la plage optimale de temps de fermeture est grande. Par ailleurs, lorsque le débit de purge augmente, la valeur minimale des pertes diminue : l'efficacité de la purge est meilleure lorsque le débit de purge est élevé.

Ce résultat permet de mieux comprendre les phénomènes ayant lieu au sein des stacks (assemblage de plusieurs cellules alimentées en parallèle en hydrogène) fonctionnant en mode dead-end : le débit d'hydrogène se répartit de façon inhomogène entre les différentes cellules, d'autant plus si la présence d'eau liquide dans les cellules est également inhomogène : celle-ci tend à stagner dans les cellules proches de la sortie [7].

Afin d'éviter une chute de performance trop importante des cellules situées en sortie de stack, il devient alors nécessaire de purger plus fréquemment qu'en mono cellule et/ou d'utiliser un débit d'hydrogène plus important.

4. Conclusions

Le calcul de la puissance perdue lors des phases de purge montre qu'il existe des conditions optimales pour réaliser la purge du compartiment anodique. Nous avons pu mettre en évidence trois zones distinctes et la meilleure correspond à des temps de fermeture compris entre 300 et 600 secondes ; une durée de la purge d'une seconde constitue un bon compromis pour une mono-cellule de 90 cm², quelle que soit la plaque utilisée. En effet, la géométrie des canaux a peu d'influence sur l'efficacité des purges.

Enfin, le débit de purge est un paramètre important qui permet d'en améliorer l'efficacité de façon significative, et d'élargir la zone optimale (en terme de fréquence de purge).

Références

- [1] D. Conteau, *PhD thesis*, Institut National Polytechnique de Lorraine (2011).
- [2] J.W. Choi, Y-S. Hwang, J-H. Seo, D.H. Lee, S.W. Cha, M.S Kim, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 35 (2010), 3698-3711.
- [3] JB Siegel, DA McKay, AG Stefanopoulou, *J Electrochem Soc* , (2008), 155:B1168e78.
- [4] L. Dumercy, M.C. Pera, R Glises, D. Hisel, S. Hamandi, F. Badin. *Fuel Cells*, (2004), 4:352e7.
- [5] J.B. Siegel, S.V. Bohac, A.G. Stefanopoulou, Y. Yesilyurt, *J Electrochem Soc*, (2010), 157: B1081e93.
- [6] A.P. Sasmito, A.S. Mujumdar, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 36 (2011), 10917e10933.
- [7] P. Moçotéguy, F. Druart, Y. Bultel, S. Besse, A. Rakotondrainibe, *J. of Power Sources*, 167 (2007), 349-357.