

Modélisation d'une pile à combustible PEMFC alimentée directement en hydrogène-oxygène et validation expérimentale

F. Amrouche¹, B. Mahmah², M. Belhamel² et H. Benmoussa³

¹ Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Département de Génie des Procédés
Université des Sciences et de la Technologique Houari Boumediene, Alger

² Centre de Développement des Energies Renouvelables,
B.P. 62, Route de l'Observatoire, Bouzaréah, Alger

³ Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Hadj Lakhdar,
Avenue Chahi Boukhrouf Med Hadi, Batna

Résumé - La pile à combustible (PAC) est connue depuis longtemps comme un convertisseur d'hydrogène en énergie (électrique + thermique) possédant de très bons rendements, les recherches sur cette technologie se développent partout dans le monde de manière considérable. Les raisons sont bien connues: la réponse aux contraintes environnementales, aux problèmes posés par la production centralisée d'électricité, la nécessité d'avoir des alternatives énergétiques (vecteur hydrogène) et certaines exigences technologiques spécifiques telles que les applications spatiales, sous-marines, électroniques portables, alimentation électrique de sites isolés et de microsystèmes. Il est certain que nous assisterons dans les prochaines décennies à l'émergence de la filière hydrogène dans notre vie quotidienne comme vecteur énergétique. Le choix de la technologie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est implicite vu les performances intéressantes (faible poids, robuste, électrolyte solide, démarrage rapide, large gamme de puissance de 1 W à 10 MW, etc.). Il est donc important de pousser encore plus loin les efforts de recherche/développement autour de cette technologie pour pouvoir la maîtriser et étendre son application. Cet article présente les résultats de la modélisation de la cinétique électrochimique et la production électrique des piles à combustible PEMFC alimentée directement en gaz pur (hydrogène et oxygène) et la validation expérimentale grâce à une base de données établie au niveau du "Laboratoire d'Hydrogène en Réseau - CDER", dans le but d'exploiter et d'améliorer les modèles électrochimiques existants.

Abstract - The fuel cell (FC) is known for a long time like a converter of hydrogen in energy (electrical + thermal) having very good efficiency, research on this technology develop everywhere in the world in a considerable way. The reasons are well-known: the response to the environmental stresses (clean use), to the problems arising from the centralized production of electricity, the need for having energy alternatives (hydrogen vector) and certain technological requirements such as the applications space, underwater, electronic portable, power supply of isolated sites and microsystems. One should assist in the next decades with the emergence of the hydrogen die in our life like energy vector. The choice of the technology of fuel cell with exchanging membrane of protons (PEMFC) is done due to these interesting performances (weak weight, robust, solid electrolyte, fast starting, broad range of power of 1 W to 10 MW...). It is thus significant to study this technology to be able to control it and extend its application. This article presents the results of a modelling of the electrochemical kinetics and electrical conduction of the fuel cells PEMFC fed directly out of pure gas (hydrogen and oxygen) and the experimental validation using a data base built at the level of the "Hydrogen Laboratory in Network - CDER", of which the goal is to exploit and improve the existing electrochemical models.

Mots clés: Pile à combustible - PEMFC – Modèle électrochimique – Polarisation.

1. INTRODUCTION

Les modèles mathématiques offrent un outil notable et indispensable pour approuver la conception et la performance des piles à combustible. Deux approches principales de modélisation se présentent dans la littérature. La première approche inclut les modèles

structuraux, qui visent à simuler le transfert de chaleur, le transport de masse et les phénomènes électrochimiques produits dans les piles à combustible. Certains de ces modèles se concentrent sur la modélisation des éléments spécifiques de comportement de la pile, telle que l'anode, la cathode et la membrane, alors que d'autres visent à présenter une simulation complète de la pile à combustible. Tous ces modèles prévoient d'expliquer les processus fondamentaux se produisant dans les systèmes de piles à combustible et en conséquence servir d'outil pour la conception et l'optimisation des différents composants de cellules. La deuxième approche inclut les modèles basés sur les équations empiriques ou semi empiriques, appliqués afin de prévoir l'effet de différents paramètres opératoires sur les caractéristiques courant-tension de la pile à combustible, sans examiner en détail les phénomènes physiques et électrochimiques impliqués dans l'opération. Amphlett *et al.* [1, 2] ont présenté un modèle phénoménologique en développement depuis l'année 1994 [1-6].

Dans notre travail, nous avons utilisé des piles à combustible PEMFC de marque {PEMPower1-FuelCell H-TEC}, dont la puissance est de 1,2 W pour une cellule unitaire, et nous avons validé nos résultats expérimentaux avec le modèle électrochimique (Amphlett *et al.*) le plus utilisé dans la littérature qui décrit la courbe de tension d'une pile PEMFC et prévoit ces polarisations.

2. MODELE ELECTROCHIMIQUE DE LA PILE A COMBUSTIBLE PEMFC

Le principe de fonctionnement de la pile à combustible est basé sur le processus inverse de l'électrolyse de l'eau; connu depuis 1802 par une découverte concrétisée par Sir Henry DAVID. Une réaction d'oxydoréduction (en présence de platine) fait réagir l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'électricité, de l'eau et de la chaleur selon les équations des réactions électrochimiques se produisant aux électrodes d'une cellule PEMFC comme suit :

- ◆ Réaction à l'anode, couple H^+/H_2 : $2 H_2 \rightarrow 4 H^+ + 4 e^-$
- ◆ Réaction à la cathode, couple O_2/H_2O : $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2 O$
- ◆ Réaction globale de la cellule: $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2 O + \text{électricité} + \text{chaleur}$

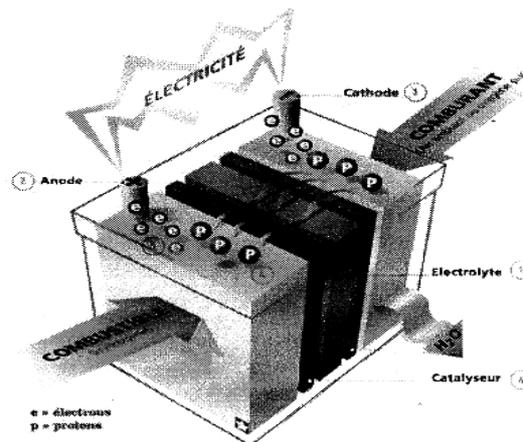


Fig. 1: Schéma de principe de la pile à combustible PEMFC

Le potentiel thermodynamique théorique de la pile à combustible PEMFC H_2/O_2 à 25 °C et à 1 atm est de l'ordre de 1,23 V, mais le potentiel réel (E_{PAC}) de la cellule décroît par rapport au potentiel thermodynamique d'équilibre quand le courant débite, cette déviation à la valeur du potentiel de Nernst, est due aux pertes irréversibles appelées polarisations η (surtension)

qui sont : la polarisation d'activation, la polarisation ohmique et la polarisation de concentration.

Par conséquent, l'expression de la tension d'une cellule s'exprime comme suit [1, 6] :

$$E_{PAC} = E_{Nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (1)$$

Pour calculer la tension (E_S) de (n) piles unitaires reliées en série formant un assemblage [7, 14]

$$E_S = n \times E_{PAC} \quad (2)$$

Dans le cas où l'eau liquide serait le produit de la PEMFC l'expression de l'équation de Nernst [5, 7] arrangé avec un calcul numérique se présente comme suit [21] :

$$E_{Nernst} = 1,229 - 0,85T^{-3} \cdot (T - 298,15) + 4,3110^{-5} \cdot T \cdot \left[\ln(P_{H_2}^*) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}^*) \right] \quad (3)$$

où T est la température opératoire absolue de la pile (K), $P_{H_2}^*$ et $P_{O_2}^*$ sont les pressions partielles à l'interface respectivement de l'hydrogène et de l'oxygène (atm), dans le cas d'une pile PEMDC produisant de l'eau liquide.

2.1 Caractéristiques de polarisation d'une pile à combustible PEMFC

On peut distinguer sur la courbe caractéristique V-I de la pile PEMFC, trois domaines différents, qu'on appelle également courbes de polarisation :

- (a) polarisation d'activation,
- (b) polarisation ohmique, et
- (c) polarisation de concentration (transport de masse).

Chaque polarisation est une chute de tension dominante dans une région particulière de densité de courant (faible, moyenne, ou élevée) [23]. Les données relatives à des tensions élevées représentent des mesures effectuées à des faibles densités de courant, alors que les données pour des tensions faibles sont pour des mesures faites à des densités de courant élevées [15]. Les densités de courant qu'on peut obtenir (en A/cm^2) varient en fonction, de la température de la pile, de la densité du catalyseur, de la stœchiométrie et de l'alimentation en gaz réactifs. A l'heure actuelle, la valeur de $0,8 A/cm^2$ est une densité de courant appréciable, mais certaines piles de petite taille peuvent atteindre les $2 A/cm^2$ [15].

Dans les travaux expérimentaux, la pile à combustible est réglée en fonction du courant, par exemple par l'utilisation d'un rhéostat monté sur le circuit électrique. Le courant détermine alors la tension correspondante, ainsi que la puissance disponible et la quantité de combustible et comburant nécessaire [14].

2.1.1 Aux faibles densités de courant

La décroissance logarithmique du potentiel est déterminée principalement par la somme des surtensions à l'anode et à la cathode correspondant aux équations de Butler-Volmer et par la cinétique lente de transfert de charge dans les zones actives [15, 23], c'est-à-dire dans les zones de réactions électrochimiques dont une contre réaction est présente sur les surfaces des électrodes poreuses et aussi déterminée par d'autres processus activés, parmi lequel la réduction de l'oxygène est la plus lente [8, 16]. On peut améliorer ces pertes en augmentant la température [20].

L'expression simple proposée par J.C. Amphlett *et al.* pour toute la surtension d'activation est exprimée dans l'équation (4), peut être encore développé en utilisant des résultats des études expérimentales effectuées au laboratoire [5].

$$\eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{O_2}^*) + \xi_4 T \ln(I_{PAC}) \quad (4)$$

Où I_{PAC} est le courant de fonctionnement de la pile (A) et ξ_1, ξ_2, ξ_3 et ξ_4 sont des coefficients paramétriques appropriés à chaque modèle physique de pile à combustible PEMFC [2, 5, 6] dont leurs valeurs dans les équations empiriques sont données dans le tableau 1. $C_{O_2}^*$ représente les concentrations de l'oxygène (mol/cm^3) dissout dans un film d'eau à l'interface de la membrane gaz/liquide sur la surface catalytique de la cathode, elle est exprimée en fonction de sa pression par la loi de Henry [3] :

$$C_{O_2}^* = \frac{P_{O_2}^*}{5.08 \cdot 10^6 \cdot e^{-\left(\frac{498}{T}\right)}} \quad (5)$$

A des basses densités de courant, la forme de la courbe est principalement déterminée par la polarisation d'activation de la cathode. La cathode est généralement l'électrode qui limite la performance d'exécution de la pile à combustible PEMFC, car la densité de courant d'échange de la réaction de réduction de l'oxygène est basse, elle est approximativement de l'ordre 5 à 6 fois inférieure à celle de la réaction au niveau de l'anode (Appleby et Foulkes, 1989).

Etant donné qu'on utilise de l'oxygène pur pour les travaux expérimentaux [3].

$$P_{O_2}^* = P_{cath} \cdot \left[1 - \chi_{H_2O}^{sat} \right] \quad (6)$$

P_{cath} est la pression de l'oxygène à la cathode, $\chi_{H_2O}^{sat}$ la fraction molaire de saturation de l'eau dans le gaz humidifié et supposée \approx à 50 %, on obtient alors :

$$P_{O_2}^* = \frac{1}{2} \cdot P_{cath} \quad (7)$$

A l'anode, on utilise de l'hydrogène pur, qui ne contient pas du monoxyde de carbone [3],

$$P_{H_2}^* = P_{anode} \cdot \left[1 - \frac{1}{2} \cdot \chi_{H_2O}^{sat} \right] \quad (8)$$

P_{anode} est la pression de l'hydrogène à l'anode, et $\chi_{H_2O}^{sat} = 0,5$, l'équation (8) devient :

$$P_{H_2}^* = \frac{3}{4} \cdot P_{anode} \quad (9)$$

2.1.2 Aux densités de courant moyennes

On observe un phénomène établi par une décroissance de la tension de la pile presque linéaire avec augmentation du courant. Ce phénomène nommé polarisation ohmique, proportionnelle au courant, est liée aux résistances électroniques dans les plaques bipolaires, électrodes et connexions en série de l'assemblage et liée aussi aux résistances ioniques internes, diminuant la tension entre électrodes. Cette chute de tension se détermine

principalement par la résistivité de la membrane polymère solide au transfert de protons, qui est supérieure à toutes les autres. En effet, il s'agit, dans la membrane électrolyte polymère, d'une conduction ionique. Or, les ions ayant une mobilité bien plus faible que les électrons, la résistance de la membrane est bien plus grande [11, 16].

Ceci peut être exprimé par l'utilisation de la loi d'Ohm,

$$\eta_{\text{ohm}} = I_{\text{PAC}} \cdot (R_{\text{M}} + R_{\text{C}}) \quad (10)$$

R_{C} est la résistance équivalente de contact à la conduction des électrons, R_{M} est la résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons, elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$R_{\text{M}} = \frac{r_{\text{M}} \cdot l}{A} \quad (11)$$

Où l est l'épaisseur de la membrane (μm), r_{M} est la résistance spécifique de la membrane ($\Omega \cdot \text{cm}$) [5, 6], obtenue par la relation suivante :

$$r_{\text{M}} = \frac{181,6 \left[1 + 0,03 \left(\frac{I_{\text{PAC}}}{A} \right) + 0,062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 \cdot \left(\frac{I_{\text{PAC}}}{A} \right)^{2,5} \right]}{\left[\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-} - 0,634 - 3 \left(\frac{I_{\text{PAC}}}{A} \right) \right] \cdot \exp \left[4,18 \left(\frac{T - 303}{T} \right) \right]} \quad (12)$$

Le terme $\frac{181,6}{\left(\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-} - 0,634 \right)}$ représente la résistance spécifique de la membrane

($\Omega \cdot \text{cm}$) à $I_{\text{PAC}} = 0$ et à une température de 30 °C ($T = 303$ K). Le terme exponentiel au dénominateur est le facteur de correction de la température si cette dernière n'est pas à 30 °C. $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ est la teneur en eau dans la membrane, admettant une valeur minimale et maximale respectivement de 0 et de 22 [17, 20]. A est la surface active de la pile (cm^2).

En remplaçant les équations (12) et (11) dans l'équation (10), l'expression de la polarisation ohmique devient :

$$\eta_{\text{ohm}} = \frac{I_{\text{PAC}}}{A} \left[\frac{181,6 \left[1 + 0,03 \left(\frac{I_{\text{PAC}}}{A} \right) + 0,062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 \left(\frac{I_{\text{PAC}}}{A} \right)^{2,5} \right]}{\left[\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-} - 0,634 - 3 \left(\frac{I_{\text{PAC}}}{A} \right) \right] \cdot \exp \left[4,18 \left(\frac{T - 303}{T} \right) \right]} \cdot l + A \cdot R_{\text{C}} \right] \quad (13)$$

2.1.3 Aux densités de courant élevées

Eventuellement, à des densités de courant élevées, c'est la cinétique de diffusion des gaz à travers les électrodes qui devient le facteur limitant due aux gradients de concentration des réactifs [16], et puisque à partir d'une certaine quantité de courant demandée, l'alimentation en molécules d'oxygène ne peut plus suivre, et la tension chute rapidement [11, 16]. Donc on observe une décroissance proportionnelle à la densité de courant. Ces pertes sont données par la relation suivante [7, 9, 10] :

$$\eta_{\text{con}} = -B \left(1 - \frac{J}{J_{\text{max}}} \right) \quad (14)$$

où B est une constante empirique qui dépend du type de pile et de son état de fonctionnement [4], J est la densité de courant du fonctionnement permanente (A/cm^2), J_{max} est la densité de courant maximale.

2.1.4 Potentiel réel global

On obtient le potentiel réel global de la pile à combustible PEMFC en remplaçant les équations (3) (4) (13) et (14) dans l'équation (1) :

$$\begin{aligned} V_{\text{PAC}} = & 0,2817 - 0,85 \cdot 10^{-3} (T - 298,15) + 4,308 \cdot 10^{-5} T \left[\ln \left(\frac{3}{4} P_{\text{anode}} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{2} P_{\text{cath}} \right) \right] \\ & + \left[2,86 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-4} \ln(A) + 4,310 \cdot 10^{-5} \ln \left(\frac{\frac{3}{4} P_{\text{anode}}}{1,09 \cdot 10^6 \exp \left(\frac{77}{T} \right)} \right) \right] \cdot T \\ & + 7,610 \cdot 10^{-5} T \ln \left(\frac{\frac{1}{2} P_{\text{cath}}}{5,08 \cdot 10^6 \cdot e^{-\left(\frac{498}{T} \right)}} \right) - 1,93 \cdot 10^{-4} T \ln(i_{\text{PAC}}) \\ & - i_{\text{PAC}} \left[181,6 \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{\left[1 + 0,03 \left(\frac{i_{\text{PAC}}}{A} \right) + 0,062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 \left(\frac{i_{\text{PAC}}}{A} \right)^{2,5} \right]}{\left[\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3} - 0,0634 - 3 \left(\frac{i_{\text{PAC}}}{A} \right) \right] \cdot \exp \left[4,18 \left(\frac{T - 303}{T} \right) \right]} + R_C \right] \\ & + B \left(1 - \frac{J}{J_{\text{max}}} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

Cette équation finale représente le comportement électrochimique statique de la pile à combustible. Un circuit électrique équivalent peut être utilisé pour la modélisation du comportement dynamique de la pile [9, 19], il est représenté dans la figure 2.

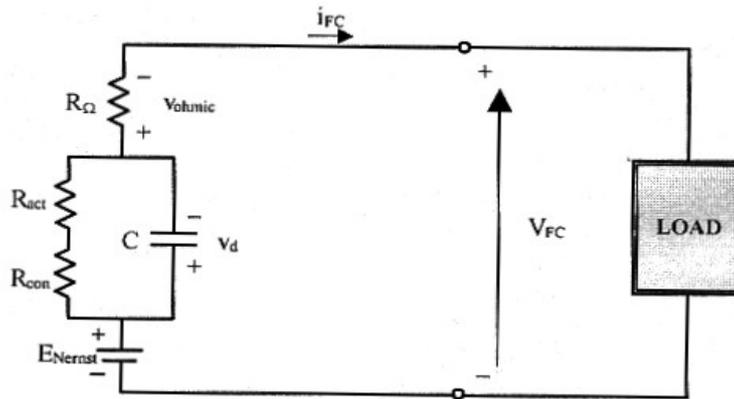


Fig. 2: Schéma électrique dynamique équivalent d'une pile (M.G. Simoes, 2004)

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

Un deuxième schéma de mise en œuvre de la pile à combustible (explicite les paramètres du contrôle électrochimique indispensable pour une utilisation optimale) est montré dans la figure suivante.

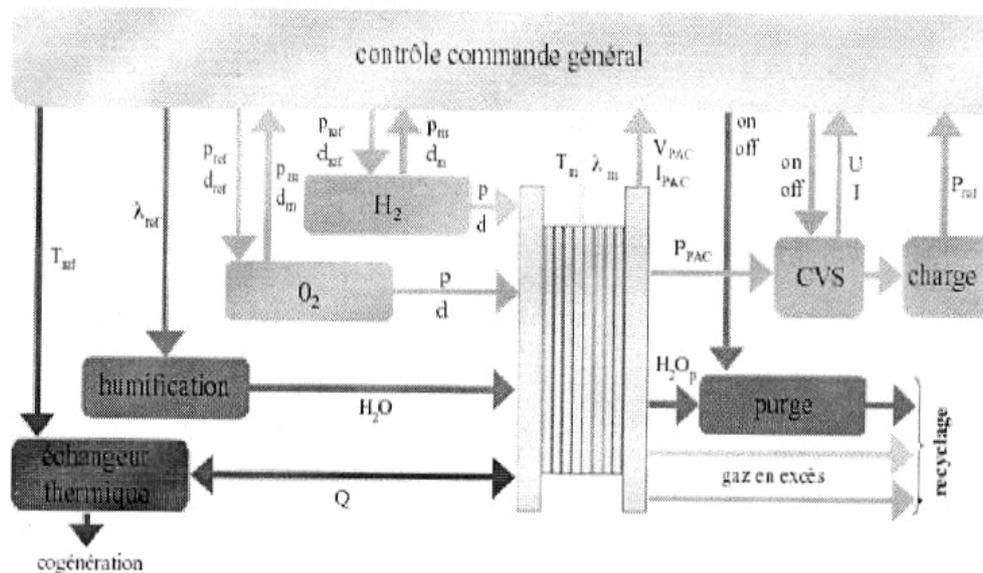


Fig. 3: Schéma général de mise en œuvre d'une PaC (R. Saisset, INPT, 2004)

2.2 Présentation des expressions empiriques de polarisation et de coefficients paramétriques d'un modèle électrochimique

Il est indispensable de définir les coefficients paramétriques des expressions empiriques de polarisation suivantes :

$$E(I_{PAC}) = E^0(P, T) + \eta_{act}(P_{O_2}, T, I) + \eta_{ohm}(T, I) + \eta_{diff}(I)$$

$$\eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 \cdot T + \xi_3 \cdot T \cdot \ln(C_{O_2}^*) + \xi_4 \cdot T \cdot \ln(I_{PAC})$$

$$\eta_{ohm} = -I_{PAC} \cdot R^{interne}$$

Tableau 1: Expressions progressives du modèle électrochimique de la PEMFC (Nafion 117)

Auteur et Marque	Expression empirique de la polarisation Coefficients paramétriques	Réf.
Amphlett (1994)	$R_M = \xi_5 + \xi_6 \cdot T + \xi_7 \cdot I_{FC}$	
	$\xi_1 = -0,649$	
	$\xi_2 = 4,34 \cdot 10^{-3}$	$\xi_5 = 3,30$
Ballard Power Systems Marks IV 5 kW, A = 50,6 cm ²	$\xi_3 = -1,96 \cdot 10^{-4}$	$\xi_6 = -7,55 \cdot 10^{-3}$
	$\xi_4 = 1,80 \cdot 10^{-5}$	$\xi_7 = 1,10 \cdot 10^{-3}$

	$R_M = \xi_5 + \xi_6 \cdot T + \xi_7 \cdot I_{FC}$		
<u>Amphlett (1995)</u>	$\eta_{diff} = 2 \times \left\{ \begin{array}{l} [1 - \exp(I_{FC} - I_{lim})] - \\ \text{abs}[1 - \exp(I_{FC} - I_{lim})] \end{array} \right\}$		
	$\xi_1 = -0,9514$		[1, 2]
Ballard Power	$\xi_2 = 3,12 \cdot 10^{-3}$	$\xi_5 = 1,605 \cdot 10^{-2}$	
Systems Marks IV 5 kW, A = 50,6 cm ²	$\xi_3 = 7,4 \cdot 10^{-5}$	$\xi_6 = -3,5 \cdot 10^{-5}$	
	$\xi_4 = -1,87 \cdot 10^{-4}$	$\xi_7 = 8,0 \cdot 10^{-5}$	
<hr/>			
	$R_M = \xi_5 + \xi_6 \cdot T + \xi_7 \cdot I_{FC}$		
<u>Amphlett (1996)</u>	$\xi_1 = -0,944$		
	$\xi_2 = 3,54 \cdot 10^{-3}$	$\xi_5 = 3,30 \cdot 10^{-3}$	[4]
Ballard Power	$\xi_3 = 7,8 \cdot 10^{-3}$	$\xi_6 = -7,55 \cdot 10^{-6}$	
Systems Marks V 5 kW, A = 230 cm ²	$\xi_4 = -1,96 \cdot 10^{-4}$	$\xi_7 = 1,10 \cdot 10^{-6}$	
<hr/>			
	$R_M = \frac{r_M \cdot l}{A}$		
	Ballard Mark - IV	Ballard Mark - V	
	$\xi_1 = -0,9514$	$\xi_1 = -0,944$	
	$\xi_2 = 3,12 \cdot 10^{-3}$	$\xi_2 = 3,54 \cdot 10^{-3}$	
	$\xi_3 = -1,96 \cdot 10^{-4}$	$\xi_3 = 7,8 \cdot 10^{-3}$	
<u>Amphlett (2000)</u>	$\xi_4 = -1,87 \cdot 10^{-4}$	$\xi_4 = -1,96 \cdot 10^{-4}$	[5]
Modèle : GSSEM			
	$\xi_1 = -0,948 \pm 0,004$		
	$\xi_2 = 0,00286 + 0,002 (\ln A) + (4,3 \cdot 10^{-5}) \ln C_{H_2}^*$		
	$\xi_3 = (7,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$		
	$\xi_4 = - (1,97 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$		
<hr/>			
	$R_M = \frac{r_M \cdot l}{A}$		
	Modèle : GSSEM		
<u>Amphlett (2002)</u>	$\xi_1 = -0,948 \pm 0,004$		[6]
	$\xi_2 = k_{cell} + 0,000197 (\ln A) + (4,3 \cdot 10^{-5}) \ln C_{H_2}^*$		
	$\xi_3 = (6,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$		
	$\xi_4 = - (1,97 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$		

	$R_M = \frac{r_M \cdot l}{A}$	
Mahmah (2004)	$\eta_{con} = -B \left(1 - \frac{J}{J_{max}} \right)$	
PEMPower1-FuelCell H-TEC	$\xi_1 = -1,053$	[10]
$A = 16 \text{ cm}^2$	$\xi_2 = 0,00286 + 0,002 (\ln A) + (4,3 \cdot 10^{-5}) \ln C_{H_2}^*$	
	$\xi_3 = 7,8 \cdot 10^{-5}$	
	$\xi_4 = -1,97 \cdot 10^{-4}$	

On a utilisé le modèle explicité précédemment représenté par l'équation (15), avec les valeurs des coefficients paramétriques du tableau 1. Nous avons tracé la courbe caractéristique (Fig. 3) qui représente la variation du potentiel réel global de la pile à combustible PEMFC en fonction de la densité de courant.

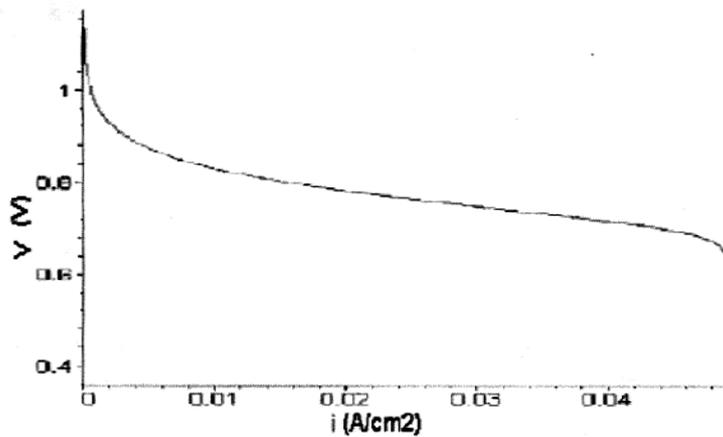


Fig. 4: Courbe caractéristique du modèle électrochimique

On remarque que qualitativement, la courbe obtenue (fig. 4) est conforme à la courbe de la pile unitaire obtenue expérimentalement, représentée par la figure suivante, et sur laquelle il est distingué les polarisations créant des chutes de tension.

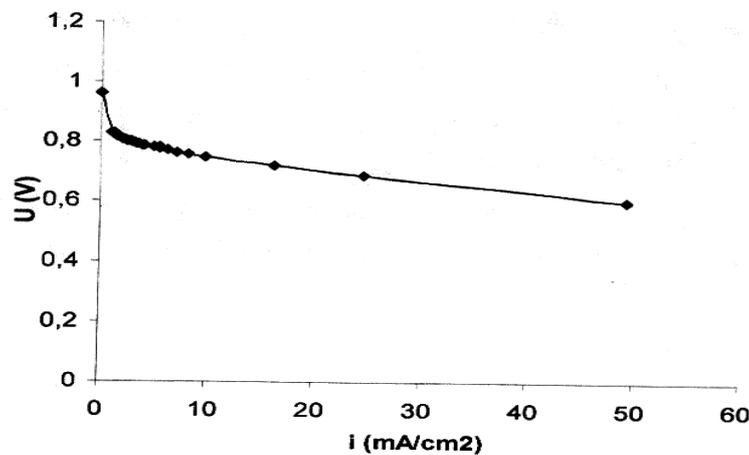


Fig. 5: Courbe caractéristique $U = f(i)$

Dans le cas de la manipulation expérimentale, des pressions supérieures du côté cathodique ont été appliquées par rapport à celles du côté anodique. Ce qui va influencer directement les polarisations d'activation (réduction de l'oxygène à la cathode, où se situent les pertes en énergie chimique les importantes et les plus élevées, car la cinétique de réduction de l'oxygène est plus lente que celle de l'oxydation de l'hydrogène) [16].

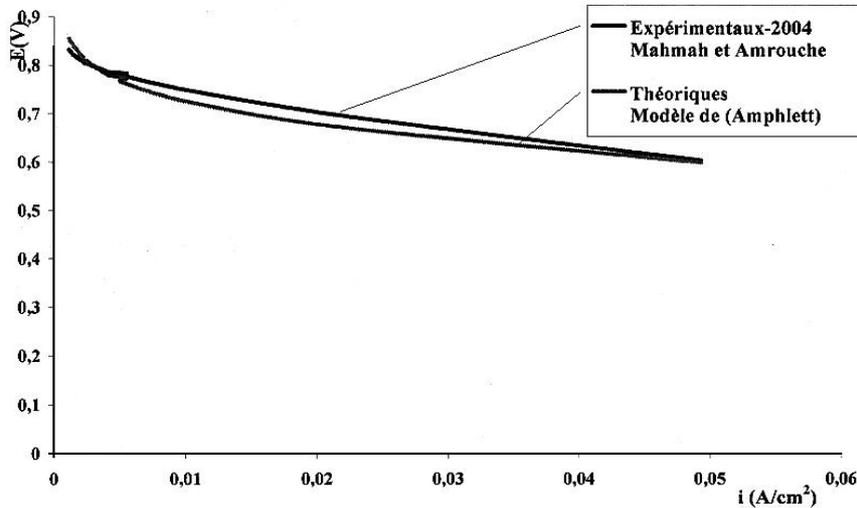


Fig. 6: Courbes expérimentale et théorique

Le tableau 2 donne les valeurs des paramètres qui ont été appliqués au modèle électrochimique présenté au tableau 1.

Tableau 2: Valeurs des paramètres du modèle électrochimique appliqué par Mahmah *et al.*, 2004 [14]

Paramètres Physiques	Valeur
N	4
A	16 cm ²
L	230 μm
T	298,15 K
P _{anode}	0,01 atm
P _{cath}	0,02 atm
R _C	0,0003 Ω
B	0,016 V
ξ ₁ théorique	- 0,949 V
ξ ₁ expérimentale	- 1,053 V
λ _{H₂O/SO₃⁻ [20]}	14 mol(H ₂ O)/mol(SO ₃)
J _{max}	0,04934375 A/cm ²

Il suffit de varier l'un des paramètres présentés au tableau 2 au modèle proposé et présenté dans le tableau 2, afin de nous permettre de présenter un modèle électrochimique approprié au modèle physique de la pile à combustible utilisée.

3. CONCLUSION

Cet article présente un modèle semi empirique basé sur les travaux de Amphlett *et al.* [1-6]. Le modèle est encore élaboré, modifié et validé par les résultats des travaux expérimentaux effectués au "Laboratoire Hydrogène Solaire - CDER".

La modification du modèle électrochimique de Amphlett *et al.* a été effectuée par la proposition d'un nouveau coefficient empirique lié au modèle physique des piles utilisées dans notre travail, cela en remplaçant le premier terme dans la formule de la polarisation d'activation qui est une valeur constante $\{ \xi_1 = - 0,948 \}$ par $\{ \xi_1 = - 1,053 \}$ dans le modèle proposé dans le tableau 1, pour redresser l'écart constant présenté par une valeur de $\{1,6036\}$ entre les deux courbes de caractérisation expérimentale et théorique.

Cet écart constant représente une chute de tension abrupte dans la zone d'activation due à l'incapacité des surfaces actives des électrodes poreuses qui sont plus petit $\{16 \text{ cm}^2\}$ dans la mesure où la minimisation de la polarisation d'activation exige une maximisation de la surface de la section du catalyseur disponible pour tenir les réactions [24].

De plus, la modélisation de la cinétique électrochimique et de la conduction électrique des piles à combustible PEMFC, nous permettent d'exploiter et d'améliorer les modèles existants avec l'optimisation et la validation des concepts selon des approches diverses dans des conditions optimales de fonctionnement de ces piles à combustible.

NOMENCLATURE

E_{PAC}	Tension réelle d'une pile unitaire, Volt
E_{Nernst}	Potentiel thermodynamique de pile unitaire (qui est la tension réversible), Volt
η_{act}	Polarisation d'activation de l'anode et de la cathode, Volt
η_{ohm}	Polarisation ohmique de l'anode et de la cathode, Volt
η_{con}	Polarisation de concentration de l'anode et de la cathode, Volt
V_S	Tension de l'assemblage (stacks), Volt
n	Nombre de piles unitaires utilisées en série dans l'assemblage
A	Surface active de la pile, cm^2
l	Epaisseur de la membrane, μm
T	Température opératoire absolue de la pile, K
P_{anode}	Pression partielle de l'hydrogène, Atm
P_{cath}	Pression partielle de l'oxygène, Atm
R_C	Résistance équivalente de contact à la conduction des électrons, Ω
ξ_i	Coefficients paramétriques pour chaque modèle de pile où $i = 1, \dots, 7$
λ_{H_2O/SO_3^-}	Teneur de l'eau dans la membrane
J	Densité de courant ou densité de courant permanente, A/cm^2
J_{max}	Densité de courant maximale, A/cm^2

REFERENCES

- [1] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge and T.J. Harris, 'Performance Modelling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell I, Mechanistic Model Development', Journal of the Electrochemical Society, Vol. 142, N°8, 1995..

- [2] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge and T.J. Harris, 'Performance Modelling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell II, Empirical Model Development', Journal of the Electrochemical Society, Vol. 142, N°9-5, 1995.
- [3] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge and A. Rodrigues, 'Parametric Modelling of the Performance of a 5 kW Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Stack', Journal of Power Sources, Vol. 49, pp. 349 - 356, 1994.
- [4] J.C. Amphlett, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge and A. Rodrigues, 'A Model Predicting Transient Responses of Proton Exchange Membrane Fuel Cells', Journal of Power Sources, Vol. 61, pp. 183 - 188, 1996.
- [5] R.F. Mann, J.C. Amphlett, M.A.I. Hooper, H.M. Jensen, B.A. Peppley and P.R. Roberge, 'Development and Application of a Generalised Steady-State Electrochemical Model for a PEM Fuel Cell', Journal of Power Sources, Vol. 86, pp. 173 - 180, 2000.
- [6] M.W. Fowler, R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley and P.R. Roberge, 'Incorporation of Voltage Degradation into a Generalised Steady State Electrochemical Model for a PEM Fuel Cell', Journal of Power Sources, Vol. 106, pp. 274 - 283, 2002.
- [7] J.M. Corrêa, F.A. Farret and L.N. Canna, 'An Analysis of the Dynamic Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using an Electromechanical Model', in Proc. IEEE IECON'01, pp. 141 - 146, 2001.
- [8] C.N. Maxoulis, D.N. Tsinoglou, G.C. Koltsakis, 'Modelling of Automotive Fuel Cell Operation in Driving Cycles', Energy Conversion and Management, Vol. 45, pp. 559 - 573, 2004.
- [9] J.M. Corrêa, F.A. Farret, M. Godoy Simes and V.A. Popov, 'Sensitivity Analysis of the Modelling Parameters Used in Simulation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells', Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), -Accepted for Publication- 2004.
- [10] J.M. Corrêa, F.A. Farret, J.R. Gomes and M. Godoy Simes, 'Simulation of Fuel-Cell Stacks Using a Computer - Controlled Power Rectifier with the Purposes of Actual High-Power Injection Applications', IEE Transactions on Industry Applications, Vol. 39, N°4, July/August 2003.
- [11] D. Chu and R. Jiang, 'Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Stacks - Part I, Evaluation and Simulation of an Air Breathing PEMFC Stack', Journal of Power Sources, Vol. 83, pp. 128 - 133, 1999.
- [12] M. Yamaguchi et al., 'Analysis of Control Characteristics Using Fuel Cell Plant Simulator', IEEE Transactions on Industry Electron., Vol. 37, pp. 378 - 386, October 1990.
- [13] J. Paddules, G.W. Ault and J.R. McDonald, 'An Approach to Dynamic Modelling of Fuel Cell Characteristics for Distributed Generation Operation', in Proc. IEEE - PES, Winter Meeting, Vol. 1, pp. 134 - 138, 2000.
- [14] F. Amrouche, 'Caractérisation Expérimentale d'un Assemblage -Stacks- de Piles à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons', Mémoire de PFE, USTHB, Novembre 2004.
- [15] H. Wendt et G. Kreysa, 'Génie Electrochimique : Principes et Procédés', Ed. Dunod, p. 372, Paris, 2001.

- [16] O. Morisot, '*Evaluation et Analyse Technico-Economique des Systèmes Piles à Combustible - Hiérarchisation des Verrous sur la Voie des Applications Stationnaires*', Rapport final de l'étude EASYPAC, Août 2001.
- [17] T. Okada and G. Xie, '*Simulation for Water Management in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells*', MEEG, *Electrochimica Acta.*, Vol. 43, N°14-15, pp. 2141 - 2155, 1998.
- [18] G. Maggio, V. Recupere and L. Pino, '*Modelling Polymer Electrolyte Fuel Cells - An Innovative Approach*', *Journal of Power Sources*, Vol. 101, pp. 275 – 286, 2001.
- [19] D. Yu and S. Yuvarajan, '*Electronic Circuit Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*', *Journal of Power Sources*, Vol. 142, Issue: 1-2, pp. 238 – 242, March 24, 2005.
- [20] Y. Wang and C-Y. Wang, '*Transient Analysis of Polymer Electrolyte Fuel Cells*', *Electrochimica Acta*, Vol. 50, pp. 1307 – 1315, 2005.
- [21] A.R. Maher and S. Al-Baghdadi, '*Modelling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance Based on Semi-Empirical Equations*', *Renewable Energy*, Vol. 30, pp. 1587 - 1599, 2005.
- [22] P.R. Pathapati, X. Xue and J. Tang, '*A New Dynamic Model for Predicting Transient Phenomena in a PEM Fuel Cell System*', *Renewable Energy*, Vol. 30, Issue 1, January 2005.
- [23] National Energy Technology Laboratory, '*Fuel Cell Handbook*', 6th Ed., pp. 2 – 9, 2002.
- [24] T. Mennola, '*Design and Experimental Characterization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*', Thesis of Licentiate of Technology, Department of Engineering, Physics and Mathematics, Helsinki University of Technology, 2000.