HAL open science

# Modélisation dynamique des phénomènes hydrauliques, thermiques et électriques dans un groupe électrogène à pile à combustible destiné à l'application automobile

Jean-Philippe Poirot-Crouvezier

▶ **To cite this version:**

Jean-Philippe Poirot-Crouvezier. Modélisation dynamique des phénomènes hydrauliques, thermiques et électriques dans un groupe électrogène à pile à combustible destiné à l'application automobile. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Grenoble, 2000. Français. NNT : . tel-02907129

**HAL Id: tel-02907129**

**https://hal.science/tel-02907129**

Submitted on 27 Jul 2020

**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.

***INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE***

*N°attribué par la bibliothèque*
| **0** | **0** | **I** | **N** | **P** | **G** | **0** | **1** | **5** | **2** |

*T H E S E*

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'INPG**

***Spécialité : « GENIE DES PROCEDES »***

préparée aux laboratoires : -Electromécanique, Electrochimie, Electronique et Systèmes (PSA-Peugeot Citroën),
- Laboratoire d'Etude du Stockage Electrochimique de l'Energie (CEA Grenoble).

dans le cadre de **l'Ecole Doctorale « MATERIAUX ET GENIE DES PROCEDES »**

présentée et soutenue publiquement
par

Jean-Philippe POIROT-CROUVEZIER

le 15 / 12 / 2000

# MODELISATION DYNAMIQUE DES PHENOMENES HYDRAULIQUES, THERMIQUES ET ELECTRIQUES DANS UN GROUPE ELECTROGENE A PILE A COMBUSTIBLE DESTINE A L'APPLICATION AUTOMOBILE

***Directeur de thèse :***

**Patrick OZIL**

**JURY**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Président | M. | François | LAPICQUE | , Rapporteur |
| Examinateurs | M. | Bernhard | MASCHKE | , Rapporteur |
| | M. | Patrick | OZIL | , Directeur de thèse |
| | M. | Pierre | BAURENS | , Co-encadrant |
| | M. | Franck | MICHALAK | , Co-encadrant |

# Charte de l'Ordre de la PAC

1. Pour en expliquer le principe, clair tu seras
2. Électrodes et plaques bipolaires, point n'assimileras
3. Anodes et cathodes, plus ou moins, ne confondras
4. EME, masculin ou féminin, genre tu connaîtras
5. De substituts au platine, point ne rêveras
6. Pour le respect de la pile, l'électrolyte tu conserveras
7. A moins de n'avoir pris tes précautions, de rendement tu ne parleras
8. Entre module et pile, point ne t'emmêleras
9. Potentiel thermoneutre, à jamais tu oublieras
10. En pensant à LUTHER rEformage, correctement tu prononceras

## Remerciements

*Cette thèse financée par PSA Peugeot-Citroën a vu le jour grâce à une collaboration avec le CEA-Grenoble. Ce travail a donc été réalisé successivement au Département d'Etudes des Matériaux au CEA, au sein du Laboratoire d'étude du Stockage Electrochimique de l'énergie, dirigé par Didier BLOCH, puis à la Direction de la Recherche et de l'Innovation Automobile chez PSA, au sein du service d'Electromécanique, Electrochimie, Electronique et Systèmes, dirigé par Joseph BERETTA. Je les remercie pour leur accueil et pour les moyens mis en œuvre qui m'ont permis d'accomplir ces travaux dans les meilleures conditions.*

*Ce travail de recherche a été effectué sous la direction de Patrick OZIL, professeur et vice-président de l'Institut National Polytechnique de Grenoble. Je lui suis reconnaissant de la liberté et de la confiance qu'il m'a accordées tout au long de cette thèse.*

*Je remercie François LAPICQUE d'avoir accepté d'évaluer ce travail et de présider le jury de cette thèse. J'exprime également ma reconnaissance à Bernhard MASCHKE pour le temps qu'il a consacré à ce travail en acceptant d'en être rapporteur.*

*J'ai bénéficié d'un encadrement particulièrement efficace de la part de Pierre BAURENS dont les compétences, la disponibilité (quoi qu'il en dise) et les qualités humaines ont permis à ce travail d'aboutir. Je tiens à le féliciter pour ces deux années pendant lesquels il a supporté ma présence dans son bureau, et à le remercier pour son soutien sans faille au cours de la rédaction.*

*Je tiens également à remercier Franck MICHALAK et Jean-Pierre LISSE pour l'autonomie qu'ils m'ont laissée au cours de ma présence chez PSA, et pour l'intérêt qu'ils ont témoigné à mes travaux.*

*Je ne saurais oublier Renaut MOSDALE, initiateur de ce projet, que je tiens à remercier pour ses précieux conseils, et dans un autre registre, pour ses talents en matière d'animation (principalement musicale).*

*Un grand merci à Daniel LEVRARD – à qui la partie expérimentale de ce travail doit beaucoup – pour ses compétences technologiques et son enthousiasme.*

*J'aimerais aussi remercier les équipes au cœur desquelles j'ai eu plaisir à travailler :*

- *Au sein du service d'Electromécanique, Electrochimie, Electronique et Systèmes. Je repense en particulier à Francis ASSADIAN, Sylvie BERTHELOT, Franck CHABOT, Marina CLOAREC, Benoît DAVY, Eric GIMET, Gilles GREGOIRE, Caroline PLUNET, Patrick SAINTON et Anthony TESSIER, et plus généralement à tous ceux que j'ai pu rencontrer lors d'un de ces traditionnels goûters du vendredi après-midi.*

- *Au Laboratoire d'étude du Stockage Electrochimique de l'énergie avec entre autres : Sylvie ESCRIBANO, Jean-Yves LAURENT, Gérard PONS, Pascal SCHOTT, Pierre SERRE-COMBE et Pierre VANDELLE qui participent à l'ambiance générale d'un laboratoire qui reste toujours aussi agréable après sa forte croissance.*

*Je dois beaucoup à Huy Nam NGUYEN et à Dominique ALAIS, qui de par leur patience et leur hospitalité ont été pour moi un soutien formidable au cours des derniers mois.*

*Je m'en voudrais d'oublier la SNCF, dont j'ai pu apprécier au début et à la fin de cette thèse les progrès en matière de ponctualité, même si des améliorations semblent encore possibles.*

*Enfin, il me reste à exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont soutenu de près ou à distance, en particulier au cours de la rédaction : famille, amis, et surtout Sylvie.*

## Sommaire

**INTRODUCTION** ..... **9**

**CHAPITRE I - CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE** ..... **13**

I - 1 INTRODUCTION A L'ANALYSE DE LA VALEUR DU VEHICULE PROPRE ET ECONOME ..... 14

I - 2 LES DIFFERENTES VOIES DE RECHERCHE DE MOTORISATIONS PLUS PROPRES ET PLUS ECONOMES 20

I - 3 LA PILE A COMBUSTIBLE : UNE OPTION POUR LE VEHICULE PROPRE ET ECONOME ..... 24

I - 4 CONCLUSION ..... 41

**CHAPITRE II - LE GROUPE ELECTROGENE A PILE A COMBUSTIBLE : GENERALITES ET PROBLEMATIQUE** ..... **43**

II - 1 LES GRANDS COMPOSANTS DU GROUPE ELECTROGENE ..... 44

II - 2 LES POINTS CRITIQUES DANS LE FONCTIONNEMENT DU GROUPE ELECTROGENE ..... 52

II - 3 CONCLUSION ..... 58

**CHAPITRE III - ETAT DE L'ART DES MODELES DE PILE A COMBUSTIBLE** ..... **61**

III - 1 DEFINITION DU BESOIN ..... 62

III - 2 LES MODELES DE PILE ET DE GROUPE ELECTROGENE ..... 62

III - 3 CONCLUSION : CES MODELES FACE AU BESOIN ACTUEL ..... 67

**CHAPITRE IV - MODELISATION D'UN GROUPE ELECTROGENE** ..... **71**

IV - 1 LA MODELISATION PAR BOND-GRAPH ..... 72

IV - 2 CHOIX D'UNE ARCHITECTURE DE REFERENCE ..... 74

IV - 3 MODELE DES DIFFERENTS COMPOSANTS AUXILIAIRES ..... 77

**CHAPITRE V - MODELISATION D'UNE PILE A COMBUSTIBLE A POREUX** ..... **85**

V - 1 HYPOTHESES DE BASE ..... 86

V - 2 STRUCTURE ..... 88

V - 3 COMPARTIMENTS CATHODE ET ANODE ..... 92

V - 4 CŒUR DE PILE ..... 109

**CHAPITRE VI - VALIDATION EXPERIMENTALE DU MODELE DE PILE ..... 119**

VI - 1 MOYENS D'ESSAI ..... 120

VI - 2 REPONSE HYDRAULIQUE ..... 122

VI - 3 REPONSE THERMIQUE ..... 139

VI - 4 CALAGE DU MODELE ELECTRIQUE ..... 157

VI - 5 TRANSFERTS DE MATIERE ..... 164

**CHAPITRE VII -EXPLOITATION DU MODELE ..... 173**

VII - 1 SIMULATION DU FONCTIONNEMENT D'UN GROUPE ELECTROGENE ..... 174

VII - 2 ANALYSE DE RESULTATS DE SIMULATION ..... 178

**CONCLUSION ET PERSPECTIVES ..... 173**

**NOMENCLATURE ..... 189**

**BIBLIOGRAPHIE ..... 193**

**ANNEXE 1 – NOTION D'ENERGIE DISPONIBLE DANS UN COMBUSTIBLE ..... 201**

1 CALCUL DE L'ENTHALPIE DE REACTION D'UNE COMBUSTION ..... 201

2 NOTION DE POUVOIR DE COMBUSTION SUPERIEUR ET INFERIEUR ..... 201

**ANNEXE 2 – BILANS D'EAU D'UN GROUPE ELECTROGENE ..... 205**

**ANNEXE 3 – DESCRIPTION DES ELEMENTS DE BASE D'UN BOND-GRAPH ..... 207**

1 LES ELEMENTS PASSIFS ..... 207

2 LES ELEMENTS ACTIFS ..... 207

3 LES ELEMENTS DE JONCTION ..... 207

4 PROCEDURE D'AFFECTATION DE LA CAUSALITE DANS UN MODELE ..... 208

**ANNEXE 4 – CALCUL DE GRANDEURS PHYSIQUES ..... 209**

**ANNEXE 5 – DETAIL DU MODELE DE GROUPE ELECTROGENE ..... 210**

1 GROUPE MOTOCOMPRESSEUR ..... 210

2 CONDENSEUR ..... 211

3 VANNE DE SORTIE ..... 213

4 DETENDEUR D'HYDROGENE ..... 214

5 POMPE DE REFROIDISSEMENT ..... 214

6 RADIATEUR ..... 214

7 STRATEGIES DE COMMANDE ..... 216

**ANNEXE 6 – LE BANC D'ESSAI PACMOD ..... 218**

1 VUE D'ENSEMBLE ..... 218

2 GESTION ET CONDITIONNEMENT DES FLUIDES ..... 219

3 TEMPERATURES MESUREES SUR LA PILE ..... 220

4 DETAIL DES CAPTEURS ET DES MESURES ACQUISES ..... 220

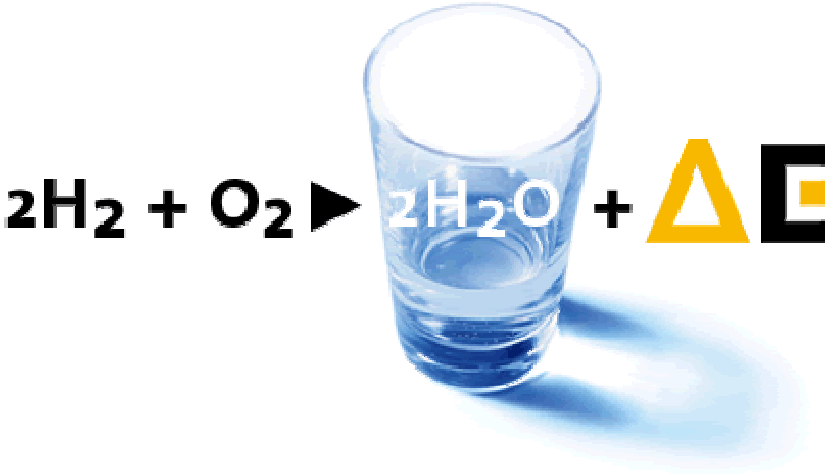
5 DESCRIPTION DE LA CHAINE D'ACQUISITION DE LA MESURE ..... 224

**ANNEXE 7 – MODELE DEDIE A LA THERMIQUE ..... 225**

**ANNEXE 8 – MODELE DEDIE A LA STRATIFICATION ..... 227**

## Introduction

La Pile à Combustible : un principe simple pour un procédé complexe.




La pile à combustible est souvent assimilée à une « source d'énergie propre ». Cette image, symbolisée ici par un verre d'eau pure, « déchet » unique de la production d'énergie, s'oppose à l'image négative de moyens classiques de production d'énergie comme les centrales et autres moteurs thermiques, associés à la pollution de l'air, de la mer ou des sols.

Certes ce convertisseur transformant une énergie chimique en énergie électrique, ne rejette localement aucun déchet nuisible pour l'environnement. Mais la simplicité affichée de son principe cache la complexité de la mise en œuvre de la réaction par voie électrochimique.

Techniquement parlant, une pile à combustible (en anglais *fuel cell stack*) est, comme son nom l'indique, un empilement de cellules électrochimiques élémentaires, comprenant chacune une anode, une cathode, un électrolyte, des conducteurs électroniques, des espaces libres permettant l'accès des réactifs, la sortie des produits et un refroidissement. Cet assemblage ne peut fonctionner seul : la pile est dépendante de composants auxiliaires assurant les fonctions nécessaires à l'obtention d'un résultat optimal pour la réaction. En effet, cette dernière ne se déroule pas sans pertes, et la chaleur perdue doit être évacuée du système. Le rendement est favorisé par une pression des gaz réactifs supérieure à la pression atmosphérique, d'où la nécessité d'un conditionnement préalable à l'injection. Ceci n'est qu'un aperçu de toutes les fonctions à réaliser, qui seront détaillées plus loin.

L'ensemble « Pile + Auxiliaires » formant un système autonome de fourniture d'énergie électrique utilisable est appelé ici « Groupe électrogène à pile à combustible ». Il s'agit d'un système complexe, dont l'optimisation dépendra avant tout de l'application visée.

Un des atouts majeurs de cette technologie est la diversité des applications possibles, allant des faibles puissances (micro-sources, application portables), jusqu'à plusieurs centaines de kilowatts (modules à acide phosphorique de Westinghouse et de United Technologies Corporation [1] et modules à membrane électrolyte polymère de 250kW par Ballard / Alstom).

De la voiture électrique du XIX$^{e}$ à la recherche actuelle d'un Véhicule Propre et Econome.

Au cours du XIX$^{e}$ siècle, les véhicules électriques ont connu une phase de développement alors que la technologie des autres types de motorisation en était encore à ses balbutiements [2]. Mais à partir du début du XX$^{e}$ siècle, devant les performances réalisées par les moteurs à combustion interne (sortie de la Ford T en 1909), ils n'ont plus suscité qu'un intérêt sporadique, selon l'importance

prise par des problèmes économiques ou liés à l'environnement. Ainsi, ils n'ont jamais réussi à se faire accepter du public, du fait de leur coût élevé et de leurs performances médiocres.

Les chocs pétroliers successifs depuis les années 70 et la perspective, à plus long terme, d'un épuisement des ressources en hydrocarbures fossiles stimulent depuis une vingtaine d'années le développement de véhicules plus économes, et si possible alimentés par des énergies renouvelables. Cette contrainte d'une meilleure utilisation des ressources énergétiques se double d'une nécessité de limiter la pollution et les émissions de gaz à effet de serre. La production en série et la commercialisation des premiers véhicules électriques à batterie, notamment par PSA-Peugeot Citroën dès 1995, et la commercialisation de la Toyota Prius, premier véhicule hybride produit en série, ont montré l'intérêt que portent les constructeurs à l'amélioration des chaînes de traction[1].

L'utilisation de groupes électrogènes à pile à combustible s'inscrit dans cette dualité : propre et économe. Les progrès réalisés en terme de puissance massique et le rendement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (acronyme anglais : PEMFC) sont tels qu'une application à l'automobile pourrait conduire à des véhicules propres et économes (VPE) pouvant rivaliser en performances et coût avec les véhicules actuels.

La faisabilité technique est aujourd'hui démontrée par un certain nombre de véhicules prototypes. L'émergence dans l'automobile de ce type de générateur d'énergie passe maintenant par une diminution des coûts, et aussi par une adaptation des performances énergétiques et des fonctionnalités aux besoins d'une chaîne de traction. Elle dépend également des progrès effectués par d'autres modes de conversion d'énergie, car le véhicule à pile à combustible est une alternative parmi d'autres pour le développement de VPEs.

La nécessité d'une vision globale : l'Analyse de la Valeur.

L'optimisation du véhicule ne peut s'obtenir du seul prototypage. Plus exhaustive, moins coûteuse et plus rapide, la simulation apporte des informations essentielles pour mener à bien ce travail. Mais l'ensemble des études expérimentales et théoriques doit s'inscrire dans un processus plus large : l'*analyse de la valeur* du véhicule propre et économe. L'optimisation de la chaîne de traction, toutes solutions techniques confondues, ne peut rester focalisée sur un aspect technique particulier comme l'obtention d'un rendement ou d'une compacité optimale. C'est la réalisation d'un véhicule *vendable* répondant à un *besoin* précis et bien identifié qui est l'objectif final de cette optimisation.

Ainsi, avant de se lancer dans une analyse particulière, qu'elle soit technique ou économique, il est indispensable de replacer celle-ci dans son cadre général. En l'occurrence, le véhicule doit être ici étudié d'un point de vue fonctionnel (identification du besoin, fonctions à remplir pour y répondre…), afin de pouvoir définir de manière précise la frontière de quelques grands composants qui peuvent être étudiés séparément, comme le groupe électrogène à pile à combustible. Un véhicule est un système constitué de sous-systèmes, qui peuvent eux-mêmes être décomposés selon un processus hiérarchique qui aboutit à l'identification de sous-systèmes élémentaires qui interagissent entre eux et avec l'extérieur. Les fonctions réalisées par le système global – le véhicule – sont en fait assurées par ses sous-systèmes sur lesquelles sont réparties ces fonctions.

L'analyse des interactions entre sous-systèmes, qu'elles soient fonctionnelles ou énergétiques, amène à replacer ceux-ci dans leur contexte. Ainsi, chaque élément peut être étudié séparément, connaissant ses interfaces avec son environnement. Ce raisonnement appliqué à une étude énergétique aboutit au développement d'un modèle de véhicule ou de groupe électrogène dont seule l'architecture générale est figée, basée sur l'ensemble des sous-systèmes et de leurs interactions.

[1] Chaîne de traction : ensemble des composants participant à la transmission de la puissance, de la sortie du réservoir de carburant aux roues du véhicule. Ex : moteur thermique + embrayage + boîte de vitesse.

Les modèles de sous-systèmes peuvent être modifiés et même remplacés sans qu'une réécriture globale du modèle soit nécessaire. De plus, la prise en compte des interactions entre composants est la base de la modélisation dynamique, où le comportement de chaque sous-système influe sur celui de ses interacteurs[1].

La modélisation dynamique des phénomènes thermiques, hydrauliques et électriques dans une pile à combustible destinée à l'application automobile :

Le début de cette thèse est consacré à la décomposition fonctionnelle et énergétique du véhicule en sous-systèmes. Celle-ci est mise en parallèle avec un état de l'art, allant du véhicule propre et économe en général pendant la première partie jusqu'à la pile à combustible au cours de la deuxième.

Ceci introduit la modélisation de la pile, dont le contexte général est présenté dans une troisième partie. Les modèles de pile classiques, souvent limités à une description d'une cellule élémentaire en régime permanent, ne peuvent fournir seuls une idée précise de ce que sera le comportement d'un véhicule à pile à combustible. En revanche, ils montrent que le rendement de la pile dépend fortement des paramètres de fonctionnement, que sont les températures, pressions, concentrations en espèces réactives ou inertes. La modélisation adaptée au contexte du véhicule est nécessairement dynamique, et doit trouver un juste équilibre entre d'une part une description fine des phénomènes au niveau de la cellule, qui suppose une complexité élevée, et d'autre part une prise en compte des interactions entre tous les composants du système, ce qui implique la modélisation de nombreux sous-systèmes. Ainsi, le groupe électrogène dont la modélisation reste plus grossière est décrit dans un quatrième chapitre.

Le modèle de pile présenté dans une cinquième partie traite les bilans de masse et d'énergie mécanique, thermique et électrique en régime transitoire. Les phénomènes étudiés étant fonctions de l'architecture interne de la pile, le modèle a été adapté à un type de pile particulier, fabriqué par l'entreprise italienne Nuvera Fuel Cell Europe (ex-De Nora). Sa particularité est l'utilisation d'une mousse métallique comme distributeur de gaz et collecteur de courant à la place des canaux utilisés habituellement, et l'utilisation d'un mode de refroidissement par injection directe d'eau dans la pile.

Une étude expérimentale d'une pile à combustible de ce type est présentée dans la sixième partie. Cette pile, d'une puissance électrique nominale de 5kW a été testée pendant plusieurs mois à l'aide d'un banc d'essai conçu et réalisé par le CEA-Grenoble. La particularité de ce dernier est le contrôle et la mesure précise d'un grand nombre de données d'entrée et de sortie de la pile (températures, pressions, débits), indispensables à la validation du modèle de pile.

Le modèle final obtenu est présenté dans une septième partie. Quelques exemples de simulation illustrent l'intérêt de ce travail de modélisation dans la recherche d'un fonctionnement optimal du système complet. Ce modèle, qui est amené à évoluer, peut s'avérer utile aussi bien pour la conception ou le choix des composants du système que pour la détermination des stratégies de contrôle du fonctionnement du groupe électrogène.

[1] Interacteur : système physique interagissant avec le sujet considéré.

# Chapitre I - Contexte général de l'étude

Table des Matières


I - 1 INTRODUCTION A L'ANALYSE DE LA VALEUR DU VEHICULE PROPRE ET ECONOME ..... 14

*I - 1.1 Définition du besoin ..... 14*

I - 1.1.1 Les problèmes posés par les véhicules à moteur à combustion interne ..... 14

I - 1.1.2 Des législations de plus en plus contraignantes ..... 15

*I - 1.2 Analyse fonctionnelle et énergétique du véhicule à pile à combustible ..... 16*

I - 1.2.1 Diagramme de contexte du système « véhicule » ..... 17

I - 1.2.2 Décomposition canonique du véhicule ..... 18

I - 1.2.3 Décomposition du système physique véhicule ..... 18

*I - 1.3 Cahier des charges général du Véhicule Propre et Econome ..... 19*

I - 2 LES DIFFERENTES VOIES DE RECHERCHE DE MOTORISATIONS PLUS PROPRES ET PLUS ECONOMES 20

*I - 2.1 La recherche de nouvelles formes d'énergie embarquée ..... 21*

I - 2.1.1 Energie électrique ..... 21

I - 2.1.2 Nouveaux combustibles ..... 21

*I - 2.2 L'hybridation du moteur thermique ..... 22*

I - 2.2.1 Stockage réversible sous forme électrique ..... 22

I - 2.2.2 Stockage réversible sous forme mécanique ..... 22

*I - 2.3 L'augmentation du rendement du convertisseur d'énergie ..... 23*

I - 2.3.1 Energie chimique – énergie mécanique ..... 23

I - 2.3.2 Energie électrique – énergie mécanique ..... 23

I - 2.3.3 Energie chimique – énergie électrique ..... 24

I - 3 LA PILE A COMBUSTIBLE : UNE OPTION POUR LE VEHICULE PROPRE ET ECONOME ..... 24

*I - 3.1 Retour à la décomposition fonctionnelle ..... 24*

I - 3.1.1 Décomposition de la chaîne de traction à pile à combustible ..... 24

I - 3.1.2 Décomposition fonctionnelle du système Groupe Electrogène à Pile à Combustible (GEPAC) ..... 25

*I - 3.2 La pile à combustible, cœur du système ..... 26*

I - 3.2.1 Les différents types de piles ..... 26

I - 3.2.2 Principe de la pile à combustible ..... 28

I - 3.2.3 Pile à combustible, groupe électrogène, chaîne de traction électrique ..... 31

*I - 3.3 Les démonstrateurs de véhicule à pile à combustible ..... 33*

*I - 3.4 Etat actuel publié des caractéristiques de ces véhicules ..... 35*

I - 3.4.1 Fonction performances et consommation ..... 36

I - 3.4.2 Fonction confort d'utilisation ..... 36

I - 3.4.3 Fonction fiabilité ..... 37

I - 3.4.4 Fonction sécurité passive ..... 38

I - 3.4.5 Fonction coût ..... 38

I - 3.4.6 Fonction respect de l'environnement ..... 39

I - 3.4.7 Rendement de ces véhicules ..... 39

I - 3.4.8 L'hybridation : un moyen de répondre aux spécifications du groupe électrogène ..... 39

I - 4 CONCLUSION ..... 41

Cette étude s'inscrit dans le contexte des méthodes d'analyse de la valeur. L'objectif d'une telle analyse est l'optimisation de la *valeur* d'un produit répondant à un besoin en satisfaisant un certain niveau de *qualité*. Ces deux notions sont définies comme suit :

$$\text{Valeur} = \frac{\text{Satisfaction du besoin}}{\text{Coût}}, \qquad \text{Qualité} = \frac{\text{Satisfaction réalisée}}{\text{Satisfaction maximale du besoin}}.$$

Le point de départ de cette démarche est donc la définition précise du besoin (Figure I-1).

La suite de l'analyse sera limitée ici à un aspect technique particulier. En effet, c'est le véhicule complet qui doit être optimisé, la pile à combustible étant une solution technique parmi d'autres. L'objectif final demande une étude approfondie aussi bien des aspects techniques qu'économiques du problème posé.

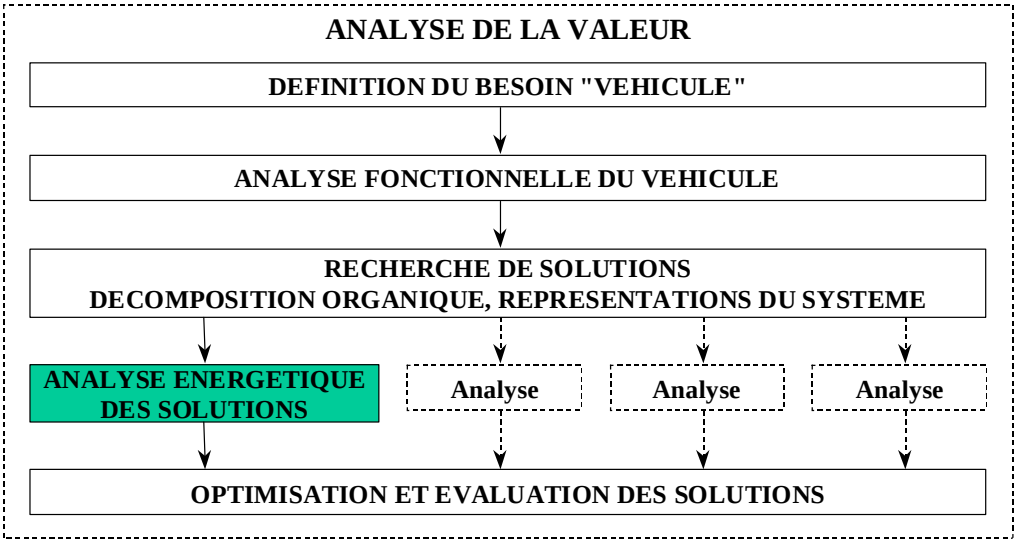



**Figure I-1 : Démarche d'analyse de la valeur d'un véhicule**

## *I - 1 Introduction à l'analyse de la valeur du véhicule propre et économe*

### I - 1.1 Définition du besoin

L'origine du besoin d'un nouveau type de véhicule plus propre et plus économe est la dégradation de la qualité de l'air provoquée par les émissions des véhicules actuels. Leur diminution peut être initiée par une réduction de la circulation automobile due à un changement des comportements des usagers, mais ce sont surtout les contraintes fixées par les législations mises en place dans le monde entier qui obligent les constructeurs à rechercher d'autres solutions.

#### *I - 1.1.1 Les problèmes posés par les véhicules à moteur à combustion interne*

Les défauts majeurs des véhicules commercialisés actuellement et fonctionnant à l'essence ou au gazole sont les nuisances qu'ils causent à l'homme et à l'environnement (émissions, bruit) et l'utilisation d'un combustible fossile, dont les ressources sont limitées.

L'automobile est devenue l'une des principales sources de dégradation de la qualité de l'air dans les pays développés ou en voie de développement en particulier dans les villes (Figure I-2). En France comme dans la plupart des pays industrialisés, la prépondérance de cette source d'émissions est accentuée par la diminution des émissions des autres sources de polluants, que sont les industries et

le chauffage des habitations : les industries ont quitté les abords des villes et filtrent mieux leurs rejets, et le gaz naturel est à présent plus utilisé pour le chauffage que le fuel [3].

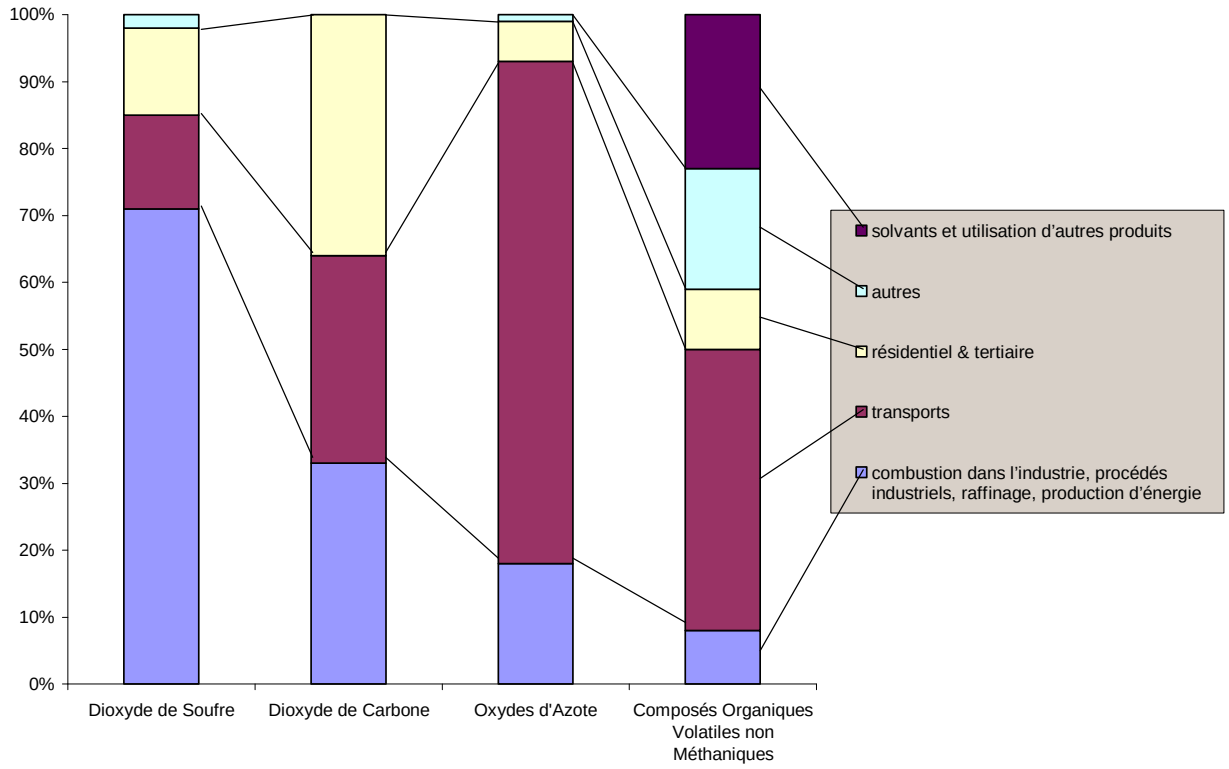



**Figure I-2 : Sources d'émission de quelques polluants atmosphériques [3]**

Le parc automobile mondial est estimé à environ 700 millions de véhicules. Le nombre de voitures particulières rapporté au nombre d'habitants indique que l'on trouve en moyenne une voiture pour deux ou trois personnes aux Etats-Unis, en Europe et au Japon. Elle constitue le principal mode de déplacement de la grande majorité de la population : plus de 80% en Europe et aux Etats-Unis. Ainsi, il semble que les mesures les plus prometteuses pour tenter de réduire les émissions à court terme reposent sur des changements comportementaux des usagers et un développement des transports en commun [4]. A moyen et long terme, on compte sur l'amélioration des véhicules et des carburants utilisés pour poursuivre cette réduction, et des programmes contraignants ont été engagés dans le monde entier pour obliger les constructeurs à aller dans ce sens.

### *I - 1.1.2 Des législations de plus en plus contraignantes*

Depuis 1990 des réglementations draconiennes en matière d'émissions polluantes sur les véhicules sont proposées, l'une des plus sévères étant celle de l'état de Californie [2]. La principale mesure de ce programme prévoyait que pour 1998, 2% des véhicules pour particuliers et petits utilitaires mis en vente en Californie par les grands constructeurs seraient à émissions nulles (ZEV "Zero Emission Vehicles"), ce pourcentage devant passer à 5 en 2001 et à 10 en 2003. Des pénalités seront appliquées aux grands constructeurs automobiles qui ne respecteront pas cette norme [5].

Ceci a poussé les constructeurs américains à envisager sérieusement la production commerciale de Véhicules Propres et Economes (VPE). Ils ont formé en 1993 une alliance [6] nommée Partnership for a New Generation of Vehicles (PNGV) qui inclut des laboratoires nationaux, des universités, et des industriels comme Daimler-Chrysler, Ford et General Motors.

Le programme PNGV prévoit un effort de recherche et développement dans chacun des domaines pouvant conduire à la conception d'un VPE dont la caractéristique principale serait une autonomie de 80 mpg (miles per gallon) soit environ 3 litres pour 100 km. Les différentes voies suivies sont principalement l'amélioration des moteurs thermiques et leur hybridation, ainsi que le développement de la propulsion électrique [6].

De son côté, la Communauté Européenne finance des programmes de recherche impliquant des universités, des laboratoires et des industriels des pays membres (programmes JOULE et THERMIE). La réglementation prévoit une réduction progressive des émissions tolérées des véhicules pour particuliers depuis 1993 (norme EURO1 [7]), avec de nouvelles diminutions des limites en 1996, 2000 et 2005 (respectivement EURO2, EURO3 et EURO4 [8]). En ce qui concerne le $CO_2$, les premières normes imposant une limite à ses émissions fixent le taux à 140 g/km en 2008 et 120 g/km en 2012 [9] [10]. Ces chiffres sont des moyennes sur les nouveaux véhicules vendus.

Enfin, le gouvernement et les constructeurs japonais s'intéressent également de près aux nouvelles technologies applicables à l'automobile, et des programmes d'introduction des VPE sont mis en place depuis le début des années 90. En 1991, l'objectif ambitieux du Third Electric Vehicle Market Expansion Program était la mise en circulation de 200 000 véhicules électriques à l'horizon 2000 [11]. Le gouvernement japonais soutient la recherche de nouveaux systèmes de production d'énergie. Par exemple, le programme WENET (World Energy NETwork) lancé en 1993 associe des industriels et des universités pour le développement d'une production d'énergie organisée autour d'un nouveau carburant : l'hydrogène [12].

## I - 1.2 Analyse fonctionnelle et énergétique du véhicule à pile à combustible

Un véhicule est un *système* destiné à réaliser certaines fonctions sur son environnement. L'analyse énergétique de ce système est basée sur son analyse fonctionnelle, qui constitue un pilier commun à toutes les analyses faites dans le cadre de l'analyse de la valeur. L'objet de ce travail étant la partie énergétique, l'analyse fonctionnelle présentée ici se cantonne à cet aspect particulier. Mais la décomposition est la même quel que soit l'aspect considéré, et le cahier des charges présenté plus loin est tiré de cette décomposition.

Un système est défini comme un groupement d'objets matériels et immatériels, isolable par la pensée, réalisant une fonction spécifique sur son environnement, nommée sortie, à partir de sollicitations issues de ce dernier, nommées entrées (Figure I-3). Celles-ci peuvent être matérielles (flux d'énergie, de matière) ou immatérielles (commande, mesure, perturbations).

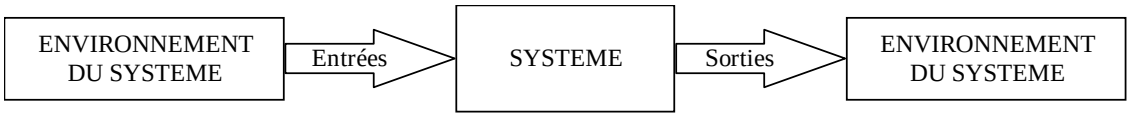



**Figure I-3 : La notion de système**

Faire l'analyse d'un système, c'est le décomposer en parties élémentaires. La décomposition est généralement hiérarchique : le système est découpé en sous-systèmes, eux-mêmes contenant d'autres sous-systèmes, etc.

L'objectif de l'analyse est la fourniture d'un schéma du système précisant ses limites, ses interacteurs et leurs liens matériels et immatériels avec celui-ci.

Par définition, un interacteur est un objet physique entretenant un lien de type informationnel ou énergétique avec le système étudié. Les liens sont schématisés selon la convention suivante :

→ lien épais = lien énergétique (flux de puissance, flux de matière).

→ lien fin = lien informationnel (commande, mesure).

### *I - 1.2.1 Diagramme de contexte du système « véhicule »*

Le cadre général de l'analyse est le véhicule à pile à combustible. Celui-ci interagit avec son environnement, ce qui aura certaines répercussions sur le comportement de ses sous-systèmes.
Sur la Figure I-4 sont représentés le véhicule et ses interacteurs.

Les interactions apparaissant sur cette figure se retrouveront plus loin, au fur et à mesure de la décomposition du véhicule.

Afin de mieux préciser la notion d'interacteur, ceux du véhicule sont présentés ici en détail. Les quatre principaux sont les suivants :

#### a ) Le pilote

Il reçoit les informations émanant du véhicule et lui transmet les ordres correspondant à une conduite adaptée aux conditions extérieures. Le pilote a lui-même certaines interactions de nature informationnelles avec les autres interacteurs du véhicule (exemple : analyse du profil de la route, réponse à donner à un changement de condition météorologique, etc.). La prise en compte de ces liens n'est utile que pour une modélisation globale d'un véhicule. Dans le cadre de l'analyse énergétique, une commande simplifiée de la part du pilote est suffisante.

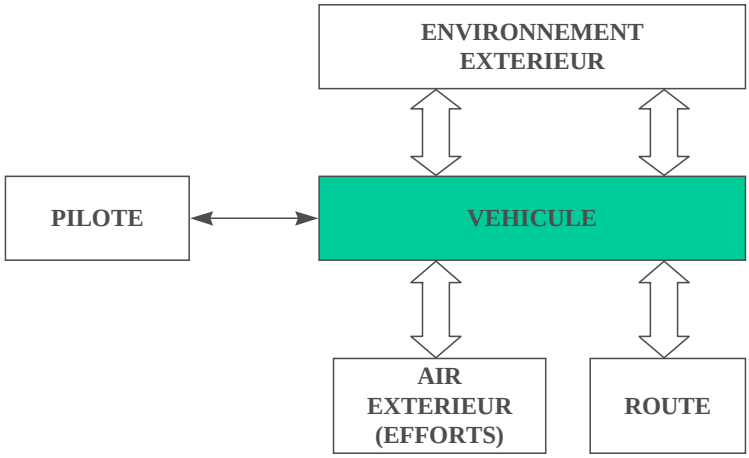



**Figure I-4 : Diagramme de contexte du véhicule**

#### b ) L'air extérieur

Il est considéré uniquement au sens des efforts qu'il exerce sur la caisse du véhicule, qui ont une répercussion sur la puissance à fournir pour le déplacement. Le lien représenté est un lien mécanique. Les autres interactions possibles entre l'air et le véhicule sont regroupées dans « l'environnement extérieur ».

#### c ) La route

Elle exerce également des efforts sur le véhicule (lien mécanique), qui ont trois origines :

→ les variations d'énergie potentielle dues au profil de la route, un changement de pente induit une variation de la puissance à fournir pour maintenir le véhicule à vitesse constante,

→ l'énergie dissipée par le frottement des roues sur le sol qui doit être vaincue pour assurer le déplacement,

→ les vibrations diverses issues des imperfections du revêtement qui sont absorbées par le véhicule, ce qui peut avoir des conséquences sur le fonctionnement de la chaîne de traction, selon sa sensibilité aux vibrations et les moyens mis en œuvre pour les amortir.

Dans un premier temps, seuls les deux premiers types d'effort seront pris en compte. En effet, l'influence de vibrations sur la réponse énergétique d'un groupe électrogène à pile à combustible est encore très mal connue. Mais dans le cadre d'une analyse complète intégrée à une démarche d'analyse de la valeur, ce point devra nécessairement être pris en compte.

#### d ) L'environnement extérieur.

Il est pris cette fois au sens de ses propriétés physico-chimiques : température, pression, taux d'hygrométrie... Les liens représentés sont donc de nature thermohydraulique.

### *I - 1.2.2 Décomposition canonique du véhicule*

La première décomposition (dite « canonique ») du véhicule consiste à séparer les parties matérielle et immatérielle du système (cf. Figure I-5). La partie matérielle comprend le système physique opérant, la partie immatérielle comprend le système de décision et d'information (contrôle commande). Le superviseur reçoit les informations transmises par le pilote et les capteurs, et transmet aux actionneurs les ordres susceptibles de satisfaire la commande du pilote.

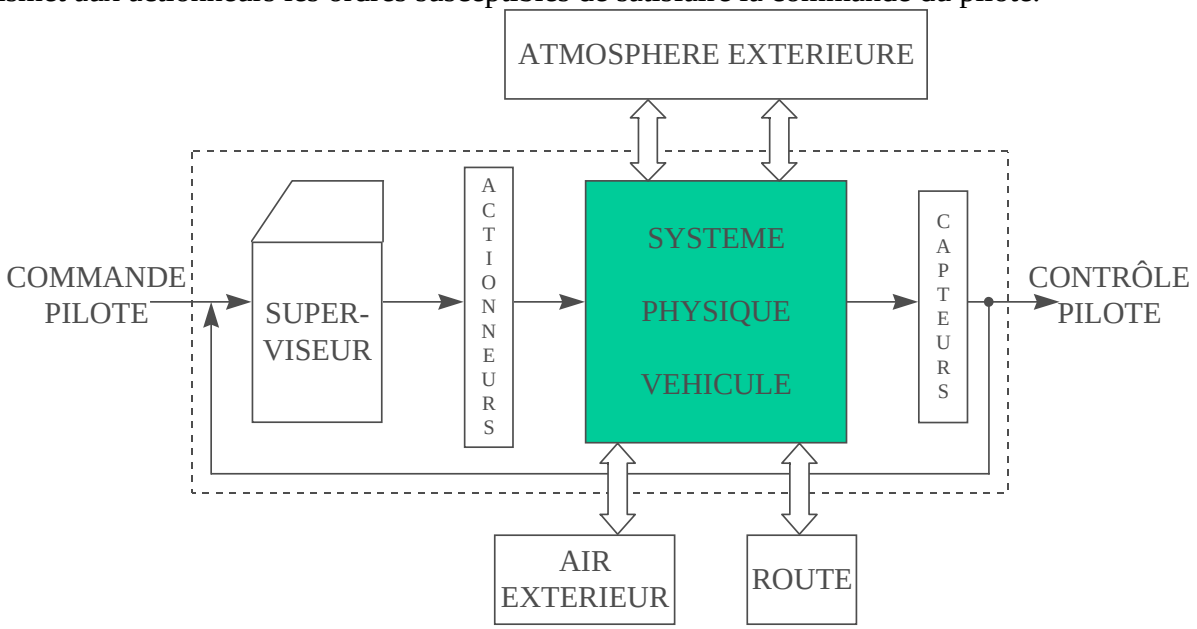



**Figure I-5 : Décomposition canonique du véhicule**

Remarque sur la Figure I-5 : les actionneurs et les capteurs, qui font partie du système physique, ont été matérialisés sur cette figure en dehors de celui-ci pour clarifier les liens entre les parties matérielle et immatérielle.

### *I - 1.2.3 Décomposition du système physique véhicule*

La Figure I-6 représente une décomposition du système physique du véhicule. Les interactions identifiées lors de l'étape précédente se retrouvent et replacent le système dans son contexte :

→ L'environnement extérieur échange de l'énergie avec le système. Cet échange a été détaillé en trois liaisons, nommées respectivement *Air aspiration*, *Echappements*, *Air refroidissement*.

→ Les efforts liés à la résistance de l'air (*Efforts aéro*) correspondent au système *Air extérieur* (voir diagramme de contexte).

→ Les efforts appliqués sur la route (système *Route* sur le diagramme de contexte) se retrouvent également.

→ Enfin, les liaisons informationnelles sont détaillées pour chacun des sous-systèmes. Elles émanent généralement du superviseur, sauf exception (ex : commande de direction).

Cette analyse étant tournée vers la pile à combustible, la décomposition s'oriente à chaque étape vers le sous-système contenant le groupe électrogène. L'étape suivante concerne donc la chaîne de traction, représentée par un bloc coloré.

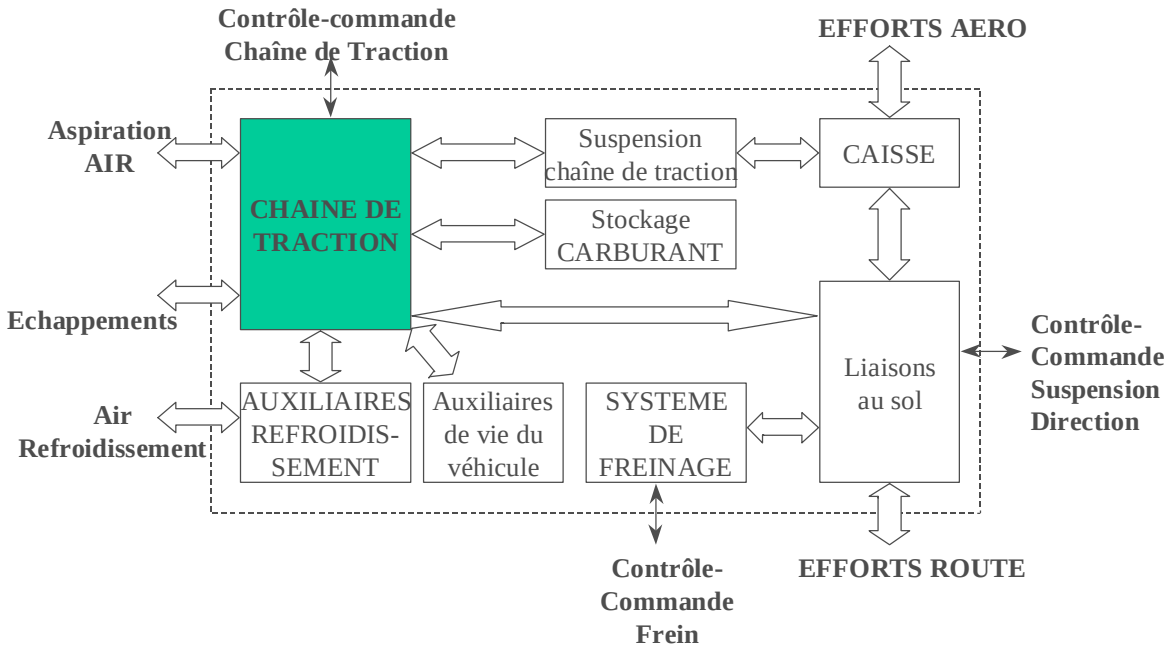



**Figure I-6 : Décomposition du système physique véhicule**

A ce stade de la décomposition, aucun choix technologique n'a encore été nécessaire. Les sous-systèmes délimités correspondent toujours à des fonctions, qui parfois peuvent être reliées directement à des composants. Chacune de ces fonctions peut en général être assurée de plusieurs manières différentes. La chaîne de traction, en particulier, regroupe l'ensemble des composants nécessaires à la conversion de l'énergie contenue dans le combustible stocké en énergie mécanique de déplacement du véhicule. Elle peut contenir un moteur thermique, un moteur électrique, une batterie, une pile à combustible… Sa fonction n'en est pas pour autant modifiée. Une étude des différentes possibilités pour parvenir à un véhicule propre et économe va permettre de placer le véhicule à pile à combustible dans cette recherche.

## I - 1.3 Cahier des charges général du Véhicule Propre et Econome

Pour être acceptées par le marché, les motorisations futures doivent avoir des performances comparables à celles des véhicules à moteur à combustion interne actuels, pour des coûts équivalents.

Suite à l'analyse fonctionnelle réalisée dans le cadre de la décomposition hiérarchique, les fonctions que doit assurer le VPE sont les suivantes [13] [14] (seuls sont pris en compte ici les critères ayant un lien avec la présence d'un groupe électrogène à pile à combustible) :

**Tableau I-1 : Cahier des charges fonctionnel du VPE.**

| Fonction | Critères fixés |
|---|---|
| Performances et Consommation: | Démarrage (en x secondes),<br>Accélérations (de x à y km/h en z secondes),<br>Vitesses stables sur le plat et en côte,<br>Autonomie comparable à celle des véhicules actuels,<br>Minimisation des pertes au repos. |
| Confort d'utilisation : | Habitabilité (volume intérieur, accessibilité…),<br>Niveau sonore, vibrations,<br>Conduite simple,<br>Facilité d'entretien,<br>Recharge en énergie simple et rapide,<br>Possibilité d'implantation d'équipements de confort (ex : direction assistée, climatisation). |
| Sécurité passive : | Réservoir de combustible sûr (au repos, au cours de l'utilisation, au cours du remplissage),<br>Sécurité liée à l'hydrogène : jonctions soudées, détecteurs de fuites, ventilation efficace,<br>Comportement du système en cas d'accident. |
| Fiabilité | Tolérance aux contraintes liées à l'environnement (ex : températures extrêmes).<br>Longévité. |
| Coût : | Coût global (achat + utilisation) équivalent à celui des véhicules actuels, |
| Respect de l'environnement : | Emissions faibles,<br>Pollution limitée lors de la production et possibilité de recyclage. |

L'une des principales caractéristiques du VPE n'apparaît pas explicitement dans ce tableau, mais est sous-entendue par plusieurs critères à satisfaire : le rendement énergétique global du véhicule.

## *I - 2 Les différentes voies de recherche de motorisations plus propres et plus économes*

Rendre les véhicules plus propres et plus économes peut être envisagé de plusieurs manières, en considérant soit des adaptations et des améliorations de l'existant, soit des ruptures technologiques (Figure I-7).

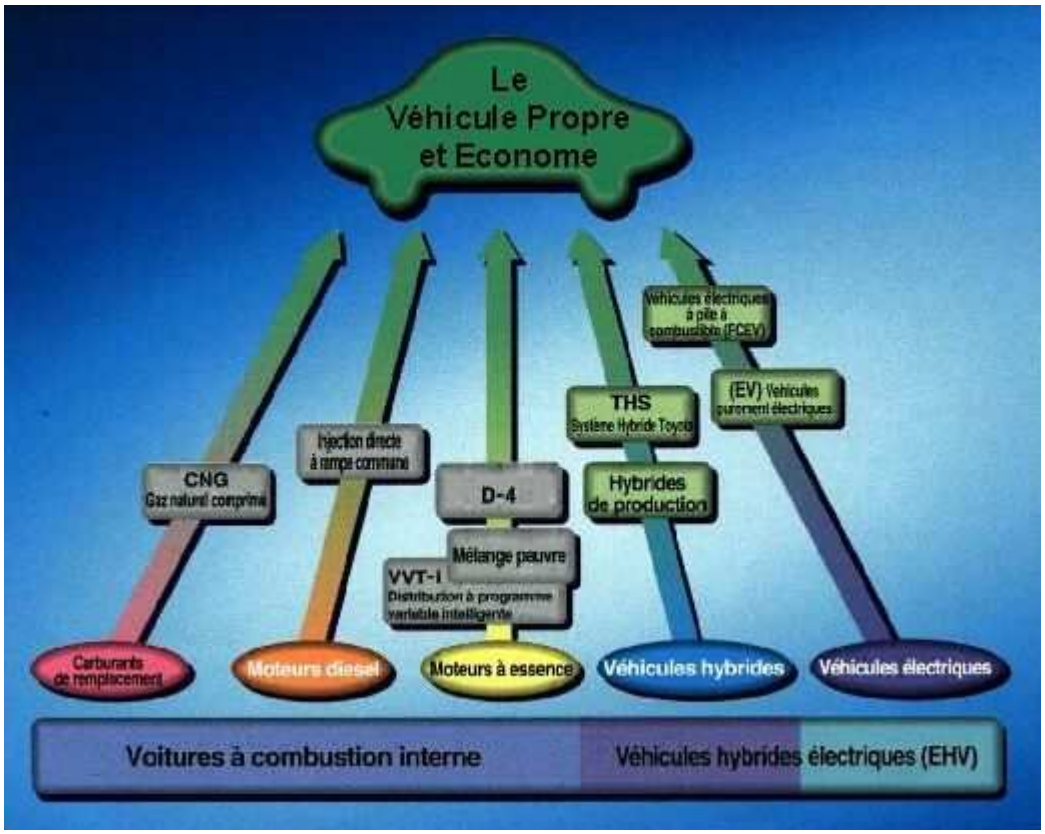



**Figure I-7 : Différentes approches pour le véhicule propre et économe [15].**

## I - 2.1 La recherche de nouvelles formes d'énergie embarquée

### *I - 2.1.1 Energie électrique*

Un véhicule électrique "pur" n'est à l'origine d'aucune émission au cours de son fonctionnement. En revanche, il s'agit d'une énergie secondaire, et sa production à partir d'énergie primaire (combustibles fossiles, énergie nucléaire, énergies renouvelables...) doit être prise en compte en terme d'émissions, de rendement et de coût. Mais l'avènement du véhicule électrique pur est surtout freiné par le coût et l'énergie spécifique des batteries qui empêchent pour l'instant ce type de stockage d'énergie de conduire à des véhicules répondant au cahier des charges du VPE pour particulier.

### *I - 2.1.2 Nouveaux combustibles*

Dans le but de réduire les émissions, il est possible d'utiliser de l'hydrogène pur ou mélangé à un autre combustible comme carburant d'un moteur thermique [16]. Les performances pourraient être supérieures à celles d'un moteur à essence si la conception est revue en fonction des contraintes liées à l'hydrogène. En effet, sa haute inflammabilité et sa faible densité imposent un redimensionnement complet car il faut éviter les phénomènes de pré-allumage, de retour de flamme et de cliquet. En revanche, il est possible d'utiliser un mélange plus pauvre, la température plus basse diminuant la formation de $NO_x$. Ainsi, des véhicules à hydrogène sont expérimentés par Toyota, Fiat, Volvo, Renault, BMW, Daimler Benz, Mazda.

D'autres carburants sont déjà utilisés, comme le GPL ou le gaz naturel. Pour ce dernier il est possible d'ajouter une faible part d'hydrogène (15% en volume) pour diminuer encore les émissions.

Enfin, ces nouveaux carburants (hydrogène, méthanol) sont susceptibles d'être produits à partir d'énergies renouvelables (biomasse), plus facilement que l'essence ou le diesel.

## I - 2.2 L'hybridation du moteur thermique

L'hybridation d'une chaîne de traction consiste à associer deux sources d'énergies dans la production de la puissance mécanique nécessaire à la propulsion du véhicule. La seconde source est réversible et généralement électrique ou parfois mécanique. L'hybridation améliore le rendement de la chaîne de traction par la récupération de l'énergie de freinage et la possibilité pour la source principale de fonctionner à un régime où son rendement est optimal.

### *I - 2.2.1 Stockage réversible sous forme électrique*

Pour les chaînes de traction incluant un stockage d'énergie sous forme électrique, le moteur nécessaire à la conversion "électrique → mécanique" est souvent capable d'assurer également la conversion "mécanique → électrique". Ceci permet alors la récupération d'une partie de l'énergie mécanique de décélération.

#### a ) Batteries

Plusieurs types de batteries connaissent un développement important en vue de leur application dans des véhicules électriques ou hybrides. Les premiers véhicules électriques utilisaient des batteries au plomb, puis au Ni/Cd. Aujourd'hui, les nouvelles générations de batterie, de puissance et de capacité supérieures (2 à 3 fois celle des batteries au plomb [17]) sont du type Ni/MH, Na/NiCl, Li/Ion, etc. (Tableau I-2). De nombreux problèmes sont encore à résoudre, comme par exemple la présence de cobalt, trop cher, dans certaines batteries au lithium, ou des risques d'incendie et d'explosion [18]. D'autres contraintes peuvent pénaliser certaines batteries comme celles du type Na/NiCl, dont la gestion thermique est complexe (fonctionnement à 300°C).

**Tableau I-2 : Comparaison des performances de quelques batteries [17] [18] [19]**

| | Pb/acide | Ni/Cd | Ni/MH | Na/NiCl | Li/ion |
|---|---|---|---|---|---|
| Densité d'énergie massique Wh/kg | 35-40 | 40-50 | 60-80 | >80 | 110-125 |
| Puissance spécifique | = | + | + | ++ | ++ |
| Longévité (nombre de cycles) | - | + | + | + | ? |
| Arrêt prolongé | - | + | + | -- | ? |

#### b ) Supercapacités

Elles ont une longévité très supérieure à celle des batteries (plus de 100.000 cycles), une puissance spécifique élevée (5 à 10 kW/kg), mais une capacité de stockage faible (actuellement : 5 Wh/kg [6], objectif : 15 Wh/kg [20]). Elles sont capables de libérer la totalité de leur énergie pendant un temps très court, et conviennent donc bien dans le cas d'une demande de puissance en pic. Cette faculté les rend complémentaires aux batteries [20].

### *I - 2.2.2 Stockage réversible sous forme mécanique*

Il est également possible de stocker l'énergie de décélération sous forme mécanique. En effet, le développement de nouveaux matériaux composites permet à la technologie des volants d'inertie de progresser pour stocker de plus en plus d'énergie. Un exemple d'application de cette technologie

sur un véhicule thermique hybride présente une énergie spécifique du même ordre que celle des supercapacités actuelles (exemple : 80 Wh pour 48 kg [21]).

## I - 2.3 L'augmentation du rendement du convertisseur d'énergie

La sensibilité de quelques facteurs influant sur le rendement global d'un véhicule est présentée dans le Tableau I-3, et montre bien l'importance d'une optimisation de rendement du moteur.

Remarque : la diminution de la masse du véhicule par l'allégement de la carrosserie est aussi une voie de recherche. Elle n'est certes pas à négliger , mais la masse de la carrosserie d'un véhicule représente à peine le tiers de sa masse totale. Au vu de la sensibilité de ce paramètre sur le rendement du véhicule, ce point semble finalement peu important.

**Tableau I-3 : Sensibilité de quelques paramètres influant sur le rendement d'un véhicule [22].**

| | Unité | Valeur type | Sensibilité % |
|---|---|---|---|
| Masse | kg | 1250 | 67 |
| Scx | Millième | 625 | 11 |
| Frottement véhicule | Newton | 155 | 11 |
| Rendement thermodynamique du moteur | g/kW/h | 205 | 100 |
| Consommation au ralenti | l/h | 1,1 | 11 |
| Rendement transmission | % | 98 | 45 |

La chaîne de traction d'un véhicule est chargée de fournir de l'énergie mécanique, à partir d'une source qui peut être chimique ou électrique. Trois cas de figures sont alors possibles : conversion directe "Chimique → Mécanique", "Electrique → Mécanique", ou conversion indirecte "Chimique → Electrique → Mécanique". Il en résulte trois types de conversion directe, dont le rendement doit être optimisé.

### *I - 2.3.1 Energie chimique – énergie mécanique*

Après un siècle de recherche et développement, les moteurs à combustion interne progressent encore actuellement. Ainsi, les moteurs diesels à injection directe pourraient atteindre des augmentations de rendements de 30 à 40 % par rapport aux véhicules à essence actuels [23]. Les prévisions les plus optimistes prévoient des rendements bruts de 40% pour ces moteurs [24]. De plus, l'apparition récente des pots catalytiques montés en série et le développement de systèmes comme les filtres à particules pour le diesel permettent de limiter les émissions polluantes des véhicules thermiques.

D'autres convertisseurs comme les turbines, utilisées depuis longtemps dans l'aviation, font également l'objet de recherches pour une adaptation dans une chaîne de motorisation, et plus particulièrement dans un hybride. D'après Abthoff et al. [18], cette technique permettrait de réduire les émissions et les vibrations, mais pas la consommation, et son coût reste important.

### *I - 2.3.2 Energie électrique – énergie mécanique*

Pour la conversion d'énergie électrique en énergie mécanique, on distingue trois types de moteurs électriques : à courant continu (c.c.), à courant alternatif à induction (c.a.) ou à courant alternatif synchrone (à aimant permanent). Pour les comparer, il est nécessaire de considérer l'ensemble moteur/contrôleur. Actuellement, le moteur le plus avancé et le plus apte à être intégré dans un groupe motopropulseur est le moteur c.c. Les moteurs c.a. ne sont pas encore compétitifs, soit à

cause du contrôleur trop volumineux et trop cher (induction), soit à cause du coût des aimants permanents (synchrone) (cf. Tableau I-4).

**Tableau I-4 : Comparaison des types de moteurs pour véhicule électrique [2]**

| | c.c. à balai | c.a. à induction | c.a. synchrone |
|---|---|---|---|
| Rendement maxi | 80-85% | 85-90% | 90-95% |
| Poids | - | + | ++ |
| Coût du moteur | - | + | - |
| Coût du contrôleur | ++ | - | - |

#### *I - 2.3.3 Energie chimique – énergie électrique*

Pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons intéressent de plus en plus les constructeurs, en particulier pour des questions de rendement et de propreté. Les programmes de recherche sont nombreux et impliquent la plupart des grands constructeurs automobiles mondiaux [25].

## *I - 3 La pile à combustible : une option pour le véhicule propre et économe*

### I - 3.1 Retour à la décomposition fonctionnelle

Au cours du chapitre précédent, la décomposition du véhicule jusqu'à la chaîne de traction s'appliquait sans distinction à tous les types de véhicules propres et économes possibles. Intéressons-nous à présent à un type particulier de VPE : le véhicule à pile à combustible.

#### *I - 3.1.1 Décomposition de la chaîne de traction à pile à combustible*

Cette chaîne de traction se décompose principalement en deux sous-systèmes, réalisant chacun une conversion d'énergie (cf. Figure I-8). Le groupe électrogène à pile à combustible convertit l'énergie chimique en énergie électrique, et le groupe motopropulseur convertit l'énergie électrique en énergie mécanique.

L'hybridation étant souvent envisagée pour le véhicule à pile à combustible, un stockage temporaire d'énergie (par exemple une batterie) est représenté. Il constitue un troisième sous-système de la chaîne de traction.

Remarque : cette décomposition peut encore s'appliquer au cas du véhicule hybride série à moteur thermique.

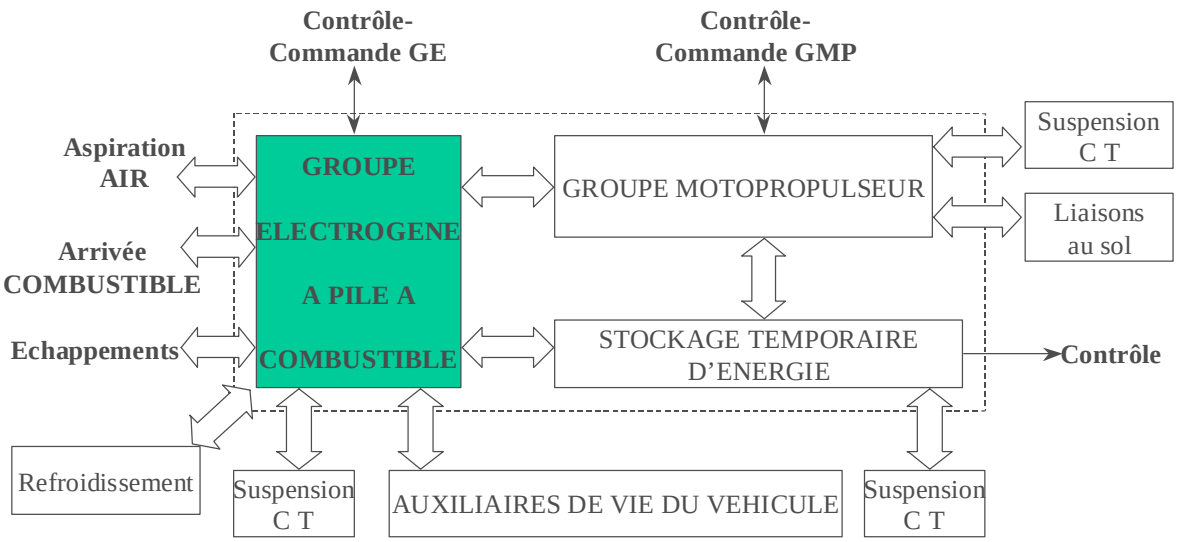



**Figure I-8 : Décomposition de la chaîne de traction**

### *I - 3.1.2 Décomposition fonctionnelle du système Groupe Electrogène à Pile à Combustible (GEPAC)*

Le groupe électrogène a été replacé dans son contexte. L'ensemble de ses interacteurs et des liaisons associées est à présent déterminé. L'analyse énergétique propre au groupe électrogène peut ainsi être réalisée selon la même procédure que pour le véhicule.

Le GEPAC peut être décomposé en cinq sous-systèmes fonctionnels principaux (cf. Figure I-9) :

→ la pile à combustible,

→ le conditionnement des entrées - sorties côté cathodique,

→ le conditionnement des entrées - sorties côté anodique,

→ le convertisseur DC/DC,

→ le bloc refroidissement/humidification.

Cette décomposition est générale et ne préjuge pas des solutions techniques adoptées. C'est la raison pour laquelle les conditionnements d'entrée et de sortie à l'anode comme à la cathode ont été associés en un seul sous-système. En effet, selon les options techniques, le lien existant entre l'entrée et la sortie peut être plus ou moins fort. Ceci se caractérise par des liens énergétiques en nombre variable (exemple à l'anode Figure II-2). La seule représentation générale possible est alors une mise en commun de l'entrée et de la sortie en un seul système. Il en va de même pour le refroidissement/humidification, puisque ces deux fonctions peuvent être plus ou moins liées selon les choix techniques.

Ce qui est nommé ici "pile" fait référence uniquement à un empilement de cellules actives. Ainsi, dans le cas d'un assemblage comprenant simultanément des cellules actives et des cellules d'humidification, seules les premières seront prises en compte pour délimiter la pile. Les autres appartiendront au conditionnement des entrées - sorties.

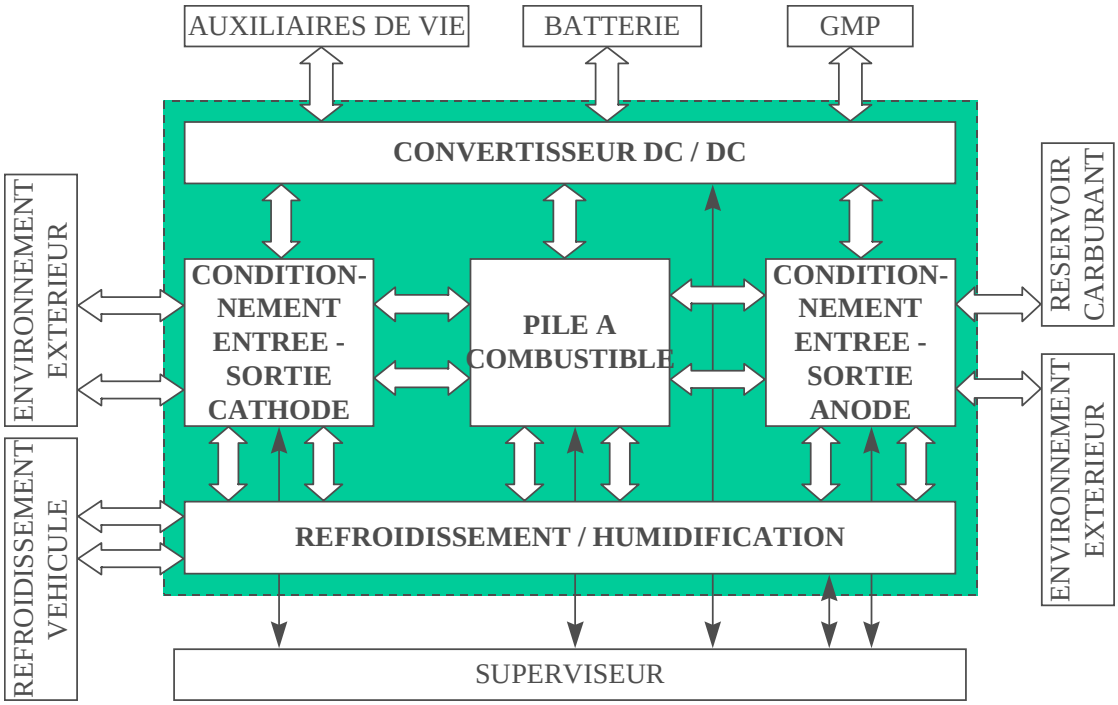



**Figure I-9 : Décomposition du groupe électrogène à pile à combustible**

Remarque : le bloc refroidissement/humidification est lié aux autres sous-systèmes par des liens de puissance dont le nombre peut varier en fonction de l'architecture du système.

Avant d'avancer encore dans cette décomposition et de détailler chacun des sous-systèmes identifiés, il convient de présenter la pile à combustible, son principe et son mode de fonctionnement.

## I - 3.2 La pile à combustible, cœur du système

### *I - 3.2.1 Les différents types de piles*

En 1895, les premières piles à combustible de puissance (charbon/air), dont le principe avait été découvert quelques décennies plus tôt (1839) par Sir W. Grove, étaient déjà envisagées pour une application à l'automobile [1].

Il faut attendre les travaux de F. T. Bacon pour qu'une application industrielle puisse être envisagée, avec la réalisation en 1953 d'une pile alcaline hydrogène/oxygène de quelques kilowatts. Quelques années plus tard, le programme spatial américain GEMINI donne le coup d'envoi à l'utilisation de membrane échangeuse de protons dans les piles à combustible.

Parallèlement, des piles de type alcalines (AFC) sont intégrées dans les premiers prototypes de véhicules, et certains constructeurs automobiles commencent à s'y intéresser [26].

Mais ce n'est qu'à partir du début des années 80 que les piles à combustible à membrane échangeuse de protons connaissent un développement important avec les membranes Nafion mises au point dans les années 60 par Dupont de Nemours. Les programmes de recherches concernant l'application automobile des PEMFC ("Proton Exchange Membrane Fuel Cell") se multiplient dès la fin des années 80, et la plupart des constructeurs mondiaux s'y intéressent aujourd'hui.

Ce sont les piles à combustible utilisant le couple hydrogène / oxygène qui permettent d'envisager à l'heure actuelle des énergies et des puissances spécifiques suffisantes pour une application

automobile. Il existe différents types de pile $H_2/O_2$, qui sont classées généralement selon la nature de l'électrolyte et la température de fonctionnement :

→ pile à combustible à acide phosphorique ("Phosphoric Acid Fuel Cell" ou PAFC),

→ pile à combustible à électrolyte alcalin ("Alkaline Fuel Cell" ou AFC),

→ pile à combustible à carbonate fondu ("Molten Carbonate Fuel Cell" ou MCFC),

→ pile à combustible à oxyde solide ("Solid Oxide Fuel Cell" ou SOFC),

→ pile à combustible à membrane échangeuse de protons ou PEMFC.

Ces dernières peuvent fonctionner avec de l'hydrogène provenant d'un combustible reformé. Mais l'étape supplémentaire qu'est le reformage conduit à une diminution du rendement. Ceci amène le développement de piles utilisant la transformation électrochimique directe d'un autre combustible que l'hydrogène. C'est le cas de la « pile à méthanol directe » ("Direct Methanol Fuel Cell" ou DMFC).

**Tableau I-5 : Caractéristiques des différentes piles à combustible [1]**

| | Electrolyte | Température |
|---|---|---|
| PAFC | $H_3PO_4$ | 200°C |
| AFC | KOH | 80°C |
| MCFC | $Li_2CO_3$/ $K_2CO_3$ | 650°C |
| SOFC | $ZrO_2/Y_2O_3$ | 1000°C |
| PACMEP | Membrane Nafion | 80°C |
| DMFC | $H_2SO_4$, Nafion | 70°C |

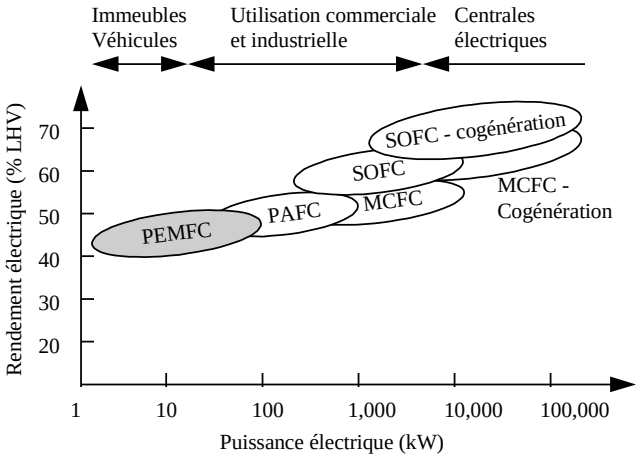



**Figure I-10 : Perspectives en terme de puissance, rendement et application par type de PAC [27]**

L'intérêt croissant pour les piles à combustible à membrane échangeuse de protons vient des progrès spectaculaires obtenus depuis la fin des années 80, associés aux potentialités d'une chaîne de motorisation à pile à combustible à membrane échangeuse de protons par rapport au moteur thermique [1] [28] :

→ Les émissions polluantes d'un tel véhicule seraient inférieures à celles d'un véhicule thermique classique, y compris dans le cas de l'utilisation d'un combustible reformé selon Ekdunge et al. [29],

→ Le rendement de conversion brut élevé (de l'ordre de 50% à 60% du PCI ou LHV, voir annexe 1) laisse espérer un rendement net supérieur à celui d'un moteur thermique. De plus, l'évolution du rendement en fonction de la charge est bien adaptée à l'utilisation des véhicules en zone urbaine (Figure I-11),

→ Le combustible embarqué peut provenir de sources d'énergie renouvelables,

→ Les performances (énergie et puissance spécifiques) de ce type de motorisation se rapprochent beaucoup plus de celles des moteurs thermiques que les motorisations électriques pures.

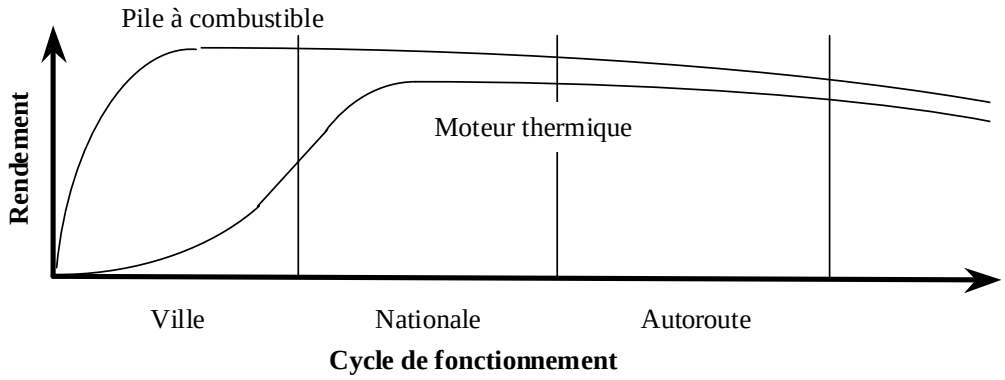



**Figure I-11 : Profil des rendements d'un véhicule à moteur thermique ou à pile à combustible [28].**

### *I - 3.2.2 Principe de la pile à combustible*

#### a ) Rappels de thermodynamique

Une pile à combustible est un empilement de cellules élémentaires dans lesquelles de l'hydrogène réagit avec de l'oxygène pour produire de l'eau, de la chaleur et de l'énergie électrique. Dans le cas des piles hydrogène / oxygène à électrolyte acide comme la PEMFC les deux demi-réactions s'écrivent :

$$\begin{aligned} &\mathrm{H_2} \leftrightarrow 2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e^-} \\ &\tfrac{1}{2}\mathrm{O_2} + 2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e^-} \leftrightarrow \mathrm{H_2O} \end{aligned} \qquad \text{( I-1 )}$$

L'énergie de combustion des deux réactifs est transformée en travail électrique, travail des forces de pression et chaleur (premier principe de la thermodynamique).

$$dU = \left(-\delta W_{élec} + \delta W_{press}\right) + \delta Q \qquad \text{( I-2 )}$$

avec

$\delta W_{élec}$ : travail électrique fourni.

$\delta Q$ : chaleur reçue.

Sachant que le travail des forces de pression s'exprime par la relation $\delta W_{press} = -PdV$ , le travail électrique utilisable issu de cette réaction vaut :

$$\delta W_{élec} = -dH + VdP + \delta Q \qquad \text{( I-3 )}$$

Dans le cas où le réacteur travaille à pression et température constante, on peut écrire :

$$\delta W_{élec} = -dH + \delta Q \qquad \text{( I-4 )}$$

Le second principe de la thermodynamique nous amène à introduire la fonction entropie $S$ dont la variation au cours d'une transformation est donnée par :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad \text{( I-5 )}$$

Ainsi, la part d'énergie échangée sous forme de travail électrique est de la forme :

$$\delta W_{élec} = -dG = -\left(dH - TdS\right) \qquad \text{( I-6 )}$$

Dans le cas général, sous l'effet des échanges d'énergie avec l'extérieur, un système passe d'un état d'équilibre à un autre selon une transformation qui peut être réversible ou irréversible. Une transformation réversible suppose que celle-ci est constituée d'une infinité d'états d'équilibre successifs. Ainsi, à partir des constantes thermodynamiques données pour les réactions mises en jeu dans le système, il est possible de connaître le « travail réversible » qui peut être obtenu sous forme électrique par mole de combustible (Tableau I-6).

**Tableau I-6 : Données thermodynamiques à 25°C de quelques réactions de pile à combustible [30] (par mole)**

| Réaction | ΔG (kJ) | ΔH (kJ) | ΔS (J/°K) | n ($e^-$ échangés) |
|---|---|---|---|---|
| $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(l)$ | -237 | -285 | -162 | 2 |
| $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(g)$ | -229 | -242 | -44 | 2 |
| $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ | -137 | -110 | +89 | 2 |
| $C + O_2 \rightarrow CO_2$ | -394 | -384 | +33 | 4 |
| $CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(l)$ | -704 | -727 | -77 | 6 |
| $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O(l)$ | -802 | -804 | -6 | 8 |

Dans la réalité, le passage d'un état à un autre se déroule généralement hors équilibre, de manière irréversible. Ainsi, la fonction entropie se décompose en deux termes :

$$dS = \frac{\delta Q_{réversible}}{T} + \frac{\delta Q_{irréversible}}{T} \text{ avec } \delta Q_{irréversible} > 0 \qquad \text{( I-7 )}$$

Cela signifie que dans la pratique, le « travail réversible » n'est jamais le travail électrique réellement fourni, mais constitue la limite théorique de ce que peut fournir le système.

### b ) Tension d'une pile à combustible

La tension de la pile est la différence de potentiel électrique entre les phases conductrices électroniques à l'interface desquelles ont lieu respectivement les demi-réactions de l'anode et de la cathode. Pour chaque demi-réaction, le potentiel de l'électrode correspondante s'exprime de la manière suivante :

$$e = -\frac{\Delta G_{1/2\,\text{réaction}}}{nF} \qquad \text{( I-8 )}$$

avec

$n$ : nombre d'électrons échangés

$F$ : constante de Faraday (96500 C)

Au repos, le système est en équilibre thermique et mécanique, mais pas nécessairement en équilibre chimique. Si les espèces ne sont pas suffisamment électroactives pour que la demi-réaction ait lieu très rapidement dans les deux sens, l'équilibre n'est pas atteint. En revanche, dans le cas contraire, la pile est dans des conditions réversibles. La pile possède alors une tension égale à la tension réversible, définie comme suit :

$$E_{rév} = \frac{\Delta G_{réversible}}{nF} \qquad \text{( I-9 )}$$

L'enthalpie de réaction $\Delta H$ dépend très peu de la température et de la pression, et l'entropie des espèces réactives varie en fonction de la pression :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) = R\ln(P) \qquad \text{( I-10 )}$$

Finalement, le potentiel réversible de la pile varie de la manière suivante :

$$E_{rév} = E^0_{rév} + \frac{\Delta S_0}{nF}(T - T_0) + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{P_{H_2}}{P_0}\left(\frac{P_{O_2}}{P_0}\right)^{\frac{1}{2}}\right) \qquad \text{( I-11 )}$$

avec

$R$ : constante des gaz (8,31 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$)

$P_{H2}/P_0$ : pression partielle d'hydrogène côté anode / pression de référence (1 atm)

$P_{O2}/P_0$ : pression partielle d'oxygène côté cathode / pression de référence

$E°_{rév}$ : potentiel réversible dans l'état standard à $T_0$ = 25°C et $P_0$ = 1 atm.

Pour la pile à combustible hydrogène / oxygène, ce potentiel théorique a pour valeur 1,23 V à 25°C et sous 1 atm. Mais il n'est jamais observé, car même au repos l'électroactivité de l'oxygène sur le catalyseur n'est pas suffisante.

Lorsque la pile fournit du courant, il y a destruction des équilibres thermique, mécanique… La tension de la pile s'écarte alors de la tension théorique du fait des irréversibilités de la réaction. Ainsi, on définit pour chaque électrode la surtension $\eta$ telle que :

$$\eta = e_{rév} - e \qquad \text{( I-12 )}$$

Celle-ci est liée à la production d'entropie et à l'intensité $I$ du courant produit par la relation :

$$T\frac{dS_{irrév}}{dt} = I\eta \qquad \text{( I-13 )}$$

Les processus irréversibles mis en jeu au cours de la réaction induisent donc une chute de la tension de la pile due aux surtensions qui leur sont associées :

→ Transfert de charge au niveau du catalyseur (surtension d'activation),

→ Transport des protons dans l'électrolyte (surtension ohmique),

→ Transport des espèces réactives vers le lieu de la réaction (diffusion), et évacuation des produits (noyage).

Leur impact sur la tension de pile dépend en grande partie de la vitesse de réaction, c'est-à-dire de l'intensité du courant produit (Figure I-12).

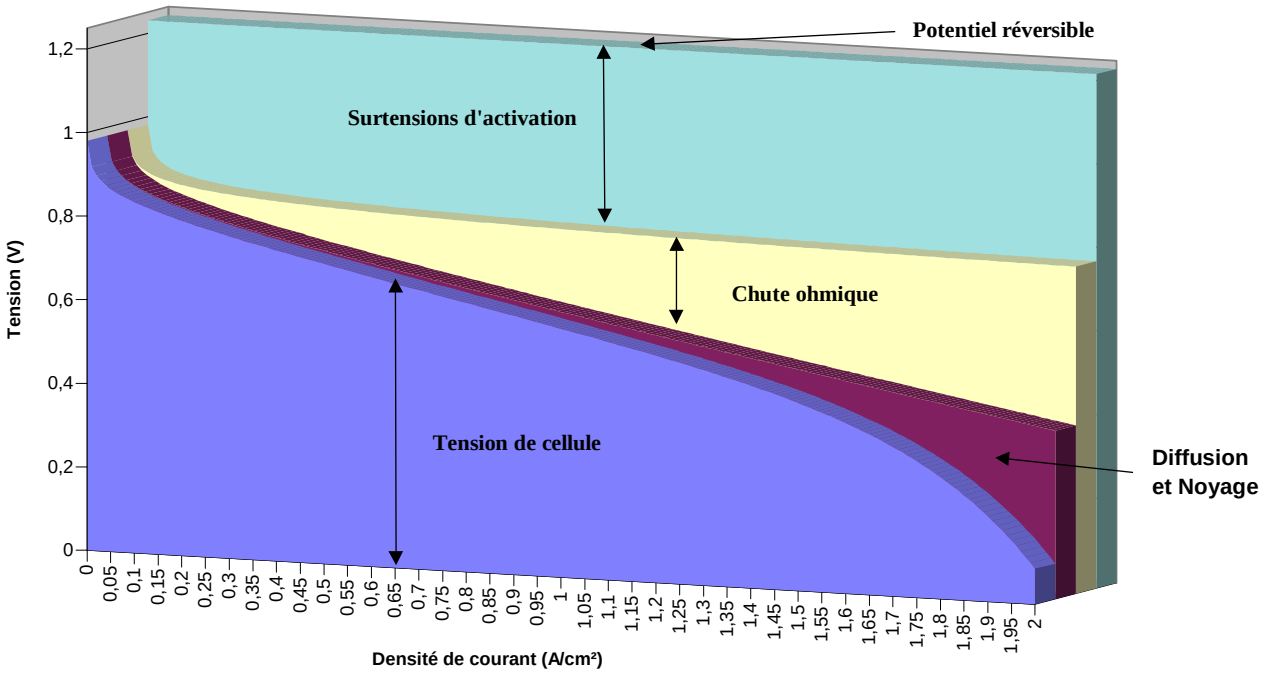



**Figure I-12 : Visualisation des irréversibilités de la réaction sur une caractéristique tension-courant**

### c ) Rendement d'une pile à combustible

Le rendement énergétique global d'une pile à combustible hydrogène / oxygène compare l'énergie apportée par le flux de combustible injecté dans le système au travail électrique fourni. L'énergie apportée par le combustible est la chaleur qu'aurait échangé le système avec l'extérieur si la combustion directe de tout l'hydrogène injecté avait eu lieu. Le rendement s'exprime alors de la manière suivante :

$$\rho = \frac{W_{élec}}{F_{H_2}\Delta H} = \frac{UI}{F_{H_2}\Delta H} \qquad \text{( I-14 )}$$

avec $F_{H_2}$ le débit molaire d'hydrogène injecté.

Ce rendement est à distinguer du rendement réversible de la réaction électrochimique, qui n'est que le rendement théorique maximal de la réaction :

$$\rho_{rév} = \frac{\Delta G_{rév}}{\Delta H} = 1 - T\frac{\Delta S_{rév}}{\Delta H} \qquad \text{( I-15 )}$$

Celui-ci vaut 83 % à 25°C et sous 1 atm (cf. Annexe 1).

De là vient principalement l'intérêt que suscitent les piles à combustible, qui échappent à la limite de rendement imposé par le théorème de Carnot. Cependant il ne faut pas oublier que les pertes dues aux irréversibilités n'apparaissent pas dans la relation (I-15), alors qu'elles ont empêché pendant longtemps le développement de ce type de générateur électrochimique.

## *I - 3.2.3 Pile à combustible, groupe électrogène, chaîne de traction électrique*

Une cellule élémentaire de pile à combustible est un montage constitué d'un assemblage électrode-membrane-électrode (noté EME), inséré entre deux collecteurs de courant (Figure I-13). Ces derniers permettent le passage des fluides, y compris celui de refroidissement. On parle aussi bien

de cellule lorsque celle-ci est considérée seule, montée sur un support assurant son alimentation et sa régulation thermique, ou au sein d'un empilement.

Une pile proprement dite (en anglais *stack*) est donc un empilement de ces cellules élémentaires (Figure I-13), connectées en série d'un point vue électrique, et en parallèle d'un point de vue hydraulique. Les collecteurs de courant deviennent des plaques bipolaires séparant les assemblages EME.

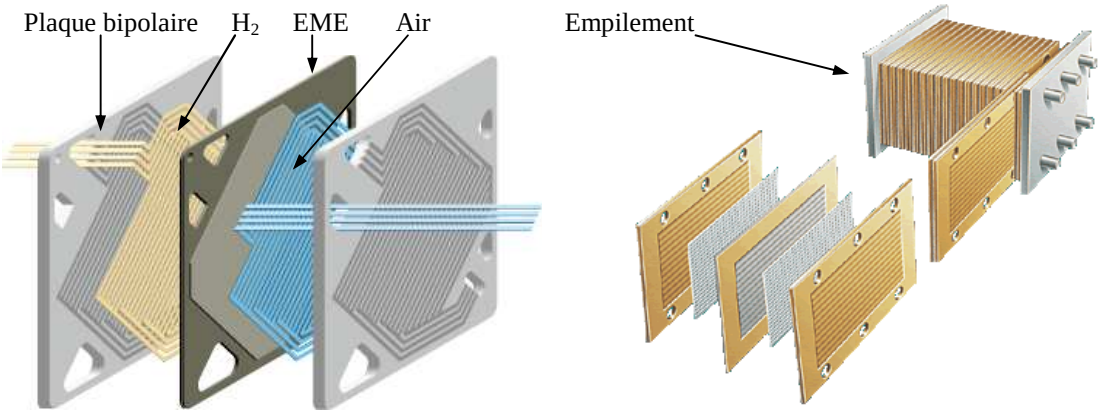



**Figure I-13 : Cellule élémentaire et empilement**

Un groupe électrogène (Figure I-14), ou module de puissance (en anglais *Power Module*) est défini comme un système réalisant *de façon autonome* la conversion de l'énergie de combustion d'un carburant en énergie électrique *directement utilisable*. La pile est accompagnée d'équipements auxiliaires pour que sa fonction principale, la fourniture d'énergie électrique, puisse être remplie. Ces composants assurent l'approvisionnement des réactifs, leur conditionnement, l'évacuation des produits, de la chaleur, la conduction et la transformation de l'électricité au profit du groupe motopropulseur et des auxiliaires, etc.

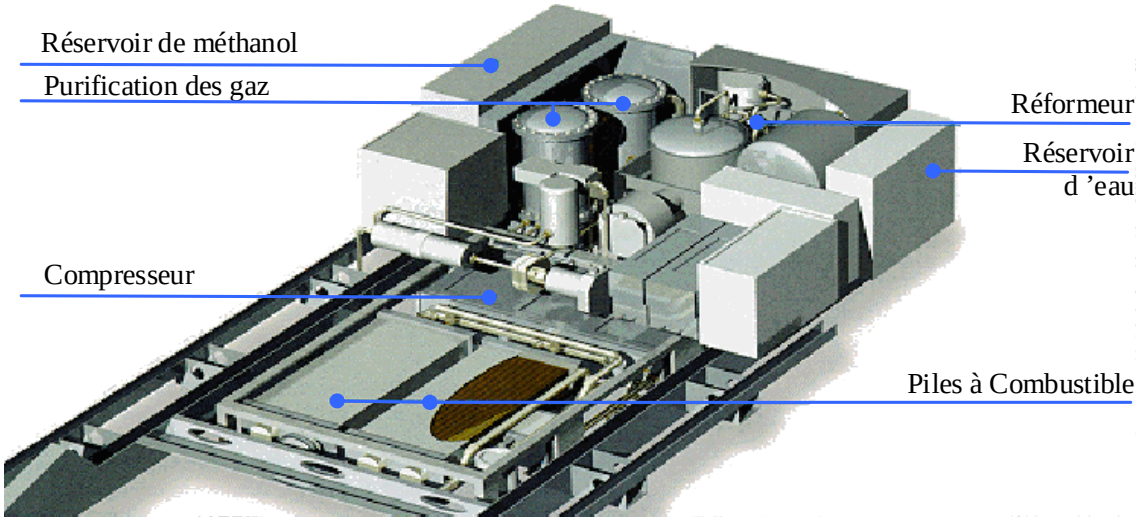



**Figure I-14 : Groupe électrogène du véhicule Necar3**

Enfin, la chaîne de traction électrique est constituée de l'ensemble des systèmes intervenant dans la conversion d'énergie, depuis la sortie du réservoir de carburant jusqu'aux roues (Figure I-15). Le groupe électrogène à pile à combustible est l'un des éléments principaux de cette chaîne de traction, où l'on peut distinguer deux autres composants majeurs : le groupe motopropulseur et l'éventuel stockage secondaire d'énergie. Le premier réalise la conversion d'énergie électrique → mécanique,

et le second est un stockage tampon d'énergie électrique ou mécanique. Ceux-ci seront à l'origine de la demande de puissance électrique vers le groupe électrogène.

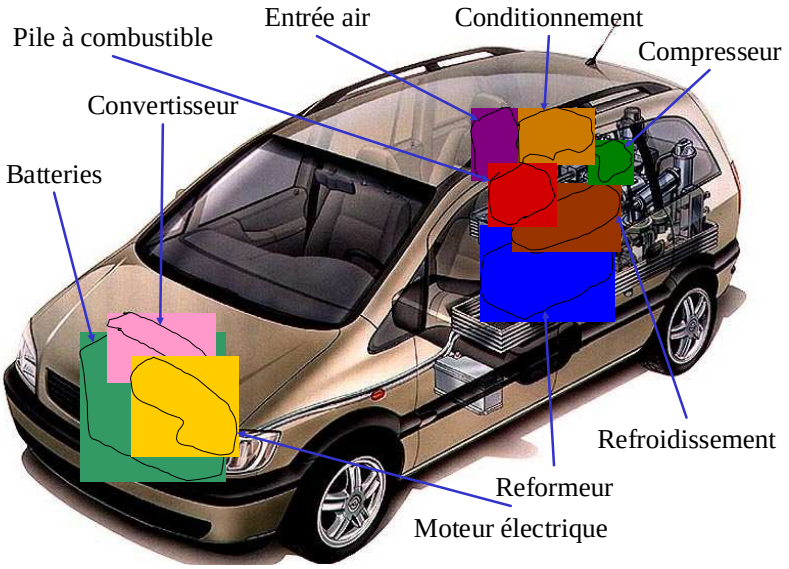



**Figure I-15 : Chaîne de traction électrique de l'Opel Zafira (version 1998).**

## I - 3.3 Les démonstrateurs de véhicule à pile à combustible

C'est en 1993 que le premier prototype de véhicule à pile à combustible à membrane échangeuse de protons voit le jour. Présenté par Ballard, ce bus est alimenté par de l'hydrogène stocké sous pression.

On compte aujourd'hui de nombreuses réalisations. Une bonne partie de celles-ci est composée de démonstrateurs de petite taille, destinés à montrer la faisabilité d'une chaîne de motorisation à pile à combustible. Ces véhicules, généralement présentés par des constructeurs de pile à combustible, sont souvent limités en puissance (Tableau I-7), et imaginés pour des applications de niche (petits véhicules utilitaires, chariot élévateur …).

D'autres démonstrateurs traduisent une volonté de réaliser un véhicule répondant au cahier des charges du VPE. Ils sont en quasi-totalité le fruit des travaux des principaux constructeurs automobiles mondiaux. Parmi les fabricants de pile, seul Ballard, l'un des pionniers dans la fabrication de PEMFC et aujourd'hui leader mondial en la matière, est parvenu à réaliser un prototype représentatif dès 1995 (Tableau I-8). Celui-ci était un bus alimenté par de l'hydrogène comprimé à 250 bars stocké sur le toit du véhicule [31].

A partir de 1997, des programmes d'essais de bus Ballard ont été lancés, permettant d'étudier une flotte de bus en situation réelle d'exploitation dans une zone urbaine [32]. Ballard a fourni trois bus de troisième génération (pré-production) fonctionnant avec de l'hydrogène stocké sous pression à la ville de Chicago, puis trois autres prototypes à la ville de Vancouver. Ces projets étant aujourd'hui terminés [33] [34], Xcellsis (compagnie créée en 1998 par Ballard, Daimler Chrysler et Ford et reprenant toute l'activité « système à pile à combustible » de Ballard) prévoit la commercialisation de bus de quatrième génération pour 2002.

**Tableau I-7 : Quelques caractéristiques des démonstrateurs des fabricants de PAC**

| | Carburant | Stockage Carburant | Puissance Module(s) | Batterie | Autonomie km | Vitesse Maxi km/h | Poids Véhicule kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| En. Partners 1993 [35] | $H_2$ | 200 bars 1 kg | 15kW | OUI | 90 | 90 | 1.350 |
| En. Partners 1995 [35] | $H_2$ | 200 bars 0,7 kg | 7,5kW | NON | 70 | 25 | 675 |
| En. Partners 1996 [35] | $H_2$ | 200 bars 2 kg | 10kw | NON | 130 | 25 | 600 |
| Elévateur Siemens 1997 [36] | $H_2$ | Hydrure 2 kg | 10kW | ? | ? | ? | ? |
| Humbolt Un. 1998 [37] | $H_2$ | 200 bars 0,5 kg | 9kW | NON | 50 | 55 | ? |
| Humbolt Un. 1998 [37] | $H_2$ | 140 bars 0,15 kg | 4kW | NON | 25 | 20 | ? |
| H-Power 1998 [38] | $H_2$ | ? | 200W | Pb/acide | 35 | ? | ? |
| Coval H2 1998 [39] | $H_2$ | 200 bars? ? kg | 5kW | Pb/acide | 100? | <50? | 2.000 |
| Zevco Taxi 1999 | $H_2$ | ? | 5kW (AFC) | OUI | ? | ? | ? |

Le premier constructeur automobile à s'être lancé dans la pile à combustible de type PEMFC est Daimler-Benz, avec 4 démonstrateurs de véhicule pour particulier réalisés depuis 1994 (NECAR 1 à 4 [40] [41] [42]). Le constructeur prévoit la sortie de ses premiers véhicules à pile à combustible de série pour 2004.

Jusqu'à mi-1997, le seul autre constructeur ayant réalisé des prototypes de véhicules électriques à PAC, hybrides ou non était Toyota (2) [43] [44] [45].

Depuis fin 1997, les réalisations de nombreux autres constructeurs se multiplient : Mazda, Renault, Daimler, Opel (2), General Motors (2), Ford, Nissan, Honda (2), Daihatsu.

Ballard est le principal fournisseur de piles à combustible pour l'application automobile : 9 des 21 véhicules cités ci-dessous (Tableau I-8) sont propulsés à l'aide d'une pile Ballard. Le modèle le plus utilisé est le Mark 7 ou 700 (version $H_2$ pur, ou pour reformât d'hydrocarbure) : 25 kW nominaux, 35 kW en pic, monté par deux dans les véhicules. Des densités de puissance d'environ 1 kW/l et 0.75 kW/kg sont atteintes. La dernière génération, le Mark 900, équipant la Ford FC5 et la prochaine Necar5 semble répondre mieux que jamais au cahier des charges du véhicule. Certains auxiliaires permettant son fonctionnement sont associés directement à la pile pour obtenir des densités de puissance optimales : 1 kW/l et 0.89 kW/kg (système complet hors compresseur et reformeur) pour une puissance de 80 kW en pic [46].

Les projets en cours concernant des démonstrateurs sont nombreux. Des alliances entre constructeurs ont vu le jour, la plus importante étant la « California Fuel Cell Partnership ». Elle rassemble à l'heure actuelle Ballard, Daimler-Chrysler, Ford, Honda, Hyundai, Nissan et Volkswagen pour la chaîne de traction à pile à combustible, ainsi que des compagnies liées à la production de combustible (BP, Shell…) et des partenaires gouvernementaux américains (ex. : DOE). L'objectif est la réalisation de 70 prototypes de véhicules entre 2000 et 2003, afin de pouvoir envisager le démarrage de la production en série en 2003.

**Tableau I-8 : Caractéristiques des prototypes des constructeurs automobiles dans le monde.**

| | Carburant | Stockage Carburant | Puissance Module(s) | Batterie | Autonomie Km | Vitesse Maxi km/h | Poids Véhicule Kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Daimler Necar1 1994 | $H_2$ | 300 bars ? kg | 50kW (Ballard) | NON | 130 | 80 | 3.500 |
| Bus Ballard 1995 [31] | $H_2$ | 250 bars ? kg | 190kW (Ballard) | NON | 400 | ? | ? |
| Daimler Necar2 1996 [40] | $H_2$ | 250 bars 5 kg | 50kW (Ballard) | NON | 250 | 110 | ? |
| Toyota RAV4-FCEV 1996 [43] | $H_2$ | Hydrure 2 kg | 20kW? (Toyota) | Pb/acide | 250 | >100 | ? |
| Daimler Necar3 1997 [41] | $CH_3OH$ | Liquide 38 litres | 50kW (Ballard) | NON | 400 | 120 | ? |
| Daimler Nebus 1997 [42] | $H_2$ | 300 bars 21 kg | 250kW (Ballard) | NON | 250 | 80 | 14.000 |
| Toyota RAV4-FCEV 1997 [44] | $CH_3OH$ | Liquide ? l | 25kW (Toyota) | Ni/MH | 500 | 125 | ? |
| Mazda Demio 1997 [47] | $H_2$ | Hydrure ? kg | 20kW | Super-capacité 20 kW | 170 | 90 | ? |
| Renault FEVER 1998 [48] | $H_2$ | Liquide 20°K/8 kg | 30kW (De Nora) | Ni/MH 45 kW | 400 | 140 | ? |
| Opel Sintra 1998 [49] [50] | $CH_3OH$ | Liquide 40 l | 50kW (GM) | ? | ? | 150 | 1.800 |
| Opel Zafira 1998 [50] [51] | $CH_3OH$ | Liquide 54 l | 50kW (GM) | OUI | ? | 120 | 1.850 |
| GM Precept 1999 (×2) [46] | $H_2$ | Hydrure 100 l | 75kW (GM) | Batterie ou NON | 800 | ? | ? |
| Ford P2000 HFC 1999 [46] | $H_2$ | Comprimé | 70kW (Ballard) | NON | 160 | 130 | 1.520 |
| Daimler NECAR4 1999 [46] [52] | $H_2$ | Liquide 20°K/7 kg | 70kW (Ballard) | NON | 450 | 145 | 1.250 |
| Nissan FCEV 1999 [46] | $CH_3OH$ | Liquide 40 l | 70kW (Ballard) | Li/ion | ? | ? | ? |
| Honda FCX-V1 1999 [46] | $H_2$ | Hydrure | 70kW (Ballard) | ? | ? | ? | ? |
| Honda FCX-V2 1999 [46] | $CH_3OH$ | Liquide | 60kW (Honda) | ? | ? | ? | ? |
| Daihatsu FC-EV 1999 [46] | $CH_3OH$ | Liquide | 16kW | Ni/MH | ? | ? | ? |
| Opel Zafira Hydrogen1 2000 [50] | $H_2$ | Liquide 20°K/5kg | 75kW (GM) | ? | 400 | 140 | 1.575 |
| Ford Th!nk FC5 2000 [46] | $CH_3OH$ | Liquide ? | 75kW (Ballard) | ? | ? | ? | ? |
| Daimler Necar5 2000 ? [53] | $CH_3OH$ | Liquide ? | 75kW (Ballard) | ? | ? | ? | ? |

## I - 3.4 Etat actuel publié des caractéristiques de ces véhicules

Si le cahier des charges fonctionnel de ces démonstrateurs de véhicule à pile à combustible est rarement précisé, les données disponibles permettent d'évaluer par rapport aux fonctions de base du véhicule les points mis en valeur par les différentes réalisations, ou par les différents projets.

Tout au long de ce chapitre, le Tableau I-1 est repris fonction par fonction en utilisant des tableaux à deux colonnes utilisant toujours le même formalisme : critère à gauche, commentaire à droite.

### *I - 3.4.1 Fonction performances et consommation*

Les performances détaillées de ces véhicules sont rarement publiées. Il n'est possible d'obtenir pour ce point que les objectifs annoncés dans les projets, sans savoir s'ils ont été atteints ou non. Les performances attendues des véhicules à PAC varient d'un programme à l'autre, mais de manière générale, celles-ci sont proches des critères suivants :

| **Critère** | **Réponse au critère et Commentaire** |
|---|---|
| Démarrage, | Démarrage en côte sur une pente à 30% [54], |
| Vitesses stables sur le plat et | Vitesse maximale stable sur le plat (sa valeur varie selon les projets), |
| en côte, | Vitesse stable sur une côte à 3%, |
| | Vitesse stable sur 5 km à 7%, |
| Accélérations, | Accélération de 0 à 96 km/h en 12s [55] ou selon le type de véhicule en 10 à 20s [54], |
| Autonomie comparable à celle des véhicules actuels. | Autonomie supérieure à 500 km sur cycle autoroutier. |
| Minimisation des pertes d'énergie au repos. | Stockage de combustible sur une longue durée : problème avec l'hydrogène liquide à 20°K (pertes supérieures à 1% par jour d'après Michel et al. [56]). Les recherches dans ce domaine vont dans le sens d'un stockage cryogénique supportant des pressions élevées, de manière à retarder au maximum les fuites par ébullition. |

Parmi ces critères, les points cruciaux pour le dimensionnement du système sont le temps d'accélération et la vitesse maximale en montée, qui vont déterminer la puissance du groupe électrogène [55]. Malheureusement ce ne sont ici que des objectifs annoncés, les seules données disponibles sur les prototypes existants étant généralement la vitesse maximale sur le plat et l'autonomie en vitesse stabilisée.

### *I - 3.4.2 Fonction confort d'utilisation*

Le plancher « sandwich » de la Mercedes Class A et le haut degré d'intégration obtenu permettent de loger toute la chaîne de traction de la Necar 4, stockage d'hydrogène liquide compris, dans cet espace. Sur tous les autres démonstrateurs, l'encombrement des différents éléments de la chaîne de motorisation pénalisent l'habitabilité du véhicule par rapport aux versions à moteur à combustion interne. La répartition du poids des différents éléments donne un aperçu des principaux composants du système en dehors de la pile elle-même.

**Tableau I-9 : Poids comparé des différents éléments d'un groupe électrogène [57]**

| **Groupe électrogène (sauf reformeur)** | | **Unité de reformage d'essence** | |
|---|---|---|---|
| **Composant** | Poids (% du GE) | **Composant** | Poids (% du GE) |
| Pile à combustible | 35 | Reformeur | 22 |
| Brûleur catalytique | 8 | Conditionneur | 10 |
| Compresseur | 3 | Alimentation eau | 9 |
| Refroidissement | 12 | Alimentation essence | 1 |
| **Total** | **58** | **Total** | **42** |

La pile à combustible ne représente que le tiers de la masse du groupe électrogène. Ceci met en lumière l'importance des autres éléments du système et montre que du point de vue de la compacité comme aux niveaux des rendement et coût, c'est bien le système complet et non pas la pile seule qu'il faut optimiser.

| | |
|---|---|
| Habitabilité. | Comparable au véhicule thermique (Necar 4) |
| Niveau sonore, vibrations. | Bruit du compresseur d'air [41], parfois fort [58].<br>Nécessite une insonorisation. |
| Conduite simple. | Comparable à un véhicule électrique classique [32].<br>Supervision par un ordinateur de bord.<br>Temps de démarrage long (plusieurs minutes). |
| Facilité d'entretien. | Aucune information disponible. |
| Possibilité d'implantation d'équipements de confort | Aucune information disponible, mais la puissance disponible sur les démonstrateurs récents semble suffisante pour satisfaire cette fonction. |
| Recharge en énergie simple et rapide. | Hydrogène à 350 bars : 5 à 10 mn [55]<br>Hydrogène liquide : ?<br>Hydrure métallique : 20 à 60 mn [59]<br>Combustible liquide : idem essence. |

Aucun de ces stockages n'offre une recharge simple, à part dans le cas d'un combustible de mêmes caractéristiques que l'essence.

Remarque : Le temps de recharge d'un véhicule à essence est très court si l'on regarde la puissance transmise au véhicule. Du fait de la densité d'énergie contenue dans l'essence et du débit injecté dans le réservoir, cette puissance est proche de 20 MW (valeur impressionnante si l'on compare à la recharge d'un véhicule électrique à batterie).

Le remplissage des réservoirs se heurte à divers problèmes selon le combustible stocké. Ce remplissage est souvent long (ex. : vitesse d'adsorption, échauffement dû à la compression [55], etc.), coûteux en énergie (de compression, et pire encore de liquéfaction), et nécessite des mesures de sécurité draconiennes. Enfin la capacité au cyclage est peu favorable pour les hydrures (100 à 1000 cycles), et un empoisonnement est possible si l'hydrogène apporté contient plus de 100 ppm d'impuretés [59].

D'après [28], la réalisation d'une infrastructure de distribution d'hydrogène sous pression ne peut être envisagée qu'à moyen ou long terme, après une phase de transition pendant laquelle les véhicules à PAC seraient alimentés par des carburants liquides (essence, diesel, méthanol...).

### *I - 3.4.3 Fonction fiabilité*

| | |
|---|---|
| Tolérance aux contraintes liées à l'environnement (températures extrêmes). | Objectif : démarrage à –40°C<br>Réalisé : démarrage à –20°C [14] [46] pour les piles Ballard et GM. |
| Longévité. | Objectif du PNGV : supérieure à 5.000 heures (soit environ 150.000 km [28]).<br>Les piles existantes réalisent déjà cette performance. |

La présence d'eau pure dans le système (refroidissement, humidification, présence dans l'électrolyte), est le principal obstacle au fonctionnement à basse température. Le cahier des charges général du véhicule pour particulier est parfois revu pour permettre l'intégration du groupe électrogène. Ainsi, dans le cas du démarrage à froid, Ford [14] et Chrysler [28] fixent comme objectif que le système soit capable de fournir 100% de sa puissance après 30 à 45 secondes (au lieu de quelques secondes pour les véhicules actuels).

### *I - 3.4.4 Fonction sécurité passive*

| | |
|---|---|
| Réservoir de combustible sûr (au repos, au cours de l'utilisation, au cours du remplissage). | Tests de validation : surchauffe importante et sur une longue durée, impacts simulant des accidents, chutes sur des sols durs, tir à balle, etc. [54] [59]<br>La pression de service est souvent inférieure ou égale à la norme américaine pour le gaz naturel (250 bars [31]).<br>Pas d'informations sur le remplissage. |
| Comportement du système en cas d'accident | Aucune donnée disponible en dehors des essais sur réservoir. |

### *I - 3.4.5 Fonction coût*

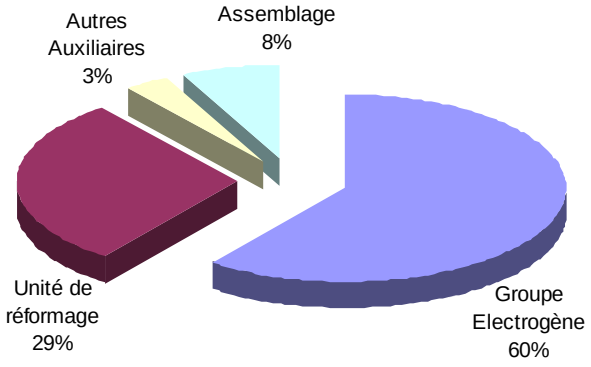
Le coût doit être équivalent à celui des véhicules actuels, autant à la production qu'à l'utilisation. D'après [28], une chaîne de motorisation à essence coûterait à l'heure actuelle environ 2500 à 3000 $.

Le système complet était estimé à plus de 5000 $/kW en 1997 [60]. Les prévisions annonçaient alors que le prix de la pile seule descendrait rapidement (2000) à 1000 $/kW [61], ce qui conviendrait pour les applications stationnaires.

Les objectifs pour l'automobile sont nettement plus ambitieux. Le PNGV a fixé comme objectif 30 $/kW pour un groupe électrogène (à l'exclusion des équipements de stockage et de conversion du combustible en hydrogène). Les estimations sont variables selon les sources bibliographiques, puisque celles-ci dépendent d'un certain nombre d'hypothèses [61] (amélioration des performances, réduction du taux de platine, baisse des coûts due à une production de masse...). L'objectif ne semble pas atteint pour l'instant, même si des progrès considérables ont été réalisés ces dernières années (Tableau I-10). Les chiffres présentés sont le résultat d'une étude de coûts réalisée par Arthur D Little en collaboration avec Argonne National Laboratory (ADL = estimations de cette étude, PNGV = objectifs du PNGV pour l'année 2000 ou 2004). Cette analyse prend comme référence un groupe électrogène de *50kW alimenté par de l'essence*, et suppose une production de *500.000 véhicules* par an [57].

**Tableau I-10 : Décomposition du coût du système en $/kW [57].**

| | **ADL 2000** | **PNGV 2000** | **PNGV 2004** |
|---|---|---|---|
| Groupe électrogène | 177 | 100 | 40 |
| Reformeur | 86 | 30 | 10 |
| Autres auxiliaires | 10 | - | - |
| Assemblage | 21 | - | - |
| **Total** | 294 | 130 | 50 |




La partie appelée « groupe électrogène » concerne ici l'ensemble pile + auxiliaires (compresseur, refroidissement…) sans le reformeur. Son coût estimé se décompose de la manière suivante (Figure I-16) :

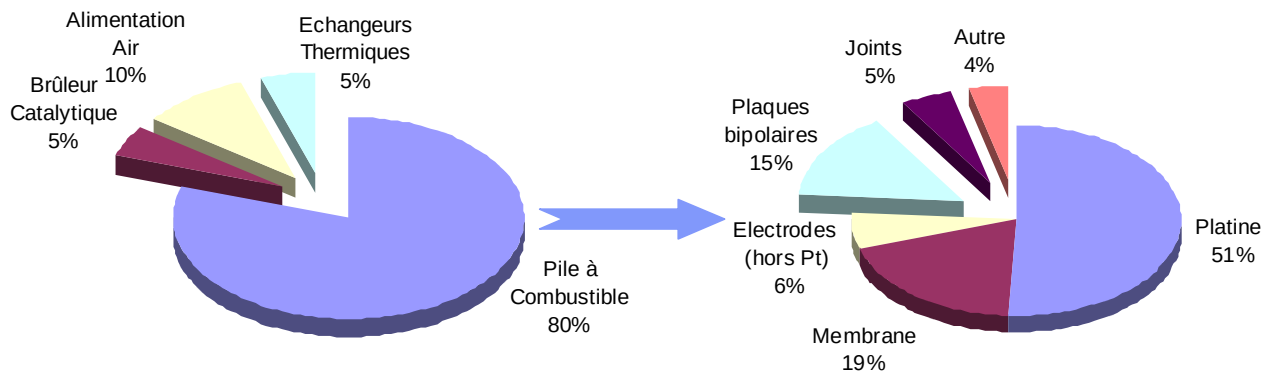



**Figure I-16 : Décomposition du coût d'une pile à combustible**

Il est frappant de constater la place du platine dans cette décomposition des coûts d'une pile à combustible. Même si une optimisation du système complet incluant la pile est à même de réduire considérablement les coûts, le platine restera un point critique. Sa teneur dans chaque véhicule devra être minimale. Mais le problème du platine ne se limite pas à un point de vue technique, puisque son prix varie au fil du temps, en fonction de l'offre et de la demande. L'introduction de véhicules à pile à combustible pourrait être un facteur de bouleversement dans ce domaine. En fonction du nombre de véhicules produit par an, les estimations indiquent que la production actuelle pourrait être considérablement augmentée. D'après l'étude prise comme référence ici [57], 500.000 véhicules demanderaient environ 52 tonnes de platine (reformeur compris), la production annuelle ayant été de 73 tonnes en 1996. En outre, les réserves mondiales estimées en 1995 sont de 5000 tonnes.

### *I - 3.4.6 Fonction respect de l'environnement*

| | |
|---|---|
| Emissions faibles. | Aucune information sauf pour les démonstrateurs embarquant de l'hydrogène moléculaire qui sont à émission nulle. |
| Production et recyclage | Aucune donnée disponible |

Si un véhicule embarquant de l'hydrogène est bien à émission nulle, ce n'est pas nécessairement le cas de l'unité de production qui lui a permis d'obtenir cet hydrogène. Le problème du combustible est un aspect qui nécessite une étude plus détaillée (voir paragraphe II - 1.2).

### *I - 3.4.7 Rendement de ces véhicules*

Le rendement n'apparaît pas explicitement dans l'analyse fonctionnelle, mais a un impact important sur les émissions (en particulier de $CO_2$), et également sur les volumes et masses du système de conversion d'énergie et du stockage de combustible, et donc sur l'habitabilité, l'autonomie… Les rendements obtenus par les démonstrateurs sont rarement précisés. Seul Daimler annonce quelques chiffres : Necar2 aurait un rendement d'environ 29 % pour un cycle de conduite normalisé européen, à comparer aux 26 % obtenus par les meilleurs véhicules diesels dans les mêmes conditions [62].

### *I - 3.4.8 L'hybridation : un moyen de répondre aux spécifications du groupe électrogène*

Comme dans le cas du moteur thermique (voir paragraphe I - 2.2), une chaîne de traction à pile à combustible peut être hybride, la pile étant la source d'énergie principale. Dans ce cas la seconde source est soit une batterie ou une supercapacité située entre le groupe électrogène et le groupe motopropulseur, soit un stockage d'énergie mécanique par volant d'inertie au niveau du groupe motopropulseur (Figure I-17). Ces sources secondaires sont réversibles.

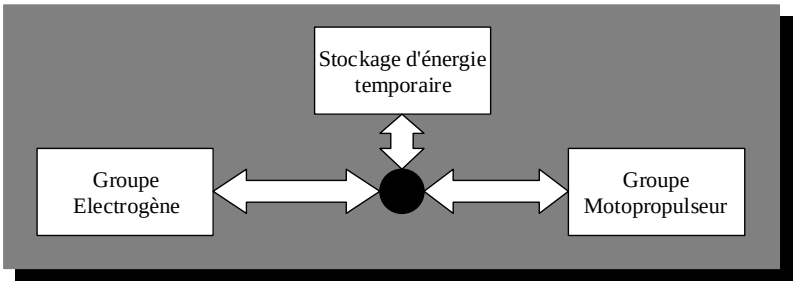



**Figure I-17 : Echanges d'énergie dans une chaîne de traction hybride**

→ Intérêt de l'hybridation dans la réponse au cahier des charges

Le groupe électrogène doit être capable de répondre très rapidement aux variations de puissance, ce qui est théoriquement le cas sans difficulté pour la pile, mais qui est plus délicat pour ses auxiliaires (compresseurs...). Le problème se complique encore si le véhicule utilise un carburant reformé, le comportement dynamique du reformeur étant beaucoup moins bon que celui du module. En effet, son rendement chute pendant les périodes transitoires [63] et l'augmentation trop lente du débit d'hydrogène limite l'accélération.

Enfin, cette technique permet de récupérer l'énergie de freinage, qui peut représenter jusqu'à 20 à 30% de l'énergie de roulage en cycle urbain [44].

L'hybridation du groupe électrogène peut être plus ou moins importante. Deux solutions sont à distinguer : d'une part l'assistance du groupe électrogène par une batterie, une supercapacité ou un volant d'inertie ; et d'autre part la recharge permanente d'une batterie assurant la fourniture de puissance au groupe motopropulseur ("Range extender").

La première technique est utilisée par Toyota, Renault et General Motors. La pile à combustible est dimensionnée pour subvenir aux besoins en puissance sur les longues durées (vitesse maximale stable sur le plat et les pentes faibles). En revanche, elle est assistée par la batterie dans tous les cas de demande de puissance importante et de courte durée (accélération, montée forte mais de longueur limitée). L'utilisation d'une supercapacité est testée par Mazda, sa fonction se limitant à la récupération de l'énergie de freinage, restituée lors d'accélérations de courte durée.

Le groupe électrogène étant moins puissant, la plage de débit que doit fournir le compresseur d'air est plus faible, et le rendement à basse puissance est amélioré (Figure I-18). Le problème de chute du rendement à basse puissance, rencontré principalement sur les cycles de conduite urbains, prend alors moins d'importance.

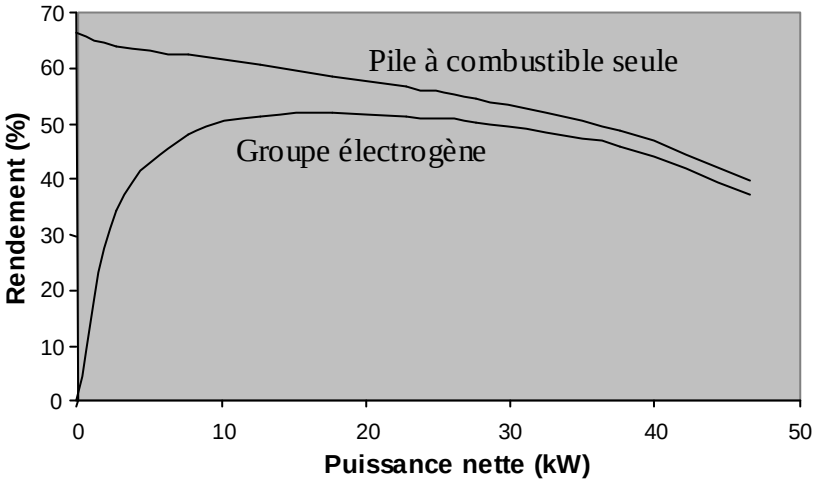



**Figure I-18 : Exemple d'impact des charges parasites sur le rendement [55]**

La technique du “Range Extender” a été choisie par Coval H2 Partners, qui disposait déjà d’un véhicule électrique à batteries au plomb de 15 kW auquel a été ajouté un groupe électrogène à pile à combustible de 5 kW. C’est également l’objet d’un projet européen impliquant Volkswagen, Volvo, Johnson Matthey, Netherland Research Foundation ECN et Ballard [64].

Cette configuration évite au groupe électrogène de fonctionner en mode transitoire, puisqu’il est conçu dans ce cas pour fournir une puissance fixe. Il est donc dimensionné de façon à ce que son rendement soit optimal (objectif du PNGV : 55% du PCI [28]). En revanche, la densité d’énergie d’un tel système est inférieure à celle d’un groupe électrogène simple, ce qui pose des problèmes d’encombrement.

Remarque : Daimler Benz a opté pour une chaîne de traction non-hybride pour les quatre Necar (malgré la présence du reformeur sur Necar3) et pour Nebus. C’est également le cas sur le bus Ballard, et de nombreux autres démonstrateurs embarquant de l’hydrogène moléculaire.

Cette solution peut se justifier par les avantages exprimés dans le tableau suivant :

**Tableau I-11 : Comparaison d’une chaîne de traction avec ou sans hybridation**

| | **Avec hybridation** | **Sans hybridation** |
|---|---|---|
| Avantages | Meilleur rendement à faible puissance<br>Récupération de l’énergie de freinage | Encombrement réduit<br>Gestion d’énergie simplifiée |
| Inconvénients | Encombrement et poids important principalement à cause des batteries | Mauvais rendement à basse puissance<br>Temps de démarrage et temps de réponse longs avec un reformeur. |

## *I - 4 Conclusion*

La faisabilité technique d’un véhicule à pile à combustible est aujourd’hui démontrée, avec des démonstrateurs comme Necar 4, dont les performances et l’habitabilité semblent rivaliser avec celles d’un véhicule classique. Mais l’optimisation du groupe électrogène à pile à combustible reste indispensable si l’on veut obtenir un véhicule rentable. Cette optimisation passe par une compréhension des grands problèmes liés au fonctionnement de la pile, présentés au cours du chapitre suivant. L’application à l’automobile impose en outre une étude en fonctionnement dynamique, dont la simulation est l’objet de ce travail de thèse.

# Chapitre II - Le groupe électrogène à pile à combustible : généralités et problématique

Table des Matières


II - 1 LES GRANDS COMPOSANTS DU GROUPE ELECTROGENE ..... 44

*II - 1.1 Le conditionnement d'entrée-sortie cathode ..... 44*

*II - 1.2 Le conditionnement entrée-sortie anode ..... 45*

II - 1.2.1 Hydrogène moléculaire embarqué ..... 45

II - 1.2.2 Reformage d'hydrocarbures à bord du véhicule ..... 45

II - 1.2.3 Impact sur l'architecture du groupe électrogène ..... 47

*II - 1.3 Les convertisseurs électriques ..... 48*

*II - 1.4 Le refroidissement et l'humidification ..... 49*

*II - 1.5 La pile à combustible ..... 49*

II - 2 LES POINTS CRITIQUES DANS LE FONCTIONNEMENT DU GROUPE ELECTROGENE ..... 52

*II - 2.1 La compression de l'air ..... 52*

*II - 2.2 L'humidification des réactifs – gestion de l'eau ..... 54*

II - 2.2.1 L'apport d'eau ..... 54

II - 2.2.2 La récupération d'eau ..... 55

II - 2.2.3 La gestion hydrique du groupe électrogène ..... 57

II - 3 CONCLUSION ..... 58

Un groupe électrogène à pile a combustible contient l'ensemble des équipements auxiliaires qui sont nécessaires à la pile pour transformer de manière autonome l'énergie stockée dans un combustible en énergie électrique utilisable (Figure I-14). Le stockage du carburant n'y est pas inclus.

Le reformage est souvent exclu de la définition du groupe électrogène (cas du PNGV [28]), sans doute parce qu'il représente à lui seul un équipement complexe. Pourtant, celui-ci a un impact important sur la conception globale du groupe électrogène. Ainsi, alimenter un groupe électrogène prévu pour de l'hydrogène pur avec le reformât d'un hydrocarbure donnera des performances médiocres, voire nulles.

## *II - 1 Les grands composants du groupe électrogène*

La décomposition fonctionnelle présentée au paragraphe I - 3.1.2 permet d'analyser chacun des sous-systèmes séparément (voir Figure I-9), pour les relier ensuite et étudier leurs interactions, entre eux et avec l'extérieur. La Figure II-1 fait apparaître quelques sous-fonctions de base à remplir par les 5 sous-systèmes identifiés lors de la décomposition fonctionnelle pour bon nombre de solutions techniques.

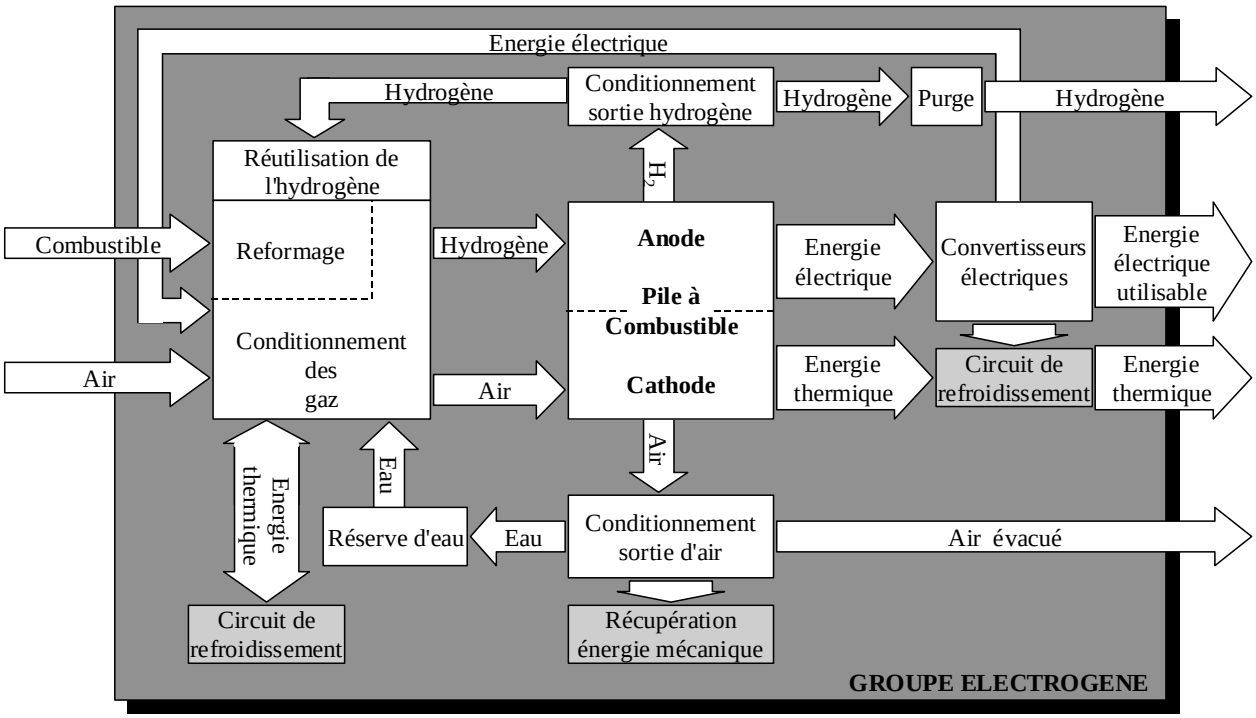



**Figure II-1 : Schéma détaillé d'un groupe électrogène**

### II - 1.1 Le conditionnement d'entrée-sortie cathode

C'est là que l'air est comprimé (ou au moins pompé si l'on travaille à pression atmosphérique), humidifié si cela est nécessaire (Mazda supprime ce point). Il peut éventuellement être enrichi en oxygène (membrane sélective [54] ou réservoir d'oxygène sous pression pour de courtes périodes).

En sortie de cathode, l'air est saturé d'humidité et est accompagné d'un flux d'eau liquide. La récupération d'une partie de l'eau est nécessaire pour répondre en continu aux besoins en eau pour l'humidification des gaz ou de la membrane.

L'utilisation d'une turbine de détente en sortie cathode permet de récupérer une partie non négligeable de l'énergie de compression (jusqu'à 50% [54]). D'après Barbir [65], ceci s'accompagne, pour le groupe électrogène, d'une augmentation du rendement, d'une diminution de la masse (l'ajout d'un équipement est compensé par la réduction de taille du module), et d'une diminution du coût. Mais cela augmente la complexité du système et le bruit.

## II - 1.2 Le conditionnement entrée-sortie anode

Le combustible brûlé dans une PEMFC est de l'hydrogène. Celui-ci peut être stocké ou produit à bord du véhicule à partir d'un hydrocarbure. Par rapport au stockage de l'essence, celui de l'hydrogène est pénalisant pour les performances, le coût et l'encombrement du système global. Dans le cas de combustibles liquides reformés, la technologie des reformeurs embarqués progresse rapidement vers des systèmes performants et peu encombrants (0,75 kW/l pour le reformeur HotSpot de Johnson Matthey [63]). La mise en place d'une infrastructure de distribution d'hydrogène, nécessaire si celui-ci est stocké à bord du véhicule, est une contrainte qui stimule le développement du reformage des combustibles liquides [64].

La nature du combustible stocké à bord du véhicule influe sur l'architecture du groupe électrogène, au niveau des conditionnements d'entrée et de sortie anode. Deux cas doivent être distingués : combustible reformé ou hydrogène moléculaire.

### *II - 1.2.1 Hydrogène moléculaire embarqué*

Les prototypes fonctionnant avec ce type de combustible sont apparus les premiers. Ainsi, le bus Ballard, Necar1, Necar2 et Nebus fonctionnent avec de l'hydrogène stocké sous pression. Le premier RAV4-FCEV de Toyota, la Mazda Demio, le GM Precept et l'une des Honda FCX utilisent de leur côté des hydrures métalliques rechargeables, et la Renault FEVER, la Necar4 et l'Opel Zafira expérimentent des réservoirs cryogéniques d'hydrogène liquide.

L'alimentation par hydrogène pur permet d'envisager une utilisation optimale de la quantité d'énergie embarquée. En effet, la concentration d'hydrogène à l'anode dans le module n'est limitée que par la présence de vapeur d'eau, et par la perméation d'azote venant du compartiment cathodique. Même si un système de purge est nécessaire, son optimisation permettrait de faire réagir au minimum 95% de l'hydrogène embarqué [66], à comparer avec les rendements des reformeurs d'hydrocarbure (voir plus loin).

Afin de récupérer autant que possible les énergies perdues dans le groupe électrogène, il pourrait être intéressant de récupérer l'énergie mécanique disponible dans l'hydrogène sous pression [54], ou même dans l'hydrogène liquide [67].

Deux modes de fonctionnement sont possibles : la recirculation (avec pompe ou éjecteur) et le mode fermé ou "dead-end". Ce dernier n'est appliqué à aucun des prototypes cités plus haut, sauf peut-être sur le T1000 de Coval H2 Partners [39], qui signale une fréquence de purge de 2 fois par heure, en accord avec Picot [66].

Enfin, des humidificateurs et condenseurs sont présents sur le bus Ballard, Necar1, FEVER, Toyota et Mazda, et sans doute également sur Necar2 et Nebus. Malgré tout, la possibilité de retirer l'humidification du système est parfois envisagée [60].

### *II - 1.2.2 Reformage d'hydrocarbures à bord du véhicule*

La production de l'hydrogène gazeux nécessaire à la pile impose la présence d'un réacteur réalisant la conversion du combustible initial en hydrogène. Les principaux procédés envisagés sont le

reformage du méthanol, du gaz naturel ou de l'essence, ou plus rarement la dissociation de l'ammoniac (H-Power [68]) et de l'hydrazine. Le reformage d'hydrocarbure est le plus couramment employé. Il est réalisé à des températures pouvant aller de 300 à plus 1000°C en fonction du composé embarqué. Certaines réactions complémentaires, comme l'oxydation sélective du monoxyde de carbone imposent habituellement la présence d'un second réacteur.

Jusqu'à présent, seul le méthanol a été utilisé dans des démonstrateurs de véhicule. Depuis 1998, ces derniers se sont multipliés au vu des avantages qu'offre ce combustible : il est liquide et peut être reformé à relativement basse température (300°C). C'est à l'heure actuelle le candidat le plus sérieux pour l'application automobile des piles à combustibles à court terme (Necar5, le prototype annoncé comme l'image du futur véhicule de série de Daimler-Chrysler utilisera le méthanol).

Il existe plusieurs façons de reformer un hydrocarbure :

→ le vapo-reformage ("Steam Reforming" ou SR), qui est endothermique et conduit aux meilleurs rendements,

→ l'oxydation partielle ("Partial Oxidation" ou POX), qui est exothermique et convient aux hydrocarbures lourds,

→ la combinaison des deux ("AutoThermal Reforming" ou ATR), facilitant la gestion thermique de l'ensemble.

Cette transformation du combustible conduit à un mélange de gaz qui doit alimenter l'anode de la pile à combustible (Tableau II-1). Or, l'oxydation de l'hydrocarbure produit majoritairement du $CO_2$, mais également une quantité de CO non négligeable, capable d'empoisonner le catalyseur. En effet, même les alliages platine-ruthénium, plus tolérants au CO (jusqu'à 100 ppm) que le platine pur, ne suffisent pas à éviter le recours à un traitement du mélange. Ce nettoyage est souvent réalisé par une oxydation sélective du CO ("Preferential Oxidation" ou PROX), sur un catalyseur et en présence d'oxygène. Une autre option consiste à extraire l'hydrogène du mélange par perméation sélective à travers une membrane [28].

**Tableau II-1 : Composition molaire de mélanges de gaz en sortie de reformeur de méthanol.**

| | **Vapo-Reformage (~300°C)** | | | | **Oxydation Partielle (~700°C)** | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Théorie | | Pratique [69] | | Théorie | | Pratique [69] | |
| | Entrée | Sortie | Entrée | Sortie | Entrée | Sortie | Entrée | Sortie |
| $H_2O$ | 50 % | - | 60 % | 12,5 % | - | - | - | 11 % |
| $CH_3OH$ | 50 % | - | 40 % | - | 29,5 % | - | 29,5 % | - |
| **$H_2$** | - | 75 % | - | **65 %** | - | 41 % | - | **30%** |
| $O_2$ | - | - | - | - | 14,5 % | - | 14,5 % | - |
| $N_2$ | - | - | - | - | 56 % | 38,5 % | 56 % | 38,5 % |
| $CO_2$ | - | 25 % | - | 21 % | - | 20,5 % | - | 9,5 % |
| CO | - | - | - | 1,5 % | - | - | - | 11 % |

Quelle que soit sa composition, le mélange alimentant l'anode empêche le fonctionnement en recirculation ou dead-end. En effet, la présence d'espèces non-consommées nécessite l'évacuation permanente, en sortie d'anode, du mélange appauvri en hydrogène. Celui-ci peut alors être brûlé afin d'utiliser au maximum l'énergie disponible dans le combustible, en chauffant le reformeur lorsque la réaction est endothermique.

Dans le cas du méthanol, la température de vapo-reformage étant exceptionnellement basse (environ 300°C au lieu de 800°C ou plus pour les autres hydrocarbures), c'est généralement cette

technique qui est utilisée (Necar3 [70] et RAV4-FCEV [44]). Mais elle peut être couplée à l'oxydation partielle (Reformeur HotSpot de Johnson Matthey [63]).

### *II - 1.2.3 Impact sur l'architecture du groupe électrogène*

La complexité du système est fortement accrue dans le cas du reformage (exemple du vapo-reformage du méthanol Figure II-2). Par rapport à un système utilisant de l'hydrogène pur comme combustible embarqué, un groupe électrogène contenant un reformeur d'hydrocarbure comporte deux différences majeures :

→ La gestion thermique du système inclut un composant dont la température est nettement plus élevée qu'ailleurs. Il s'agira souvent non pas d'un seul mais de plusieurs composants, à des températures différentes.

→ Le temps de réponse d'un reformeur pénalise la rapidité de réaction du système complet. Sa température élevée suppose un démarrage plus ou moins long, qui ne peut rivaliser avec une solution « hydrogène comprimé ». De plus, au cours des régimes transitoires de demande de puissance, le rendement de la réaction chute et l'efficacité des unités de traitement sélectif diminue (ex : oxydation sélective du CO). Il en résulte une chute de performance et de rendement global suite à l'empoisonnement par le CO des électrodes [44].

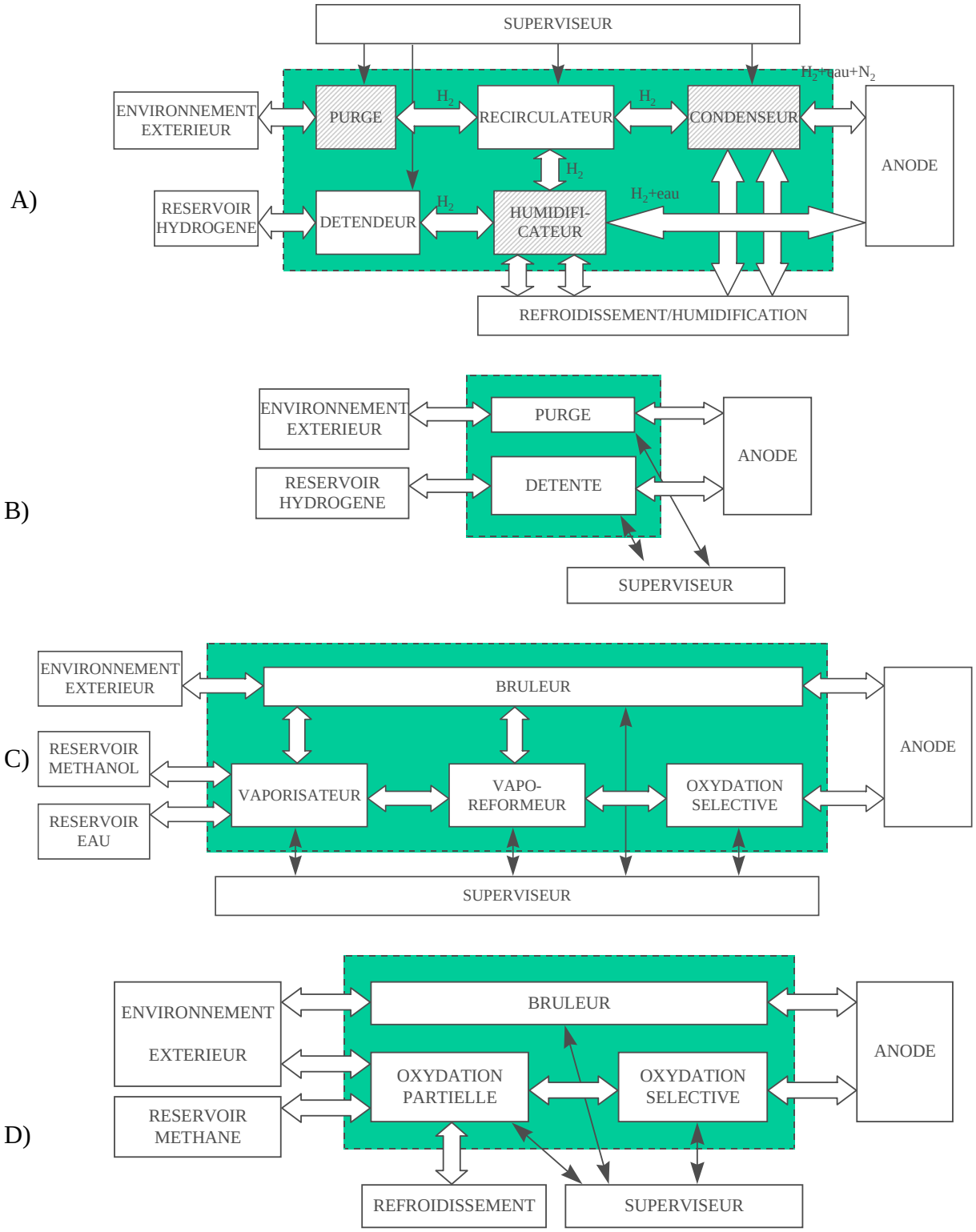



**Figure II-2 : 4 décompositions du système "conditionnement anode" :A) recirculation, B) dead-end, C) vapo-reformage du méthanol, D) reformage du méthane.**

## II - 1.3 Les convertisseurs électriques

Le convertisseur placé aux bornes de la pile rend possible l'utilisation de l'énergie électrique en sortie de groupe électrogène. En effet, non seulement la tension de la pile varie en fonction de la

charge, mais de plus la conception de l'empilement ne correspond pas toujours aux exigences de la chaîne de traction en terme de tension nominale.

Plusieurs convertisseurs peuvent être nécessaires dans le groupe électrogène, car la tension de sortie du convertisseur principal risque de ne pas convenir pour l'alimentation des auxiliaires (compresseurs, pompes de circulation).

### II - 1.4 Le refroidissement et l'humidification

Dans un groupe électrogène, les sources de chaleur sont nombreuses :

→ les pertes thermiques de la réaction électrochimique,

→ l'échauffement de l'air au moment de la compression,

→ l'échauffement des différents équipements électriques (convertisseurs, moteurs de pompes...),

→ la chaleur produite par des réactions exothermiques dans le cas du reformage (oxydation partielle).

Il existe également des puits de chaleur :

→ l'apport de la chaleur nécessaire à l'humidification des gaz,

→ la présence de réactions endothermiques dans le cas du reformage (vapo-reformage).

Malheureusement, il est souvent impossible d'utiliser la chaleur issue d'une source pour alimenter un puits, du fait de la mauvaise qualité de cette chaleur. C'est le cas de la chaleur de réaction, qui doit être évacuée de la pile maintenue à une température trop basse pour humidifier les réactifs. Le circuit de refroidissement est donc complexe et varie selon le mode de fonctionnement du groupe électrogène. Il peut être divisé en plusieurs circuits, contenant ou non le même fluide. Ainsi, c'est généralement de l'eau qui est utilisée pour le module, mais un liquide de refroidissement classique peut convenir pour les équipements électriques [66]. L'eau utilisée dans la pile doit être très peu conductrice ($R > 50\ k\Omega$).

L'eau utilisée pour l'humidification des réactifs provient en général de la récupération de celle qui est produite par la réaction. En effet, il serait peu cohérent de devoir remplir régulièrement un réservoir d'eau alors que c'est justement le produit de la réaction électrochimique.

Du fait des risques liés à l'hydrogène, il se peut que l'eau produite à l'anode soit simplement purgée [66]. En revanche, l'eau récupérée à la cathode alimente un circuit d'eau qui permet l'humidification des gaz. Celui-ci peut être le circuit de refroidissement [31], ce qui permet d'associer sources et puits de chaleur.

### II - 1.5 La pile à combustible

C'est là qu'a lieu la réaction électrochimique. L'augmentation de la puissance massique des piles tend à limiter à un ou deux leur nombre dans un groupe électrogène ($10 \times 5$ kW sur Necar1, $2 \times 25$ kW sur Necar3, $1 \times 75$ kW sur Th!nk FC5). Les différentes possibilités techniques sont recensées dans ce paragraphe.

Une pile à combustible est constituée d'un certain nombre de composants dont les fonctions découlent du choix technologique réalisé pour assurer la fonction principale : la production d'énergie électrique. Ainsi, les différents éléments doivent assurer les fonctions suivantes :

→ la conversion électrochimique,

→ l'apport d'eau pour maintenir l'hydratation l'électrolyte,
→ la distribution des réactifs,
→ la séparation des milieux anode et cathode,
→ l'élimination de l'eau produite,
→ la conduction des électrons,
→ la conduction des protons,
→ l'évacuation de la chaleur produite.

Certaines de ces fonctions sont toujours assurées de la même façon, quelle que soit la technologie utilisée : la production d'électricité, la séparation des milieux, la conduction des électrons et des protons. En revanche, diverses stratégies sont utilisées concernant les autres fonctions. Ainsi, pour l'apport des réactifs, deux techniques sont utilisées : la distribution des gaz par canaux ou par poreux. De même, plusieurs solutions existent pour satisfaire l'apport d'eau, son évacuation, et l'évacuation de la chaleur produite. C'est sur ce point que les différences sont les plus notables. Le tableau ii-2 recense quelques techniques actuellement présentées dans la littérature. La première (A) est la plus courante, les deux suivantes (B et C) semblent intéressantes pour la simplification qu'elles introduisent dans le système GEPAC, et la dernière (D) utilise un concept très différent des autres mais est très peu mise en application.

Elle est citée ici dans le souci d'être exhaustif. En effet, elle introduit dans l'analyse du système des échanges énergétiques qui n'existent pas pour les autres solutions. Mais comme elle est très peu appliquée, seuls les cas A, B et C sont représentées ci-dessous.

**Tableau II-2 - Quelques solutions techniques concernant trois fonctions à réaliser**

| | **Apport d'eau** | **Evacuation de l'eau** | **Evacuation de la chaleur** |
|---|---|---|---|
| **A** | Les gaz entrent saturés en humidité dans les compartiments anodique et cathodique. | L'eau est évacuée avec les gaz en sortie de pile | Un fluide de refroidissement circule dans les plaques bipolaires (pour les faibles puissances, ceci n'est pas toujours nécessaire) |
| **B** | Les gaz entrent secs. L'eau est apportée par capillarité à partir du circuit de refroidissement. | Une partie de l'eau produite est évacuée par capillarité vers le circuit de refroidissement | Le circuit de refroidissement situé dans les plaques bipolaires contient exclusivement de l'eau |
| **C** | Les gaz entrent secs. De l'eau liquide est injectée directement dans les compartiments diphasiques | L'eau est évacuée avec les gaz en sortie de pile | L'eau liquide injectée assure seule le refroidissement. |
| **D** | Les gaz entrent secs. Des tubes aménagés directement dans l'électrolyte permettent de faire circuler de l'eau | Une partie de l'eau produite est évacuée par le circuit d'eau de la membrane | Un fluide de refroidissement circule dans les plaques bipolaires. |

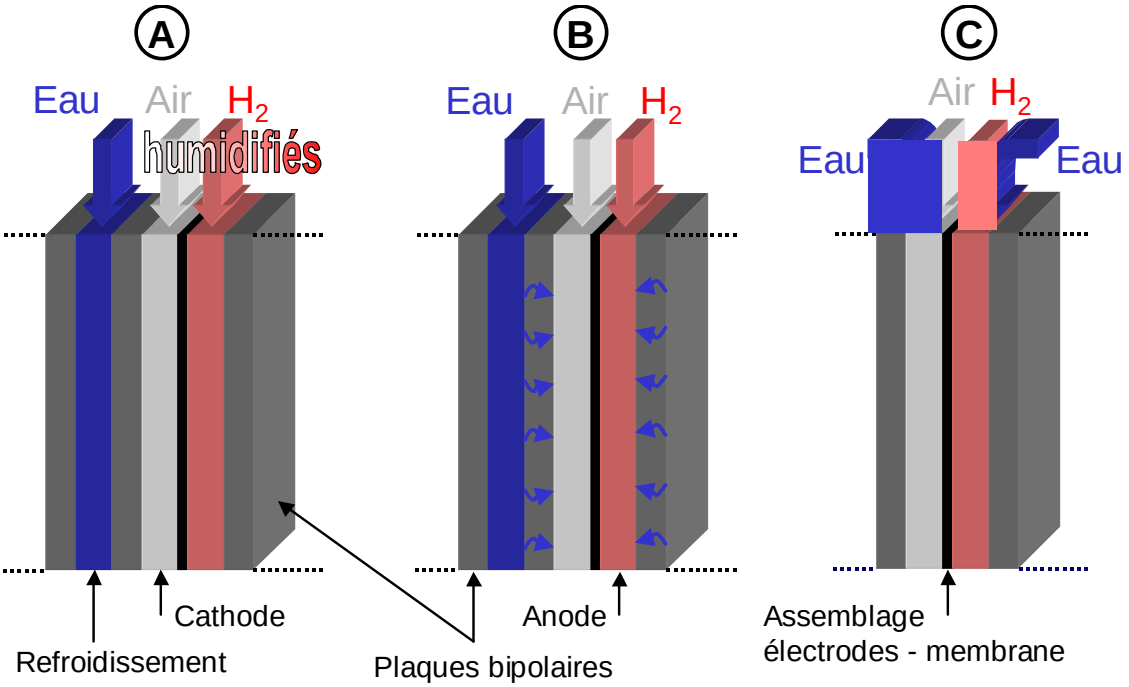



**Figure II-3. - Représentation des trois types de piles considérés**

La solution A est valable aussi bien pour une distribution de gaz par canaux que par poreux. En revanche, la solution C paraît plus adaptée au cas d'un poreux. Enfin la solution B, déjà utilisée avec des canaux, pourrait sans doute être appliquée au poreux.

Remarque : un cas de pile à canal de conception originale [71] peut s'apparenter au type C alors qu'il était conçu pour être de type A ou B. Ces canaux ne relient pas directement l'entrée de fluide à la sortie : le gaz et l'eau sont contraints de traverser une partie de l'électrode pour aller vers la sortie. L'injection d'eau liquide serait un facteur d'amélioration des performances.

A chaque solution envisagée correspond une décomposition de la pile. Les transferts énergétiques à l'intérieur du système et les sous-systèmes (en particulier la structure) changent d'un cas à l'autre.

L'architecture du groupe électrogène varie selon le type de pile utilisé. Les différences se situent au niveau de la circulation d'eau et de liquide de refroidissement (cf. Figure II-3). Pour une pile de type A les gaz doivent généralement être humidifiés avant d'être injectés, et une pompe de circulation du liquide de refroidissement est nécessaire. Pour une pile de type B, un circuit d'eau suffit à la réalisation des deux fonctions. Enfin, une pile de type C nécessite uniquement un dispositif d'injection d'eau.

La diversité des possibilités techniques est telle qu'une décomposition fonctionnelle d'une cellule élémentaire reste floue : les échanges représentés ne se retrouvent pas sur toutes les technologies. Néanmoins, un modèle bâti selon cette architecture (Figure II-4) offrira une structure commune à toutes les variantes possibles de système.

Remarque : le sous-système où a lieu la conversion électrochimique, le cœur de pile, est constitué de l'assemblage Electrode-Membrane-Electrode, noté EME sur la Figure II-3.

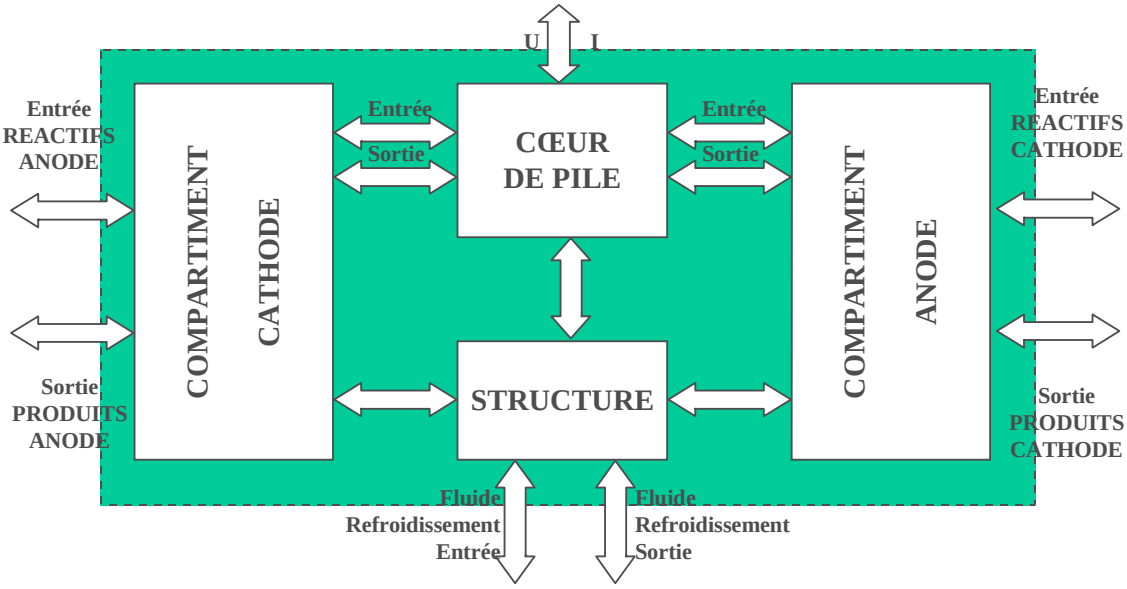



**Figure II-4. - Décomposition d'une cellule pile à combustible**

## *II - 2 Les points critiques dans le fonctionnement du groupe électrogène*

Le recensement des interactions entre les sous-systèmes et quelques calculs préliminaires en régime permanent montrent à quel point une simulation du fonctionnement dynamique du système complet est nécessaire autant pour l'analyse énergétique que pour la conception du groupe électrogène.

### II - 2.1 La compression de l'air

La pression de fonctionnement a un impact sur le rendement de la conversion électrochimique (Figure II-5), l'humidification des réactifs et la consommation d'énergie du compresseur. Le choix d'un fonctionnement à basse pression permet de limiter la complexité du système par élimination de la turbine de sortie mais augmente la capacité de l'ensemble humidification / condensation et limite la puissance maximale du GEPAC.

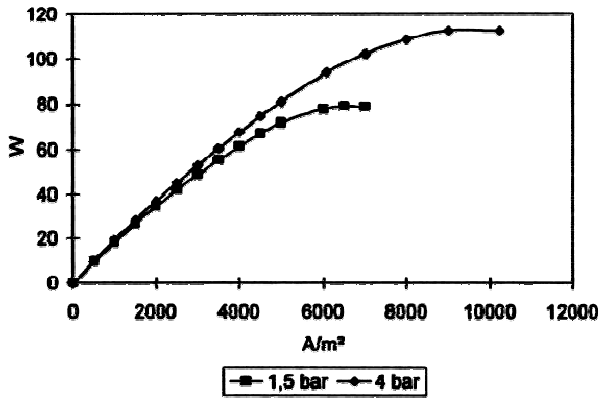



**Figure II-5 : Influence de la pression de fonctionnement sur la puissance d'une pile [72]**

Un fonctionnement à haute pression oblige à une récupération efficace de l'énergie mécanique des gaz en sortie de pile, sous peine de mauvais rendement global du GEPAC, en particulier à basse puissance. Il permet par contre une gestion hydrique et thermique plus aisée et l'obtention de fortes densités de puissance pour la pile (Figure II-5). Ceci suppose malgré tout un fonctionnement dans

un domaine de densités de courant élevées, car les effets sur la conversion électrochimique ne sont pas visibles à faible densité de courant (sur la Figure II-5 : à partir de 2 à 3000 A/m²).

La compression de l'air, consommatrice d'énergie, a également un impact sur le rendement du groupe électrogène. Pour une compression adiabatique de la quantité d'air correspondant à la production d'une mole d'eau, le travail nécessaire théorique a pour expression :

$$W_{comp} = \frac{1}{2}\frac{St_{air}}{x_{O_2}}\frac{\gamma}{\gamma-1}RT_{entrée\,comp}\left[\left(\frac{P_{sortie\,comp}}{P_{entrée\,comp}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}-1\right] \qquad \text{( II-1 )}$$

L'énergie mécanique théoriquement récupérable lors de la détente adiabatique s'écrit de la même manière :

$$W_{récup.} = -\frac{1}{2}\left(\frac{St_{air}}{x_{O_2}}-1\right)\frac{\gamma}{\gamma-1}RT_{entrée\,turbine}\left[\left(\frac{P_{sortie\,turbine}}{P_{entrée\,turbine}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}-1\right] \qquad \text{( II-2 )}$$

Dans la pratique, la compression et la détente de l'air s'effectuent avec un rendement compris entre 50 et 80 %. L'exemple de couplage compresseur – turbine présenté sur la Figure II-6 est annoncé avec un rendement à pleine charge de 80% pour la compression et 70% pour la détente. Des calculs partant de ces valeurs figurant également sur la Figure II-6 illustrent l'intérêt d'une récupération de l'énergie de détente à la cathode. Sur cette figure, le travail récupéré par la turbine est retranché au travail de compression total pour donner le travail réellement fourni.

Ce travail est exprimé en fonction du pouvoir de combustion inférieur noté PCI (voir Annexe 1). Ceci permet de voir directement quel sera l'impact de l'unité de compression sur le rendement global du groupe électrogène. Par exemple à une pression de fonctionnement de 3 bars et un rapport à la stœchiométrie de 2, le travail nécessaire à la compression représente une chute du rendement de 9% si l'énergie de détente n'est pas récupérée, contre seulement 5,7% si elle l'est.

Le calcul de l'énergie de détente ne tient pas compte ici des pertes de charge entre la sortie du compresseur et l'entrée de la turbine. L'erreur sur la Figure II-6 est faible puisque à ces pressions de fonctionnement les pertes ne représentent qu'une fraction de la pression relative (excepté à 2 bars absolus dans certains cas). Pour des pressions inférieures, l'utilité d'un tel système devient plus discutable : le gain réalisé sur le rendement devient faible par rapport au surcroît d'encombrement qu'introduit le système.

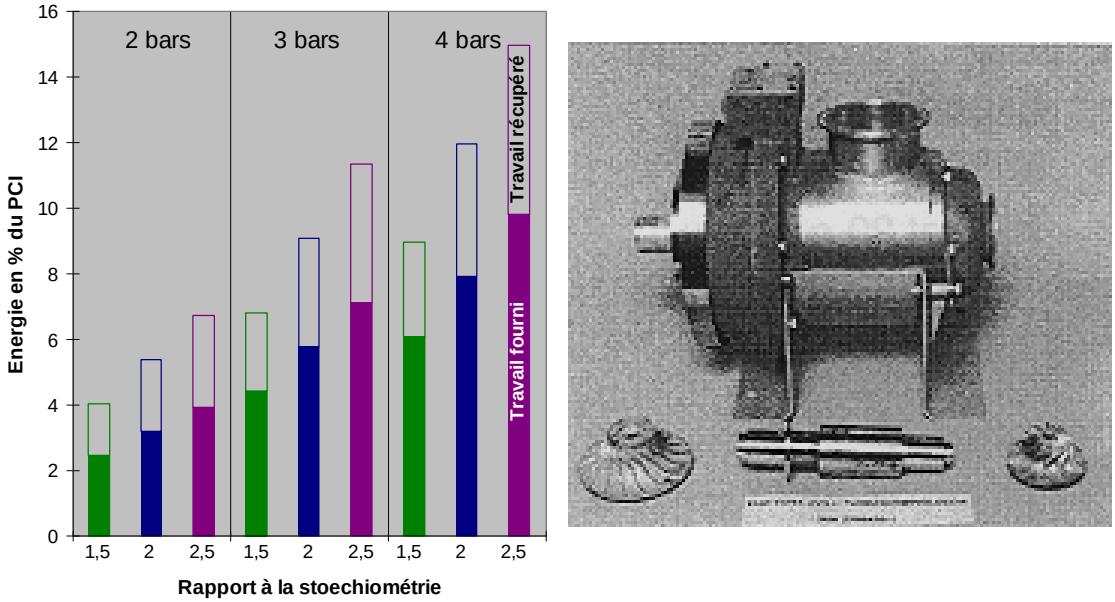



**Figure II-6 : Récupération d'énergie mécanique en fonction de la pression absolue et de la stœchiométrie - Exemple de couplage compresseur - turbine [73]**

Ces calculs ont été menés en utilisant des valeurs de rendement de compression correspondant à des conditions optimales de fonctionnement stationnaire. Le résultat est différent si l'on considère un fonctionnement en régime transitoire, à charge partielle, ou encore en tenant compte du rendement de la motorisation du compresseur. La Figure II-6 illustre malgré tout l'intérêt d'une récupération d'énergie mécanique. A titre de comparaison, un gain de 1 % du PCI équivaut à un gain de tension pour une cellule de pile de 12.5 mV.

## II - 2.2 L'humidification des réactifs – gestion de l'eau

### *II - 2.2.1 L'apport d'eau*

L'humidification des réactifs est nécessaire dans la plupart des cas. C'est une manière indirecte de préserver la charge en eau dans l'électrolyte. En effet, l'utilisation de gaz sec peut entraîner un assèchement de la membrane échangeuse de protons, ce qui augmente sa résistance ionique, et peut même empêcher son fonctionnement [74].

Même si certains travaux [60] indiquent qu'il est possible de faire fonctionner une cellule seule de petite taille sans humidification, les piles ne semblent pas, à l'heure actuelle, prévues pour cela.

La problématique de l'humidification se pose en terme de quantité d'eau et d'énergie thermique à fournir. Ceci peut poser des problèmes de gestion de l'énergie thermique [66], car le courant gazeux doit être saturé en eau à la température de fonctionnement de la pile. Techniquement, l'humidification des gaz peut être réalisée soit à l'extérieur de la pile par des échangeurs à membrane perméable (le bullage n'est envisageable que pour des piles de laboratoire), soit à l'intérieur de la pile par injection directe d'eau. Pour les humidificateurs à membrane, une source de chaleur doit être trouvée si la saturation complète est recherchée. En revanche, si l'eau s'évapore au voisinage des électrodes (injection directe du type De Nora ou IFC [75]), c'est la chaleur de la réaction qui sert à l'évaporation. L'humidification est alors couplée au refroidissement de la pile

L'énergie de vaporisation de l'eau nécessaire à la saturation des flux de gaz a pour expression (pour une mole d'eau produite) :

Côté anode : $E_{vap} = n_{eau} L_v(T) = St_{H_2} \frac{P_{sat}}{P - P_{sat}} L_v(T)$ ( II-3 )

Côté cathode : $E_{vap} = n_{eau} L_v(T) = \frac{1}{2} \frac{St_{air}}{x_{O_2}} \frac{P_{sat}}{P - P_{sat}} L_v(T)$ ( II-4 )

avec

$P_{sat}$ : pression de vapeur saturante à la température de fonctionnement du module,

$St$ : rapport à la stœchiométrie,

$x_{O2}$ : fraction d'oxygène dans l'air entrant,

$L_v$ : chaleur latente de vaporisation d'une mole d'eau liquide.

La Figure II-7 illustre l'importance que peut avoir l'énergie de vaporisation de cette eau. Elle est exprimée en fonction du Pouvoir de Combustion Supérieur (voir Annexe 1), car le raisonnement considère une production d'eau en phase liquide.

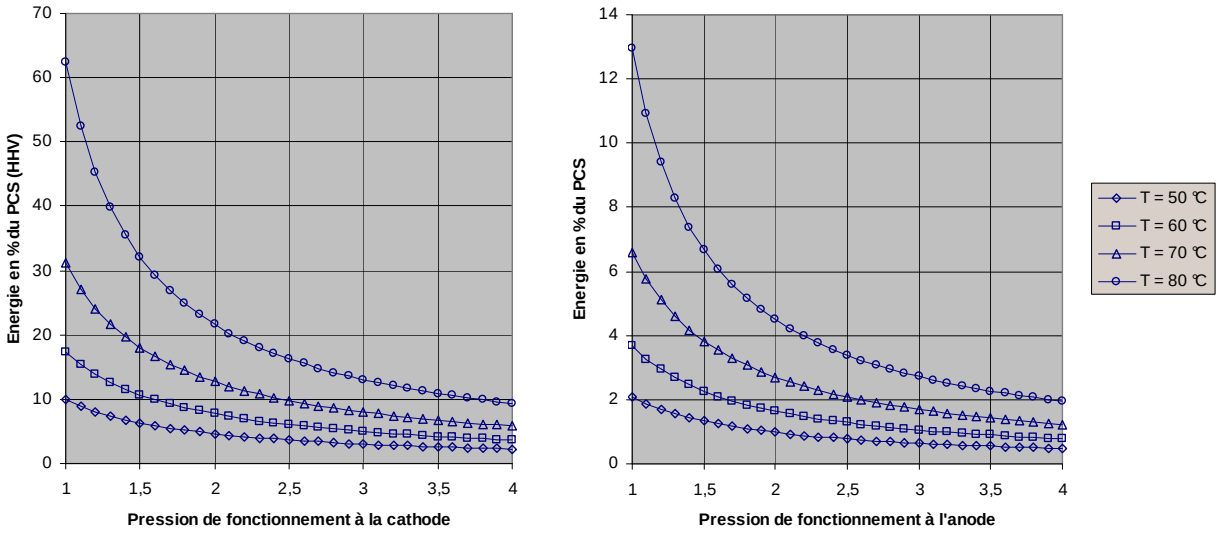



**Figure II-7 : Energie de vaporisation de l'eau pour saturer les réactifs**

Ceci montre que le fonctionnement à basse pression est difficile pour les piles à humidification séparée. En effet, la quantité d'énergie nécessaire à l'humidification dépassera facilement l'énergie perdue par la réaction dès que la température sera suffisamment élevée. Ceci conduira à une sous-saturation des réactifs et donc à une chute des performances due à un assèchement.

Ce phénomène n'a pas lieu pour des piles à humidification interne (types B et C). La saturation des gaz dans la pile entraînera son refroidissement dès que la chaleur produite par la réaction sera insuffisante. Les performances électriques seront limitées pour les faibles densités de courant par une température peu élevée.

### *II - 2.2.2 La récupération d'eau*

Du fait de l'injection d'eau sous forme liquide ou vapeur dans les gaz entrant dans la pile, le système doit être capable de récupérer celle-ci pour ne pas être consommateur d'eau (voir paragraphe suivant : gestion hydrique). La récupération étant parfois difficile à l'anode pour des problèmes de sécurité liés à l'hydrogène, c'est à la cathode qu'elle aura lieu. Or la plupart du temps,

au cours du fonctionnement de la pile, une partie de l'eau produite traverse la membrane de la cathode vers l'anode [74]. L'efficacité de la récupération à la cathode doit alors être accrue.

A la cathode, le flux d'eau sortant sous forme de vapeur peut-être très important, souvent supérieur à la quantité d'eau produite. Ceci est dû à la présence d'azote qui doit être évacué en continu, le mélange sortant étant saturé en vapeur d'eau.

L'énergie à évacuer du système pour condenser cette eau peut être importante selon le cas. La quantité nécessaire dépend de la gestion hydrique du système. Dans les cas les plus favorables à la récupération, un simple séparateur de phase peut suffire. En revanche, dans toutes les autres situations, un condenseur sera nécessaire pour réaliser cette opération. On pourrait penser à associer le condenseur de sortie avec l'humidificateur d'entrée. Mais la différence de température entre les deux systèmes rend cet échange impossible.

La pression de fonctionnement joue un rôle important dans la gestion de l'eau, car la fraction de vapeur sortant de la pile est d'autant plus faible que la pression totale est élevée. En effet la pression de saturation en vapeur ne varie qu'avec la température (équation  avec $F$ : débit molaire et $P$ : pression).

$$F_{vapeur} = \frac{P_{vapeur}(T)}{P_{totale}} F_{totale} \qquad \text{( II-5 )}$$

Ainsi, plus la pression totale sera faible, et plus le condenseur devra être efficace, ce qui se traduit par une grande surface d'échange, donc un volume accru qui engendre des problèmes d'encombrement. D'autre part, la différence de température entre la vapeur à condenser et le fluide de refroidissement joue un rôle important sur l'efficacité du condenseur, qui deviendra encombrant si celle-ci sont proches (le cahier des charges du véhicule indique que la température ambiante peut atteindre 40°C, la pile fonctionnant à 90°C maximum).

Ainsi, la récupération d'eau est un point qui, comme l'humidification, peut s'avérer crucial pour l'encombrement du groupe électrogène, selon les conditions de fonctionnement de la pile (pression, température).

Cette analyse amène à une représentation générale du sous-système « Conditionnement entrée-sortie cathode », sur laquelle figurent tous les éléments susceptibles d'être utilisés (Figure II-8).

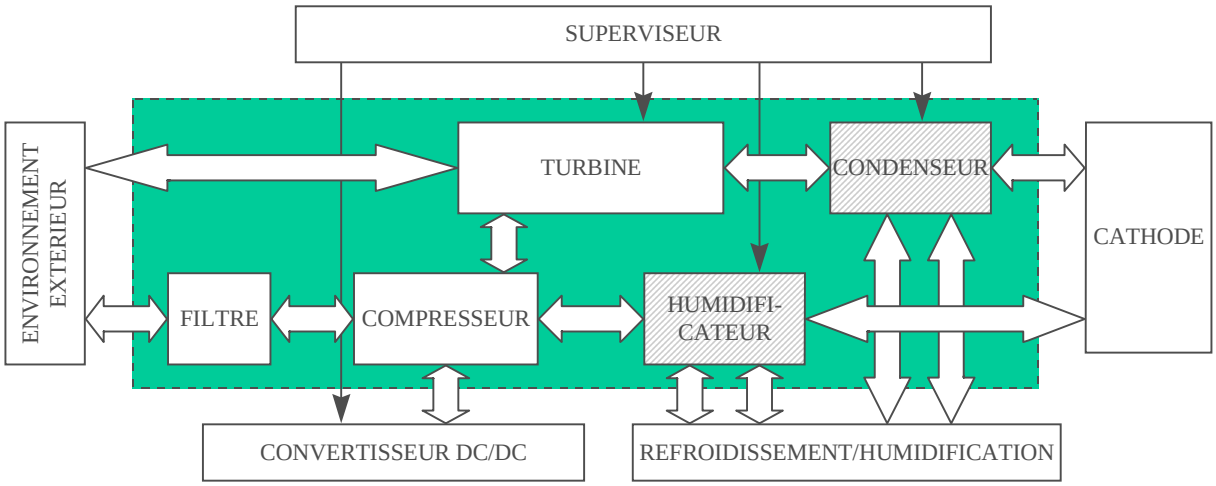



**Figure II-8 : Représentation du système "conditionnement cathode".**

### *II - 2.2.3 La gestion hydrique du groupe électrogène*

Au cours des deux paragraphes précédent, l'accent a été mis sur les problèmes énergétiques liés à l'humidification et à la récupération d'eau. Mais la problématique suppose aussi un apport de l'eau vers les gaz. Celle-ci est stockée dans une réserve, dont le volume est à optimiser, qui devrait en principe ne jamais se vider totalement. Encore faut-il que l'eau récupérée en sortie de pile constitue une alimentation suffisante.

De plus, la nature du combustible embarqué peut avoir une influence sur la gestion hydrique. Dans le cas du vapo-reformage, la production d'hydrogène implique la consommation de molécules d'eau. La récupération doit donc être suffisamment efficace pour assurer un bilan d'eau positif (eau produite - eau évacuée avec les gaz sortants). Pour les calculs qui suivent, on se basera sur la conversion idéale de méthanol en hydrogène et $CO_2$, qui demande une molécule d'eau pour trois molécules d'hydrogène produites :

$$CH_3OH + H_2O \overset{+chaleur}{\rightarrow} 3H_2 + CO_2 \qquad \text{( II-6 )}$$

Le bilan de matière réalisé pour la réserve d'eau en régime permanent permet de déterminer les conditions de fonctionnement pour lesquelles le contenu de la réserve est stable. A titre d'exemple, prenons un cas idéal où la totalité de l'eau produite reste côté cathode (ce qui n'est pas le cas expérimentalement). La seule entrée d'eau de la réserve étant la sortie de cathode, cette hypothèse favorise une meilleure récupération. Les sorties d'eau de la réserve sont l'humidification de la cathode et de l'anode. A titre de comparaison, deux configurations sont envisagées : la première avec hydrogène pur, la seconde avec reformât de méthanol. Pour la deuxième solution, une troisième sortie d'eau apparaît pour la réserve : le reformeur.

Le bilan de matière pour le condenseur s'exprime de la manière suivante :

$$F_{récupéré,condenseur} = F_{entrée,cathode} + F_{entrée,anode} + F_{réformeur} \qquad \text{( II-7 )}$$

Le calcul complet est détaillé en annexe 2. Il aboutit à une égalité permettant de déterminer par exemple la température maximale de sortie de condenseur en fonction des conditions de fonctionnement, pour laquelle le bilan hydrique reste positif.

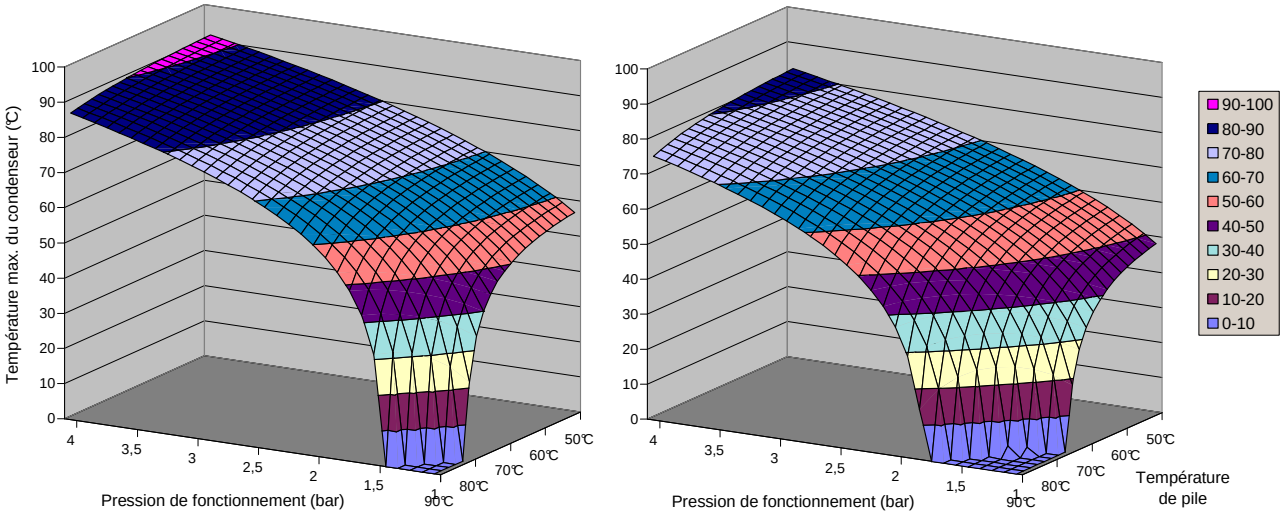



**Figure II-9 : Température maximale de condenseur en fonction de la pression à gauche : sans reformage, à droite : avec vapo-reformage de méthanol.**

La Figure II-9 représente cette température maximale en fonction de la pression de fonctionnement à la cathode pour un système sans ou avec reformeur. Cette fois ces graphes font apparaître des

zones où le fonctionnement est impossible en régime stationnaire. En effet, la température en sortie de condenseur pourra difficilement être inférieure à la température ambiante, qui peut atteindre 40°C.

La température de sortie de condenseur est représentative du volume et du coût de l'échangeur à mettre en place pour assurer l'autonomie du groupe électrogène vis-à-vis de son alimentation en eau. Plus la température à atteindre est basse, plus l'échangeur doit être efficace, ce qui implique une surface d'échange plus importante. Ceci se répercutera également sur l'échangeur air - fluide évacuant la chaleur vers l'extérieur du véhicule qui devra assurer un échange plus efficace.

Ces calculs ont été effectués en régime permanent. Dans un véhicule, il est certain que les conditions de fonctionnement vont varier à tout moment ; d'où l'intérêt d'une simulation dynamique des phénomènes, permettant de réaliser des bilans basés cette fois sur des cycles normalisés de fonctionnement dynamique.

## *II - 3 Conclusion*

La problématique du groupe électrogène s'articule autour de quatre axes principaux :

→ La gestion de l'eau et de l'énergie thermique,

→ La minimisation du nombre de composants et des dépenses d'énergie électrique,

→ L'adaptation du système au combustible embarqué.

Le premier point a été vu ici à partir de calcul en fonctionnement stationnaire. L'application envisagée pour le groupe électrogène amène à étudier ces problèmes en fonctionnement dynamique. Le second point relève d'une optimisation du système qui pourra être effectuée à l'aide d'une comparaison des résultats de simulation des différentes architectures et conditions de fonctionnement envisagées.

Le problème du combustible embarqué dépasse largement le cadre de cette étude. Quelques considérations sur ce point illustrent son importance, aussi bien du point de vue technique qu'économique.

<u>Remarque sur le choix du combustible</u> : la nécessité d'une vision globale

L'utilisation d'un hydrocarbure est nécessairement pénalisante pour le rendement de la chaîne de traction (en général : -20%), et réduit considérablement la propreté du véhicule. Mais si l'on regarde toute la chaîne de production, c'est-à-dire de l'énergie primaire (ex : pétrole brut) à la production d'énergie mécanique, le rendement global pourrait être à l'avantage de l'essence si celle-ci permet une production d'hydrogène à un rendement suffisant (Figure II-10).

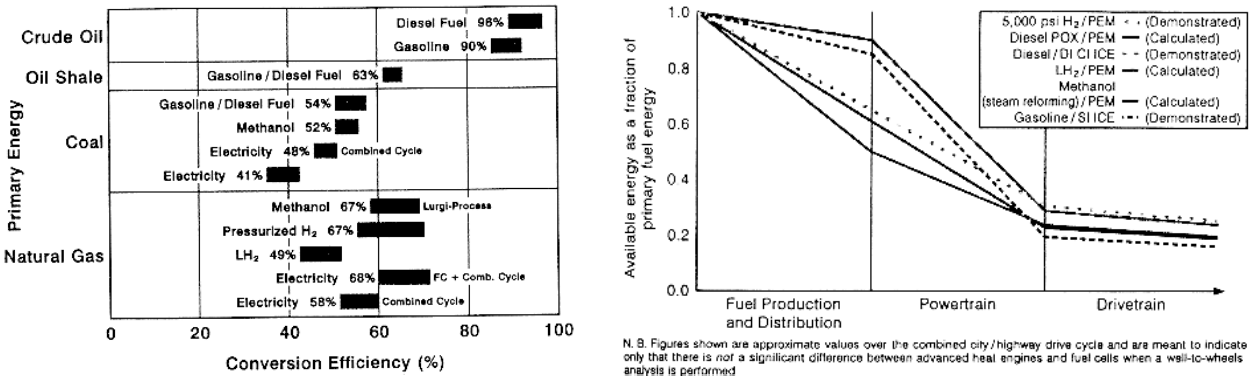



**Figure II-10 : Rendement global de la chaîne de production de l'énergie primaire à l'énergie mécanique [28]**

Cette constatation rejoint les conclusions d'une étude du Club d'Ingénierie Prospective Energie et Environnement (CLIP) [22]. D'après cette étude, le véhicule à pile à combustible PEMFC ne parviendra pas à devancer les véhicules hybrides à moteur thermique à court et moyen terme si l'on considère les émissions sur toute la filière de production d'énergie. En ne considérant que les solutions hydrogène pur et méthanol (l'essence n'est pas abordée), la pile à combustible ne devient attractive que si l'hydrogène est produit à plus de 75% par des énergies non émettrices de $CO_2$. En effet, les véhicules à essence bénéficient du très bon rendement de la production de ce carburant. A plus long terme, divers facteurs comme la hausse du prix du pétrole, l'épuisement progressif des ressources en hydrocarbure, ou encore les progrès des motorisations électriques réalisés grâce au développement des hybrides essence pourraient constituer un tremplin pour la pile à combustible.

Le combustible embarqué à bord d'un véhicule à pile à combustible a donc des conséquences à plusieurs niveaux. Seule une vision globale du type « du puits de pétrole à la roue » sera à même de dire quel carburant, associé à quelle architecture de groupe électrogène est finalement le plus favorable à la préservation de notre environnement.

# Chapitre III - Etat de l'art des modèles de pile à combustible

Table des Matières

III - 1 DEFINITION DU BESOIN ..... 62

III - 2 LES MODELES DE PILE ET DE GROUPE ELECTROGENE ..... 62

*III - 2.1 Modèles de l'assemblage électrode-membrane-électrode ..... 63*

III - 2.1.1 Modèles d'assemblages complet ..... 63

*III - 2.2 Modèles d'une partie de l'EME ..... 64*

III - 2.2.1 Les modèles de zone active ..... 64

III - 2.2.2 Les modèles de membrane ..... 65

*III - 2.3 Modèles d'une cellule élémentaire ..... 65*

*III - 2.4 Modèles de pile ..... 66*

*III - 2.5 Modèles de groupe électrogène ..... 67*

III - 3 CONCLUSION : CES MODELES FACE AU BESOIN ACTUEL ..... 67

## III - 1 Définition du besoin

Les modèles de groupe électrogène à pile à combustible sont peu nombreux dans la littérature. L'objectif de certains auteurs est avant tout l'intégration d'un modèle de pile dans un modèle de véhicule, et la description du groupe électrogène reste alors sommaire [76], [77]. Le groupe électrogène est également parfois étudié plus en détail mais en régime permanent [78]. Or une simulation en fonctionnement dynamique est nécessaire pour évaluer les performances du système appliqué à une propulsion de véhicule, qui compte plus de périodes transitoires que d'états permanents.

La caractéristique essentielle recherchée dans la construction de ce modèle est donc la capacité à simuler le fonctionnement *dynamique* du système.

Un modèle dépend de l'utilisation que l'on veut en faire. Il peut servir à concevoir, comprendre, prévoir ou commander [79]. Il peut s'appuyer sur des lois physiques (modèle de connaissance) ou sur des données expérimentales (modèle de représentation). La fonction du modèle qui sera développé ici est essentiellement de *comprendre* et de *prévoir* le comportement du système. Pour cela, les modèles de connaissance sont généralement préférables pour leur domaine de validité beaucoup plus étendu que les modèles de représentation.

Tous les domaines impliqués dans les phénomènes influant sur le fonctionnement du groupe électrogène doivent être étudiés. La modélisation intégrera donc des aspects électriques, thermiques et hydrauliques.

Cette modélisation étant une étape dans une démarche d'analyse de la valeur, le modèle doit posséder une grande flexibilité vis-à-vis des choix technologiques envisagés. Ainsi, quel que soit le type de pile, la stratégie de contrôle ou le combustible envisagé, le modèle doit pouvoir être modifié facilement, et surtout sans qu'il soit nécessaire de reconstruire un modèle de groupe électrogène.

Seul un modèle de pile détaillé est susceptible de fournir des informations permettant de comprendre l'influence des phénomènes thermique et hydraulique sur la réponse électrique. Mais le niveau de détail du modèle ne doit pas non plus dépasser certaines limites. En effet, l'application visée n'est ni une optimisation de la structure intime des électrodes, ni une optimisation du véhicule complet. Un modèle adapté à la première application serait sans doute trop lourd en terme de temps de calcul, et un autre adapté à la seconde application ne pourrait se permettre une description fine des aspects thermiques et hydrauliques, et se contenterait d'un modèle de pile très simplifié. Le modèle présenté ici se situe entre ces deux extrêmes.

Ces caractéristiques du modèle requis constituent son cahier des charges. Un aperçu des modèles disponibles dans la littérature et de leur réponse à ce cahier des charges va permettre d'identifier les points pour lesquels un développement spécifique n'est pas nécessaire.

## III - 2 Les modèles de pile et de groupe électrogène

Les premiers modèles de pile à combustible comme par exemple celui développé au LANL par l'équipe de S. Gottesfeld [80] sont focalisés sur le comportement d'une cellule unique étudiée en laboratoire. L'accent est mis sur la description des mécanismes à l'intérieur des électrodes et de la membrane. C'est un modèle considérant une seule dimension, la cellule étant par ailleurs isotherme et en fonctionnement stationnaire.

Par la suite deux tendances se sont dessinées dans l'évolution des modèles : d'un côté ceux qui étudient de plus en plus finement les phénomènes au niveau microscopique, et de l'autre ceux qui élargissent le cadre en prenant en compte les inhomogénéités d'une cellule, voire d'un empilement.

## III - 2.1 Modèles de l'assemblage électrode-membrane-électrode

Pendant longtemps les efforts de recherche dans la pile à combustible se sont concentrés sur l'optimisation du rendement de conversion au niveau de la cellule élémentaire, et plus précisément au niveau de l'assemblage EME. Ceci a conduit au développement de modèles répondant à ce besoin, qui ont pour objectif principal la compréhension des phénomènes et la prévision du comportement d'une cellule. La complexité des équations traitées conduit parfois les auteurs à se limiter à une partie l'assemblage EME.

### *III - 2.1.1 Modèles d'assemblages complet*

Il s'agit ici de modèles mono-dimensionnels, considérant que l'EME est constituée de couches de faible épaisseur et de grande surface. Les mécanismes relatifs à la conversion en énergie électrique se traduisent par des évolutions de concentrations en espèces, de température, etc. selon l'épaisseur des éléments assemblés. L'aspect mono-dimensionnel suppose que ces grandeurs sont identiques en tout point de la surface active.

La définition des milieux rencontrés dans l'EME est le point de départ de ces modèles. Les zones identifiées font l'objet d'un développement variable selon les auteurs, mais leurs limites sont toujours les mêmes (Figure III-1).

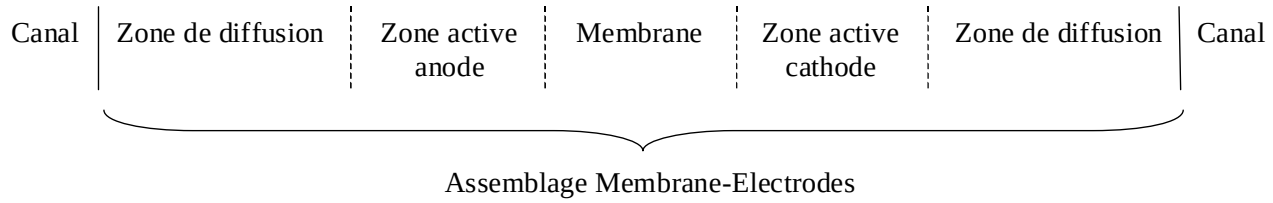



**Figure III-1 : Différentes zones modélisées dans l'EME**

Quelques modèles représentatifs peuvent être distingués :

→ Le modèle développé au LANL [80] :

Il s'agit d'un modèle isotherme et stationnaire. Seules les zones de diffusion sont prises en compte pour les phénomènes de transport d'espèces. La zone active est uniquement une interface d'épaisseur négligeable entre la zone de diffusion et la membrane.

La zone de diffusion est un milieu poreux dans lequel n'est considéré qu'un mélange de gaz (l'eau liquide n'est pas prise en compte). Les transports y sont décrits par la loi de Stephan-Maxwell. La convection n'est pas prise en compte (pas de $\Delta P$ dans l'électrode).

La membrane est un milieu dense dans lequel a lieu un transport d'eau sous l'effet de deux mécanismes : la diffusion et l'électro-osmose. La concentration en eau aux interfaces dépend de l'équilibre d'adsorption avec la phase gazeuse [81].

→ Le modèle de Bernardi et Verbrugge [82] :

Ce modèle est également isotherme et stationnaire. Les zones prises en compte diffèrent de celles du modèle précédent : la zone de diffusion à l'anode est négligée, alors que les zones actives, à l'anode et à la cathode sont intégrées au modèle. L'eau liquide intervient dans ces milieux poreux et son écoulement est pris en compte. Elle est supposée présente dans une partie des pores du fait de leur caractère hydrophile. Dans les autres pores rendus hydrophobes par la présence de PTFE, les transports en phase gazeuse sont décrits de la même façon que pour le LANL.

La membrane est cette fois un milieu microporeux, dans lequel a lieu un transport d'eau par convection.

Ces deux modèles résument les différentes optiques prises par les concepteurs de ce type de modèle :

→ La membrane peut être traitée soit comme un milieu dense, soit comme un milieu microporeux. La théorie des solutions concentrées a été utilisée pour la diffusion par Fuller et Newmann [83], mais cette formulation ne semble pas avoir un avantage déterminant par rapport à l'hypothèse d'une solution diluée qui est utilisée en règle générale. Le modèle du milieu poreux est peu utilisé. Ainsi la plupart des modèles utilisent une représentation similaire à celle du LANL (membrane dense avec transport d'eau par diffusion en milieu dilué et électro-osmose).

→ La zone active peut être réduite à une simple interface [84], assimilée à un milieu poreux homogène (dit macrohomogène), ou encore à un milieu poreux composite, où sont distingués des macropores accessibles aux gaz [85].

Ce type de modèle est à la base d'une grande partie des modèles développés actuellement, détaillant un aspect particulier de l'assemblage, reconsidérant les hypothèses ou étendant l'analyse à un cadre plus large (modèle 2D, 3D, modèle dynamique…).

Une approche empirique peut également être envisagée, avec par exemple le modèle de Kim et al. [86], qui relie simplement la tension de pile à la densité de courant à l'aide d'une loi dérivée de l'équation de Tafel, calée sur l'expérience. L'interprétation physique de la loi obtenue n'est pas traitée.

Enfin, un modèle mono-dimensionnel de fonctionnement dynamique a été proposé par Hsing et Futerko [87], basé sur le modèle de Bernardi et Verbrugge, dans lequel la température et le contenu en eau varient en fonction de la position et du temps.

## III - 2.2 Modèles d'une partie de l'EME

Ces modèles sont focalisés soit sur la zone active de la cathode, soit sur la membrane. En effet, les principales sources d'irréversibilité de la réaction électrochimique se trouvent à ces endroits. De plus, ce sont les parties du modèle de l'EME pour lesquelles les hypothèses divergentes sont les plus nombreuses.

### *III - 2.2.1 Les modèles de zone active*

Ces modèles sont toujours mono-dimensionnels, ne considérant la zone active que selon son épaisseur. Deux approches peuvent être distinguées : soit le modèle a pour objectif une meilleure compréhension des phénomènes et une optimisation de la structure intime de la zone et s'adresse donc à des concepteurs d'électrodes, soit il est destiné à être intégré à un modèle plus large et il s'adresse à des utilisateurs d'électrodes existantes. Dans les deux cas les modèles sont des modèles de connaissance.

La structure intime des couches actives est étudiée par Bultel et al. [88]. L'influence de paramètres comme la distance entre particules de platine, ainsi que leur taille est étudiée en passant par diverses hypothèses (modèle macrohomogène, à agglomérats…). Ceci fournit des informations concernant par exemple l'épaisseur optimale de la zone active, sa porosité… Le même type de résultat est recherché par Marr et Li [89], dont l'approche est basée sur le modèle macrohomogène.

Selon une démarche proche de celle de Bernardi et Verbrugge, Eikerling et Kornyshev [90] précisent les mécanismes rencontrés dans la zone active, en particulier en distinguant trois zones de

fonctionnement : faible surtension, forte surtension liée au transfert de charge, puis au transfert de masse. Ces auteurs mettent en lumière les liens entre structure et fonction de l'électrode, en vue d'une optimisation de l'électrode vis-à-vis de son application envisagée.

Enfin, partant des mêmes hypothèses d'homogénéité du milieu poreux de la zone active, Bevers et al. [91] proposent un modèle dynamique réalisé dans l'objectif d'une modélisation dynamique de la pile. Ce modèle écrit les bilans de masse et d'énergie en fonction du temps, associés à des lois classiques pour les transports (Stephan-Maxwell) et la cinétique de réaction (Butler-Volmer).

Remarque : l'épaisseur des zones actives ayant fortement diminué pour atteindre actuellement quelques micromètres, elles se rapprochent de plus en plus d'électrodes planes et ces modèles tendent à perdre de leur intérêt.

#### *III - 2.2.2 Les modèles de membrane*

Le transport de l'eau dans les membranes peut être mesuré dans des conditions bien contrôlées, en dehors de l'EME. C'est pourquoi de nombreux modèles ont été développés, afin de représenter les résultats de telles expériences. La plupart d'entre eux sont basés sur l'hypothèse d'une membrane dense, dans laquelle le transport de l'eau est engendré par la diffusion et l'électro-osmose.

Okada et al. [92] ont réalisé un modèle dynamique en partant de ces hypothèses. Les coefficients de diffusion et d'électro-osmose sont mesurés expérimentalement. Ce modèle permet alors d'étudier l'influence de paramètres de fonctionnement sur l'évolution du contenu en eau, des flux d'eau et de la conductivité protonique de la membrane. Sur la base de ce modèle, Okada propose une simulation de l'effet d'un empoisonnement ionique de la membrane à l'anode [93] et à la cathode [94]. La validation expérimentale semble montrer une bonne adéquation du modèle en régime permanent, en ce qui concerne le flux d'eau traversant la membrane.

Nguyen et Vanderborgh [95] ont également étudié le transport de l'eau dans la membrane en régime transitoire. Ne considérant que la diffusion, leur modèle permet d'interpréter des expériences visant à l'étude de la vitesse d'hydratation d'une membrane hors de la pile.

Reprenant les hypothèses de Bernardi et Verbrugge, Eikerling et al. [96] intègrent au modèle de milieu microporeux l'influence de la pression capillaire, ainsi qu'un transport par électro-osmose. Le modèle obtenu est validé par rapport à l'expérience, et la comparaison avec le modèle de diffusion dans un milieu dense est présentée.

### III - 2.3 Modèles d'une cellule élémentaire

Les modèles sont intégrés dans un cadre plus large, dans lequel sont pris en compte les inhomogénéités spatiales de l'EME. Ce type de modèle est souvent un modèle en deux dimensions : l'une selon l'épaisseur de l'EME et l'autre dans la direction de l'écoulement dans le distributeur de gaz.

L'approche la plus courante concerne les piles à canaux, dans lesquels on se ramène à un seul canal rectiligne au contact de l'EME. A l'origine de ce type de modèle, on peut citer celui de Nguyen et White [97]. Le traitement de l'EME est proche des travaux de Springer et al. [80], les hypothèses étant identiques. Un bilan énergétique ainsi qu'un bilan de matière pour chaque espèce considérée sont effectués pour les fluides circulant dans un élément de canal supposé homogène. Les conditions aux limites appliquées au modèle d'EME évoluent donc tout au long du canal, ce qui permet d'observer l'évolution de la conductivité de la membrane ou de la densité de courant locale. Ce modèle suppose que l'EME est isotherme à la température des plaques bipolaires, constante tout au long du canal. Cette hypothèse a été modifiée dans une version ultérieure du modèle [98],

prenant en compte un fluide de refroidissement dans les plaques bipolaires circulant à co- ou contre-courant.

Un modèle de ce type a été développé au CEA par Gerbaux en utilisant une même discrétisation pour la cellule [74]. Ce modèle se rapproche de celui de Springer pour la couche diffusionnelle et la membrane, et de celui de Bernardi et Verbrugge pour la zone active. Il traite également le problème hydraulique dans les canaux (calcul des pertes de pressions). Les principales originalités de ce modèle (nommé VPCEL) sont la prise en compte de la convection dans la phase gazeuse et la modélisation des phénomènes liés à la capillarité du fait de la présence d'eau liquide [99].

Un modèle réellement bidimensionnel, nécessitant la résolution d'équations aux dérivées partielles a été développé par Gurau et al. [100]. Il décrit l'évolution des concentrations selon les deux axes depuis le fond du canal jusqu'à la membrane pour chaque électrode. Le flux étant laminaire dans le canal, l'interdiffusion des constituants y est traitée. Une évolution récente de ce modèle [101] intègre les lois relatives aux écoulements diphasiques, incluant l'action de la capillarité dans les électrodes.

### III - 2.4 Modèles de pile

Les différences de température existant entre les cellules d'une pile sont l'une des principales raisons qui motivent le développement de modèles de pile. Il s'agit souvent pour les modélisateurs de construire un modèle applicable à une pile, en assimilant la totalité des cellules à une ou plusieurs cellules. L'innovation par rapport à un modèle de cellule est en général la prise en compte du refroidissement.

Ainsi, pour représenter l'écoulement à courant croisé d'un fluide de refroidissement dans les plaques bipolaires, Maggio et al. [102] ont développé un modèle 3D qui assimile l'empilement à un groupement de cellules équivalentes. Ils justifient cette hypothèse en considérant qu'entre deux plaques refroidies, le comportement du groupe de cellules est le même quelle que soit la position dans l'empilement.

Cette technique est appliquée également par Lee et Lalk [103], qui proposent un modèle basé sur une loi empirique (modèle d'EME de Kim et al. [86]). Il ne comporte qu'une seule cellule équivalent à l'empilement, pour laquelle on considère un fluide de refroidissement circulant à courant croisé.

Sur la base d'un modèle dynamique de zone active développé précédemment et de la représentation de la membrane adoptée par l'équipe du LANL , Wöhr et al. [104] réalisent un modèle dynamique de pile sans refroidissement, mais décrivant le comportement thermique et électrique de groupes de 2, 3 ou 4 cellules en fonctionnement dynamique. Les résultats présentés ne font apparaître que des états stationnaires.

Amphlett et al. [105] ont adapté leur modèle d'EME [84] à un empilement, ramené à une seule cellule équivalente associée à un refroidissement. L'aspect dynamique de ce modèle réside dans la modélisation des variations de la température moyenne de la cellule, et des températures de fluide. Il permet en particulier d'approcher le temps de réponse thermique de la pile à un échelon de courant.

Remarque : Amphlett et al. [106] ont également appliqué le modèle d'EME [84] à un autre aspect du fonctionnement d'une pile. Le modèle est destiné à simuler les interactions d'un point de vue électrique entre une pile à combustible et une batterie au plomb. Un schéma électrique équivalent simplifié d'une pile (un condensateur + deux résistances) est donc associé un schéma du même type correspondant à une batterie au plomb.

## III - 2.5 Modèles de groupe électrogène

Les modèles de groupe électrogène complet sont rares dans la littérature, et sont généralement peu détaillés. On peut citer celui développé par Amphlett et al. [107], toujours sur la base du modèle d'EME présenté précédemment. Le groupe électrogène simulé intègre un reformeur de diesel, et la simulation est menée en régime permanent. Il s'agit d'obtenir les points de fonctionnement d'un système destiné à une application stationnaire.

Lee et Lalk [108] ont appliqué leur modèle de pile considérant une seule cellule à un groupe électrogène. Ils annoncent un modèle dynamique, sans qu'aucune précision ne soit donnée quant aux hypothèses retenues. Les auxiliaires sont modélisés d'une manière très simplifiée. Le modèle permet une simulation du système sur un cycle de fonctionnement utilisé habituellement pour les batteries.

Ekdunge et Persson [109] présentent un modèle de groupe électrogène inclus dans un modèle véhicule hybride à pile à combustible (projet FEVER). Il utilise des notions développées par Springer et al. [80] pour l'EME, associées à des hypothèses simplificatrices pour la cellule et l'empilement laissant entendre que la pile se comporte comme une seule EME. Les auxiliaires semblent modélisés d'une manière également simplifiée, le tout étant intégré à un modèle de véhicule comprenant une batterie, et le reste de la chaîne de traction. Ce modèle est dynamique et permet une simulation de cycles de conduite de véhicule. Il est réalisé à l'aide du logiciel Matlab/Simulink, sa structure est ainsi modulaire.

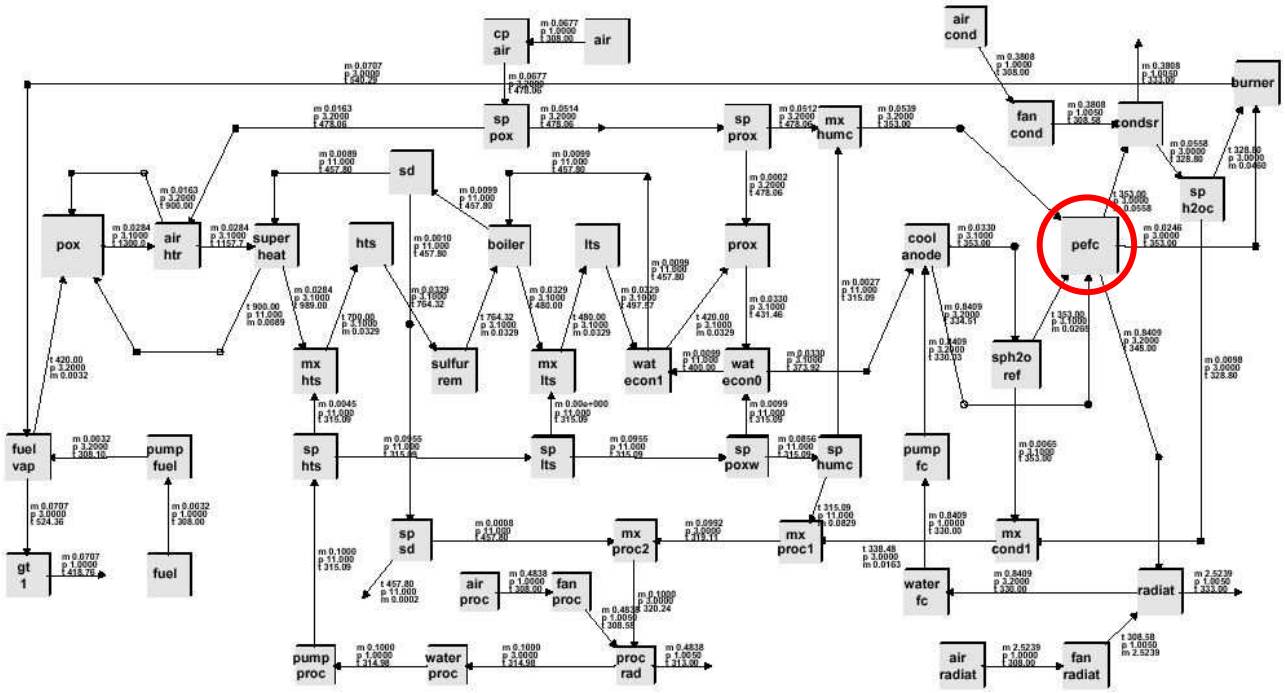



**Figure III-2 : Schéma d'un modèle de groupe électrogène avec reformeur [57]**

Enfin, le modèle réalisé par Argonne National Laboratory [57] n'est pas connu en détail, mais son degré de complexité est indéniablement tourné vers une description fine des auxiliaires de la pile.

## *III - 3 Conclusion : ces modèles face au besoin actuel*

Les modèles cités précédemment peuvent être regroupés en plusieurs catégories, afin d'obtenir une vue d'ensemble et de les comparer au besoin identifié précédemment dans cette étude.

Note : Dans le Tableau III-1 les initiales signifient : C = modèle de connaissance (lois physiques), E = modèle empirique (lois mathématiques), D = modèle dynamique.

**Tableau III-1 : Récapitulatif de quelques modèles disponibles dans la littérature**

| **Niveau de détail du modèle** | **Transferts thermiques (+ bilan)** | | | **Transferts de masse (+ bilan)** | | | **Réponse électrique** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *** : traitement partiel ; ** : caractéristique supposée** | **C** | **E** | **D** | **C** | **E** | **D** | **C** | **E** | **D** |
| **<u>Electrodes</u>** | | | | | | | | | |
| Bultel … **[88]**, Marr … **[89]**, Eikerling … **[90]** | | | | ✓ | | | ✓ | | |
| Bevers | ✓ | | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | | |
| **<u>Membrane</u>** | | | | | | | | | |
| Okada … **[92]**, Nguyen … **[95]** | | | | ✓ | | | | | |
| Eikerling … **[96]** | | | | ✓ | | ✓ | | | |
| **<u>Assemblage membrane-électrodes</u>** | | | | | | | | | |
| Springer … **[80]** | | | | ✓ | | | ✓ | | |
| Bernardi … **[82]** | | | | ✓ | | | ✓ | | |
| Amphlett … **[84]** | | | | ✓ | | | ✓ | ✓ | |
| Kim … **[86]** | | | | | | | | ✓ | |
| Hsing … **[87]** | ✓ | | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | | |
| **<u>Cellule</u>** | | | | | | | | | |
| Nguyen … **[97]**, **[98]** | ✓ | | | ✓ | | | ✓ | | |
| Baurens …**[99]** | ✓ | | | ✓ | | | ✓ | | |
| Gurau … **[100]**, **[101]** | ✓ | | | ✓ | | | ✓ | | |
| **<u>Empilement</u>** | | | | | | | | | |
| Maggio … **[102]**, Lee … **[103]** | ✓ | | | ✓* | | | | ✓ | |
| Wöhr … **[104]** | ✓ | | ✓ | ✓ | | | ✓ | | |
| Amphlett … **[105]** | ✓ | | ✓ | ✓* | | | ✓ | ✓ | |
| **<u>Groupe électrogène</u>** | | | | | | | | | |
| Amphlett … **[107]** | ✓ | | | ✓* | | | ✓ | ✓ | |
| Lee … **[108]** | ✓ | | ✓** | ✓* | | | | ✓ | |
| Ekdunge … **[109]** | ✓ | | ✓** | ✓** | ✓** | | ✓ | | |

Dans la plupart des modèles de pile ou de groupe électrogène, les équations utilisées ne sont pas explicitées, et seules les grandes hypothèses sont décrites. Le besoin actuel en modélisation est dynamique, et les modèles de connaissance semblent préférables à ceux de représentation. De plus, la complexité du modèle d'EME doit rester raisonnable, et les modèles détaillant celle-ci ne sont donc pas adaptés.

Le modèle d'Amphlett, combinant une approche mécaniste des phénomènes aux électrodes et une approche empirique, a été choisi pour fournir la réponse électrique de la pile. Les transports dans la membrane utiliseront un modèle tiré de celui de Springer. La description d'une cellule élémentaire sera voisine de celles proposées par Nguyen ou Baurens, mais en régime dynamique.

Enfin, l'objectif est d'obtenir un modèle dynamique de groupe électrogène impliquant moins de simplifications que ceux de Lee ou Ekdunge.

# Chapitre IV - Modélisation d'un groupe électrogène


IV - 1 LA MODELISATION PAR BOND-GRAPH ..... 72

*IV - 1.1 Outils de base ..... 72*

*IV - 1.2 Notion de causalité ..... 74*

IV - 2 CHOIX D'UNE ARCHITECTURE DE REFERENCE ..... 74

*IV - 2.1 Hypothèses de base concernant l'environnement du système ..... 74*

*IV - 2.2 Les composants du système de référence ..... 75*

IV - 2.2.1 Pile à combustible ..... 75

IV - 2.2.2 Conditionnement entrée – sortie anode ..... 75

IV - 2.2.3 Conditionnement entrée – sortie cathode ..... 75

IV - 2.2.4 Refroidissement / Humidification ..... 76

*IV - 2.3 Structure générale du groupe électrogène ..... 76*

IV - 3 MODELE DES DIFFERENTS COMPOSANTS AUXILIAIRES ..... 77

*IV - 3.1 Conditionnement entrée-sortie cathode ..... 77*

IV - 3.1.1 Le filtre d'entrée ..... 78

IV - 3.1.2 Le compresseur ..... 78

IV - 3.1.3 Le condenseur / séparateur ..... 79

IV - 3.1.4 La vanne de sortie ..... 80

*IV - 3.2 Conditionnement entrée – sortie anode ..... 81*

*IV - 3.3 Refroidissement / Humidification ..... 82*

*IV - 3.4 Le convertisseur électrique ..... 84*

*IV - 3.5 Capteurs, actionneurs et stratégies de commande ..... 84*

L'analyse énergétique du système a permis de décomposer le véhicule à pile à combustible en sous-systèmes communicant par des liens énergétiques ou informationnels. De la même manière, l'analyse du groupe électrogène du véhicule amène à l'élaboration d'un modèle de celui-ci, sous forme de sous-systèmes fonctionnels élémentaires aux interfaces et entrées - sorties bien identifiées.

C'est cette représentation graphique qui va servir de base à la réalisation du modèle de simulation du fonctionnement dynamique du groupe électrogène.

## *IV - 1 La modélisation par Bond-Graph*

Le fonctionnement dynamique d'un système est caractérisé par la réponse qu'il donne à une sollicitation extérieure. Etant constitué de sous-systèmes interagissant entre eux, celui-ci est modélisé sur la base d'une analyse des interconnexions entre composants et des couplages entre phénomènes. Si l'on se limite au système physique (le système sans son contrôle - commande), ceux-ci sont des échanges de puissance. Dans le cas du groupe électrogène, c'est la décomposition qui a été présenté dans la première partie (§ II - 1).

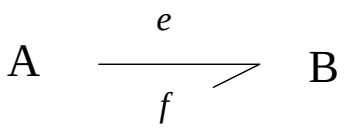
Chaque échange de puissance ou d'information provoque une réaction dans chacun des composants impliqués, en fonction de l'état de ces deux composants. La méthodologie Bond-Graph s'applique à l'analyse de ces interactions en vue d'une modélisation dynamique du système [79].

La représentation du système obtenue grâce au bond-graph peut facilement évoluer, en particulier pour une modélisation plus fine ou encore pour une prise en compte de composants ou de phénomènes différents. Cette modification se fait par ajout ou remplacement de certains éléments, sans avoir à reprendre l'analyse depuis le début.

Grâce à son caractère graphique et à sa structure causale, le modèle bond-graph apparaît comme un excellent outil d'analyse. Ainsi il est possible, en parcourant le bond-graph en suivant la causalité d'obtenir un schéma-bloc associé, avec des blocs non linéaires, ce qui est intéressant pour la simulation avec des logiciels dédiés à l'automatique, tels que Simulink.

### IV - 1.1 Outils de base

La méthode s'intéresse aux transferts de puissance entre composants du système. Elle peut être reliée aux concepts de la thermodynamique des processus irréversibles : une puissance, qu'elle soit électrique, thermique, etc. peut toujours être définie comme le produit d'un effort *e* et d'un flux *f*. Ainsi, l'échange entre deux systèmes A et B est représenté de la manière suivante, le sens de la flèche définissant par convection le sens de l'échange :




Pour représenter un système physique, quel que soit le domaine étudié, celui-ci peut être décomposé en éléments unitaires, permettant de représenter les différents phénomènes qui y ont lieu : transfert d'énergie, stockage… Ces composants élémentaires peuvent être classés de la manière suivante :

→ éléments passifs (Tableau IV-2): résistance *R*, capacité *C*, inertie *I*,

→ éléments actifs : les sources d'effort *Se* et de flux *Sf*,

→ éléments de jonction (voir annexe 3) : 0, 1, *TF*, *GY*.

Les variables de puissance ne sont donc pas les seules grandeurs mises en jeu dans un modèle bond-graph, puisque les accumulations d'effort et d'énergie sont prises en compte. Celles-ci sont définies comme étant des intégrales par rapport au temps de l'effort et du flux, et sont, indifféremment pour tous les domaines de la physique, *p(t)* le *moment généralisé* et *q(t)* le *déplacement généralisé*.

$$p(t) = \int_t e(t)dt \qquad\qquad q(t) = \int_t f(t)dt$$

Selon les domaines de la physique, ces grandeurs prennent diverses significations (Tableau IV-1). Par exemple en mécanique, l'effort est la force *F* (ou le couple), le flux la vitesse *V* (ou la vitesse angulaire), le moment généralisé est le moment *p* (ou le moment angulaire), et le déplacement généralisé est le déplacement *x* (ou l'angle).

**Tableau IV-1 : Equivalence effort, flux, moment, déplacement pour chaque domaine.**

| **Domaine** | **Effort** | **Flux** | **Moment** | **Déplacement** |
|---|---|---|---|---|
| Mécanique | Force F | Vitesse v | Moment p | Déplacement x |
| Electricité | Potentiel V | Intensité I | Flux magnétique $\Phi$ | Charge q |
| Hydraulique (gaz) | Pression P | Débit volumique $Q_v$ | Energie cinétique $E_c$ | Masse m |
| Thermique | Température T | Flux entropique dS/dt | - | Quantité de chaleur Q |

**Tableau IV-2 : Exemples de résistance, capacité, inertie et source d'effort.**

| **Domaine** | **Résistance** | **Capacité** | **Inertie** | **Source d'effort** |
|---|---|---|---|---|
| Mécanique | Frottement visqueux | Ressort | Masse inertielle | Gravité |
| Electricité | Résistance | Condensateur | Inductance | Source de tension |
| Hydraulique (gaz) | Perte de charge | Volume de gaz | Masse de gaz | Pression atmosphérique |

Traditionnellement, les systèmes thermiques sont souvent modélisés à l'aide d'analogies avec les circuits électriques, en prenant la température à la place de la tension et le flux de chaleur à la place de l'intensité. Ceci permet de créer des résistances thermiques, des capacités et des connexions (jonctions 0 ou 1) analogues à celles utilisées en électricité. Il n'existe pas d'inertie thermique.

Cette représentation est largement utilisée, et permet d'appliquer la méthode Bond-Graph en supposant que la température est un effort et le flux de chaleur un flux. Malheureusement, le produit des deux ne donne pas une puissance car le flux de chaleur a déjà la dimension d'une puissance. Les bond-graphs dans lesquels le produit de *e* et *f* ne donnent pas une puissance sont appelés pseudo bond-graph [110]. La connexion de ce type de bond-graph à un bond-graph normal nécessite l'introduction d'éléments qui n'obéissent pas aux règles habituelles des bond-graphs.

Les équations utilisées pour les bilans thermiques et de matière dans le modèle ont été écrites sans utiliser le flux entropique. L'approche bond-graph n'est donc pas appliquée à la lettre ici. C'est surtout les notions de causalité utilisées dans la construction du modèle qui constituent l'apport de cette méthodologie.

### IV - 1.2 Notion de causalité

Le bond-graph fournit une représentation graphique de l'architecture d'un système, où apparaissent les échanges de puissance entre éléments. Ils permettent également de définir la structure de calcul avec mise en évidence des relations de cause à effet au sein du système.

Lorsque deux sous-systèmes A et B sont couplés, tels que A transmet à B la puissance $P = e \cdot f$, deux situations sont possibles :

→ soit A applique à B un effort *e*, qui réagit en envoyant à A un flux *f*,

→ soit A envoie à B un flux *f*, qui répond par un effort *e*.

Le bond-graph matérialise ce rapport de cause à effet par une convention : le *trait causal*. Il s'agit d'un trait placé perpendiculairement au lien de puissance du côté où l'information d'effort est connue :

L'affectation de la causalité n'est pas arbitraire mais soumise à des règles qui concernent chaque élément défini précédemment.

Un problème de causalité au sein d'un modèle conduit souvent à l'apparition d'une « boucle causale » ou « boucle algébrique ». Ceci signifie que l'un au moins des états du système ne peut pas être calculé grâce aux états du pas de temps précédent, mais est le résultat d'une relation algébrique incluant les autres états du système. Le calcul de cet état ne peut alors se faire que par détermination d'une valeur approchée grâce à une méthode itérative. Ceci ralentit souvent le calcul des états, et nuit généralement à la robustesse du modèle au cours des simulations.

## *IV - 2 Choix d'une architecture de référence*

L'étude de l'impact des différentes options possibles pour les composants du groupe électrogène permet de faire un choix afin de développer dans un premier temps un modèle de système de référence, qui pourra être modifié et complété par la suite. Ce sera le cas en particulier pour la comparaison entre plusieurs architectures, ou entre plusieurs solutions techniques concurrentes.

### IV - 2.1 Hypothèses de base concernant l'environnement du système

La pile à combustible est en soi un système complexe qui interagit avec les composants qui l'entourent. C'est de sa réponse électrique que dépend le fonctionnement global de la chaîne de traction du véhicule. Cette réponse est elle-même dépendante des aspects thermique et hydraulique des phénomènes qui ont lieu dans la pile.

Dans un premier temps, la modélisation de l'ensemble des phénomènes interdépendants qui ont été identifiés uniquement dans le système « pile » nous conduit à minimiser la complexité du groupe électrogène. En effet, il sera toujours possible de simplifier le modèle de pile si le besoin s'en fait sentir pour détailler un peu plus le groupe électrogène (illustration sur la Figure III-2 : place de la pile dans un modèle incluant un reformeur à essence réalisé par Argonne National Laboratory en collaboration avec Arthur D Little).

Les hypothèses concernant le véhicule, c'est-à-dire l'environnement du GEPAC, sont donc destinées à simplifier autant que possible le problème :

→ Le carburant embarqué à bord du véhicule est de l'hydrogène pur, stocké sous pression. Ce choix permet les configurations les plus simples du conditionnement entrée – sortie anode, et l'absence de risque d'empoisonnement de la pile.

→ L'énergie électrique demandée par le reste de la chaîne de traction et du véhicule se traduit par une simple demande de puissance. Le convertisseur en est simplifié.

→ L'air ambiant est dépourvu d'impuretés nuisibles au bon fonctionnement de la pile (traces d'hydrocarbures, composés soufrés [111] [112]…)

→ Le circuit de refroidissement du GEPAC n'est pas connecté à celui du véhicule. Cela implique la modélisation d'un radiateur indépendant, mais reste indispensable pour éviter de tenir compte du fonctionnement global du véhicule, dont les caractéristiques ne sont pas toutes connues (refroidissement de l'électronique, du moteur électrique…).

## IV - 2.2 Les composants du système de référence

### *IV - 2.2.1 Pile à combustible*

Le choix du type de pile est à la base de celui de tous les autres composants. La pile qui sera testée par la suite est de type C (voir paragraphe II - 1.5). C'est donc celle-ci qui sera modélisée.

C'est une pile constituée d'un empilement de cellules actives serrées entre deux plaques isolantes accolées à deux plaques d'aluminium. La distribution des gaz vers les électrodes se fait à l'aide d'une mousse métallique. A la cathode, de l'eau liquide est injectée avec l'air pour réaliser simultanément l'humidification et le refroidissement de la pile. Aucun circuit de refroidissement n'est présent dans les plaques bipolaires.

### *IV - 2.2.2 Conditionnement entrée – sortie anode*

La source de combustible étant de l'hydrogène pur et à l'état gazeux, l'entrée d'anode se limite à un détendeur suivi d'une conduite. Le fonctionnement de la pile est possible en mode sortie fermée (dead-end). La sortie est donc une simple vanne s'ouvrant à intervalle régulier (purge). L'eau liquide n'est pas récupérée en sortie.

Aucune humidification n'est nécessaire pour l'alimentation en hydrogène de cette pile (selon la préconisation du constructeur). Cela simplifie d'autant cette partie.

### *IV - 2.2.3 Conditionnement entrée – sortie cathode*

L'air est comprimé après passage dans un filtre. Le compresseur pourra être aussi bien un compresseur volumétrique qu'un turbocompresseur. Aucune unité d'humidification n'est prévue entre le compresseur et l'entrée de la pile. En revanche, l'injection de l'air s'accompagne d'une injection d'eau liquide issue du bloc refroidissement / humidification.

A la sortie de la cathode, l'eau est récupérée par une unité spécialisée. Il pourra s'agir soit d'un simple séparateur recueillant uniquement l'eau liquide sortant de la pile, soit d'un condenseur récupérant en plus la vapeur contenue dans le courant gazeux, soit d'une association des deux. L'eau ainsi récupérée est transférée vers le bloc refroidissement / humidification.

Avant la sortie vers l'atmosphère, une vanne pilotée vient permettre la régulation des paramètres de fonctionnement hydraulique de la pile. La consigne suivie pourra être soit un débit fixé en entrée de pile, soit une pression. Pour sa simplicité technique (déverseur), c'est plutôt la deuxième solution qui sera modélisée.

### *IV - 2.2.4 Refroidissement / Humidification*

La gestion de l'eau et de la chaleur s'effectue le plus simplement possible : une réserve d'eau recueille celle récupérée en sortie de cathode. Une pompe prélève cette eau pour l'injecter à l'entrée de la cathode après un passage par le radiateur.

La figure suivante récapitule l'ensemble des choix techniques du GEPAC :

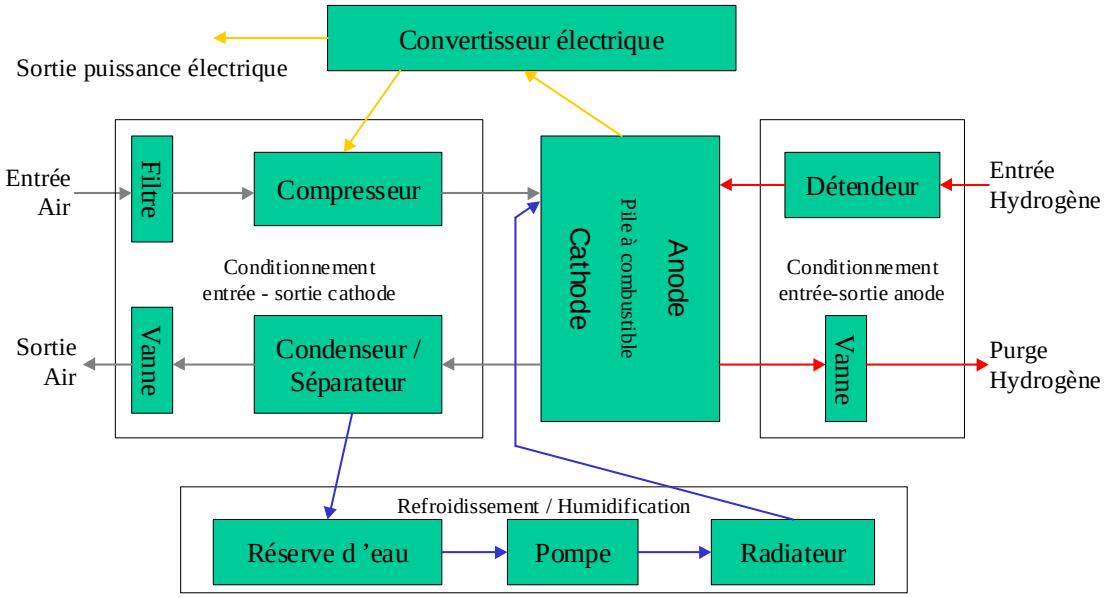



**Figure IV-1 : Récapitulatif des composants du GEPAC de référence**

## IV - 2.3 Structure générale du groupe électrogène

La plupart des échanges de puissance au sein du groupe électrogène est de nature thermohydraulique. Ceci implique pour le bond-graph un dédoublement du transfert puissance : hydraulique (PV) et thermique (TS).

Cette méthode permet de fixer les liens de cause à effet entre les sous-systèmes du groupe électrogène, quelle que soit la solution technique envisagée. Elle aboutit à la représentation du système sous forme de schéma-bloc : chaque élément représenté sur le bond-graph est un bloc qui échange des informations (débit, pression, température…) avec les autres blocs, selon les échanges de puissances identifiés.

La technique du Bond-Graph a servi de base à la réalisation du schéma-bloc du groupe électrogène (Figure IV-2) sur lequel figurent les échanges d'informations appliqués dans le modèle. Le flux enthalpique normalement utilisé pour les pseudo bond-graphs en thermohydraulique ne figure pas ici. Seule l'information de température est véhiculée entre les blocs, dans un sens prédéfini. Celui-ci est également le sens de circulation des fluides (de l'entrée vers la sortie).

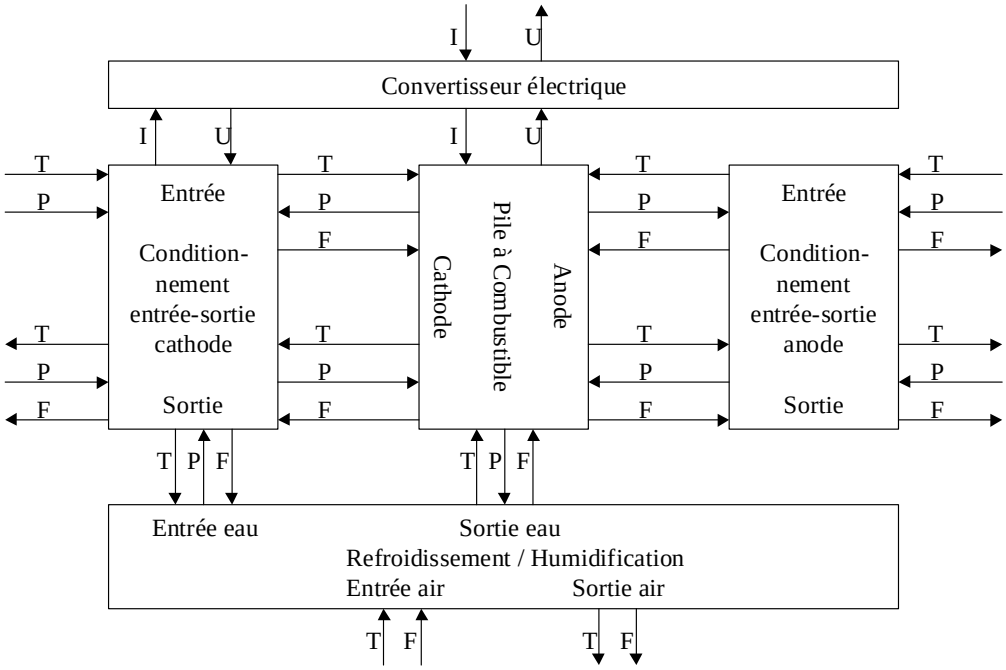



**Figure IV-2 : Schéma bloc du groupe électrogène.**

Ce schéma-bloc général peut ensuite être détaillé en fonction des choix techniques pour le groupe électrogène de référence. La description détaillée des modèles est donnée en annexe 5. Une énumération succincte est présentée ici, qui précise la démarche générale utilisée.

## *IV - 3 Modèle des différents composants auxiliaires*

### IV - 3.1 Conditionnement entrée-sortie cathode

Les quatre composants du conditionnement entrée-sortie cathode sont : le filtre d'entrée, le compresseur, le condenseur ou séparateur de phase, la vanne de sortie.

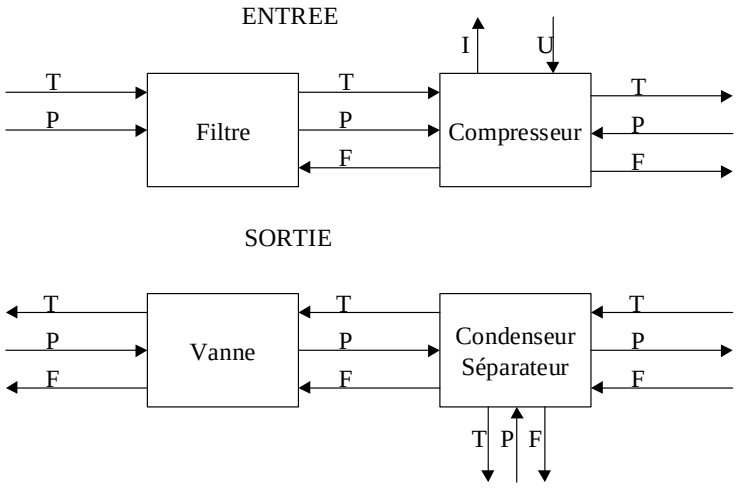



**Figure IV-3 : Schéma-bloc du Conditionnement entrée-sortie cathode**

### *IV - 3.1.1 Le filtre d'entrée*

D'un point de vue énergétique, cet élément crée une perte de charge avant l'entrée du compresseur. Il est considéré isotherme. Il s'agit d'un poreux d'épaisseur $e_{filtre}$ et de section $S_{filtre}$.

La perte de pression s'écrit sous la forme :

$$\Delta P = \frac{F_{air} RT \mu e_{filtre}}{K S_{filtre} P} \qquad \text{( IV-1 )}$$

$P$ et $T$ sont respectivement la pression et la température ambiante. Les informations transmises à ce modèle sont :

→ Le débit de sortie,
→ La pression d'entrée,
→ La température d'entrée.

Les informations attendues par ses interacteurs sont :

→ Le débit d'entrée,
→ La pression de sortie,
→ La température de sortie,

L'équation (IV-1) permet bien d'obtenir les informations voulues à partir des informations disponibles. La température de sortie est identique à celle d'entrée par hypothèse.

### *IV - 3.1.2 Le compresseur*

L'unité de compression tient compte de la présence d'un moteur électrique, qui convertit d'abord de l'énergie électrique en énergie mécanique. Cette énergie mécanique est ensuite communiquée à l'étage de compression par l'intermédiaire d'un arbre de transmission, puis au gaz qui est alors mis en mouvement.

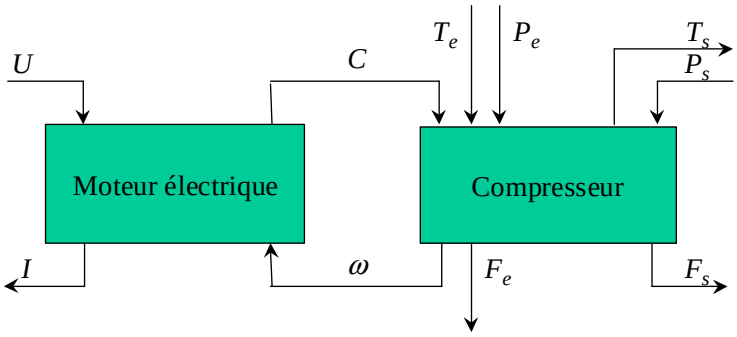



**Figure IV-4 : Φ-graph de l'unité de compression**

Les modèles inclus dans les blocs représentés sur le schéma Φ-graph (Figure IV-4) dépendent des choix techniques aussi bien pour le moteur électrique que pour le compresseur. Le premier modèle mis en place répond à une exigence de simplicité et de disponibilité des données nécessaires à une simulation correcte.

Ainsi, le moteur électrique est un moteur à courant continu et à aimant permanent, et le compresseur un compresseur volumétrique à double-vis. Ce dernier est fabriqué par Opcon Autorotor, société suédoise travaillant en collaboration avec certains constructeurs de groupes électrogènes à pile à combustible.

Le choix d'un compresseur à double-vis est basé principalement sur deux avantages de ce type de machine : il fonctionne sans lubrification, et possède une large plage de débit pour une pression variant peu. L'absence d'huile dans l'air entrant à la cathode est indispensable pour éviter une pollution de l'électrode. Le maintien d'un niveau de pression constant sur une plage de fonctionnement est un atout car le rendement du groupe électrogène à bas régime dépend de la capacité du compresseur à fournir de faibles débits à la pression nominale de fonctionnement (Figure I-18).

### *IV - 3.1.3 Le condenseur / séparateur*

Cet élément est considéré ici comme un réacteur continu parfaitement agité suivi d'une conduite. Il pourra par la suite être modifié par exemple en une cascade de ces réacteurs. Les hypothèses principales concernant ce système sont les suivantes :

→ La température et les concentrations sont homogènes dans tout le volume du condenseur (réacteur parfaitement agité).

→ Le mélange gazeux est toujours saturé en vapeur d'eau.

→ Le fluide de refroidissement circule dans un faisceau de tubes identiques. On se ramène à un seul tube pour calculer l'échange de chaleur (Figure IV-5).

→ Les températures prises en compte pour déterminer l'échange thermique sont la température du mélange diphasique et la température d'entrée du liquide de refroidissement.

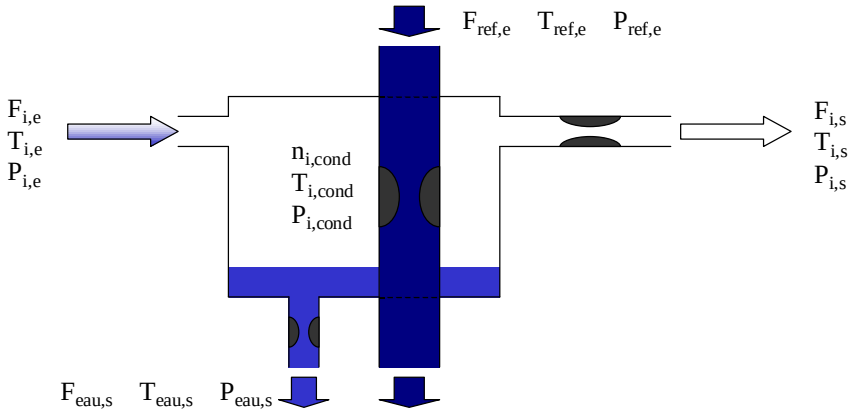



**Figure IV-5 : Schéma du condenseur**

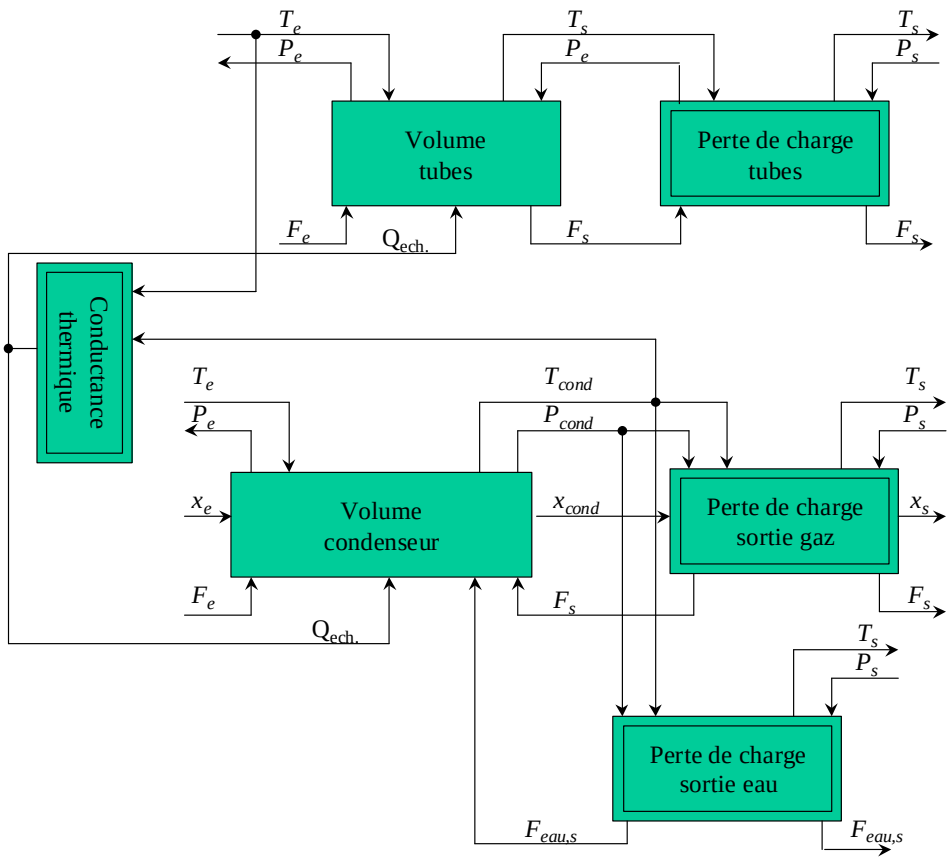



**Figure IV-6 : Φ-graph du condenseur**

Les variables d'entrée et de sortie du modèle sont représentées sur le schéma Φ-graph du condenseur (Figure IV-6). Sur ce schéma *F* représente le débit molaire total, *x* les fractions molaires de chaque constituant, *P* la pression totale, *T* la température, *Q* un flux de chaleur. Les indices sont : *e* pour « entrée », *s* pour « sortie », *cond* pour « condenseur », *eau* pour « eau liquide », *ech.* pour « échangé ». Les blocs entourés d'un trait double ne contiennent que des relations algébriques entre les variables. Les autres (ici uniquement le volume du condenseur), contiennent en plus des inerties ou des capacités.

En se basant sur cette représentation et sur les hypothèses simplificatrices citées plus haut, le modèle peut être écrit en respectant les échanges d'information prédéfinis (Figure IV-3).

Remarque : l'entrée et la sortie du fluide de refroidissement dans les tubes n'ont pas été représentées sur la Figure IV-3, afin de ne la pas surcharger. La circulation du fluide de refroidissement sera représentée plus finement lors de l'étude de la partie refroidissement – humidification.

### *IV - 3.1.4 La vanne de sortie*

La vanne de sortie est à ouverture commandée car elle permet la régulation soit du débit soit de la pression dans le circuit cathode. Pour des raisons liées à la causalité, il ne s'agit pas seulement ici d'une simple perte de charge, puisqu'elle est précédée d'un volume de taille négligeable (Figure IV-7).

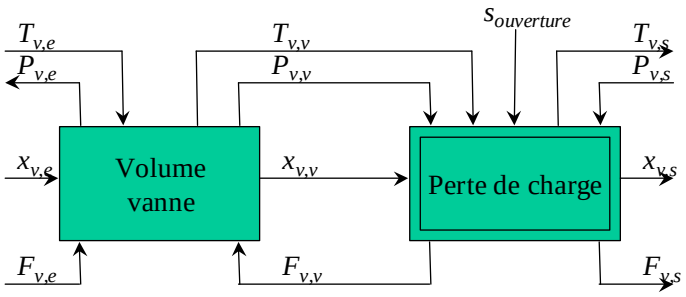



**Figure IV-7 : Φ-graph de la vanne de sortie**

## IV - 3.2 Conditionnement entrée – sortie anode

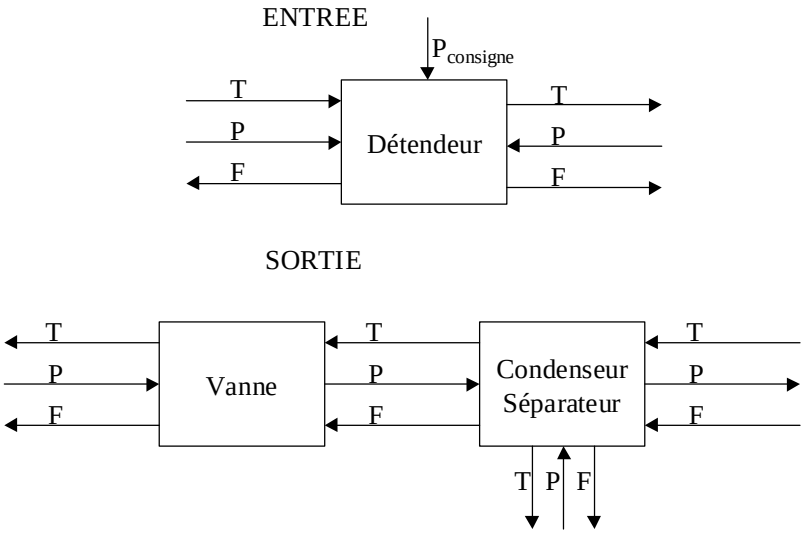



**Figure IV-8 : Schéma-bloc du Conditionnement entrée-sortie anode**

L'entrée d'anode est largement simplifiée par rapport à celle de la cathode. L'utilisation d'hydrogène pur stocké sous pression conduit à ne considérer ici qu'un détendeur.

En sortie, le condenseur / séparateur permettant la l'évacuation de l'eau liquide peut se résumer à un simple séparateur, et la vanne de sortie régulant le débit d'hydrogène est modélisée comme à la cathode.

→ **Détendeur**

Le détendeur a la même causalité qu'une perte de charge. Il s'agit d'une canalisation dont la pression est fixée à l'entrée. Le flux la traversant est donc uniquement fonction de la pression de sortie.

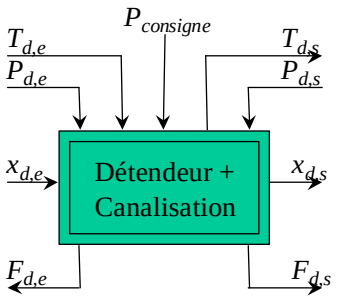



**Figure IV-9 : Φ-graph du détendeur**

L'hydrogène circulant est considéré comme incompressible, l'écoulement est laminaire. Par suite l'expression utilisée est celle de Poiseuille. Lorsque la pression en aval dépasse la pression de consigne, la pression en entrée de canalisation devient instantanément égale à la pression de sortie.

→ **Séparateur**

Dans l'établissement du présent modèle l'eau sortant de la pile côté anode n'est pas récupérée dans ce modèle. Elle est simplement recueillie et purgée. La sortie de gaz est régulée par une vanne identique à celle côté cathode. Le séparateur se limite donc à une simple transmission d'information concernant le gaz (pression, température, composition) conforme à ce qu'elle serait s'il était remplacé par un condenseur (Figure IV-8). Les informations concernant l'eau liquide ne sont pas transmises (une bonne gestion de la purge est supposée, mais pas modélisée).

→ **Vanne**

La vanne est identique à celle à la cathode. La section d'ouverture de consigne est commandée par le superviseur en fonction du débit entrant à l'anode. Le modèle de vanne est le même qu'à la cathode.

## IV - 3.3 Refroidissement / Humidification

La réserve d'eau fournit de l'eau à la pompe et au condenseur pour son refroidissement. Elle reçoit l'eau recueillie en sortie de cathode par le condenseur. La pompe injecte de l'eau à l'entrée de la cathode après un passage par le radiateur. Ce dernier est un échangeur air - eau à ailettes, du type radiateur d'automobile.

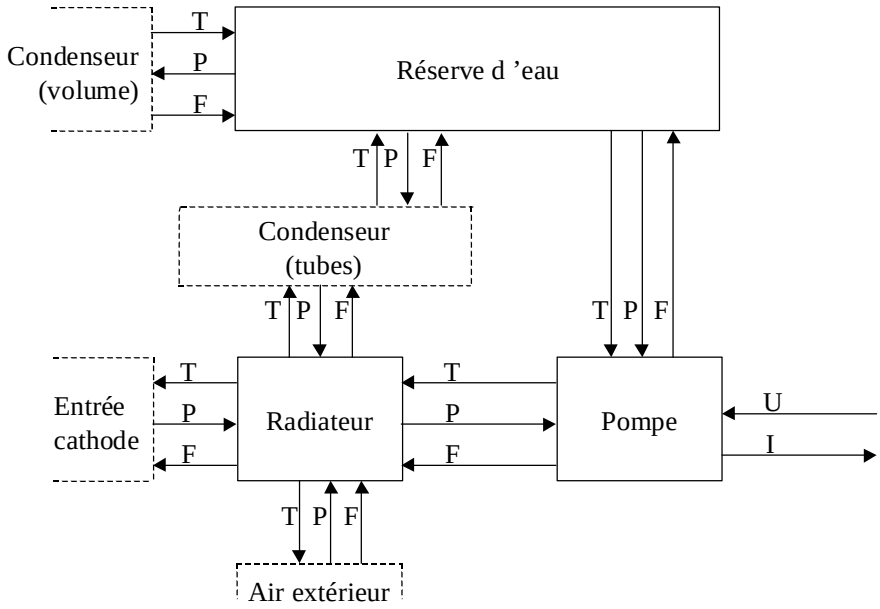



**Figure IV-10 : Schéma-bloc du Refroidissement / Humidification.**

→ **Réserve d'eau**

La réserve d'eau est caractérisée par la quantité d'eau qu'elle contient et sa température. Celles-ci sont données par un bilan de matière et un bilan thermique. Le volume est supposé homogène en température et sous pression atmosphérique.

Bilan de matière :

$$\frac{dn_{eau,res}}{dt} = F_{cond,s} - F_{tubes,e} + F_{tubes,s} - F_{pompe} \qquad \text{( IV-2 )}$$

Bilan thermique :

$$n_{eau,res} M_{eau} c_{p_{eau}} \frac{dT_{eau,res.}}{dt} = M_{eau} c_{p_{eau}} \left[ F_{cond,s} \left( T_{cond,s} - T_{eau,res.} \right) + F_{tubes,s} \left( T_{tubes,s} - T_{eau,res.} \right) \right] \qquad \text{( IV-3 )}$$

Le niveau d'eau dans la réserve est donné par la relation :

$$h_{reserv} = \frac{n_{eau,res.} M_{eau}}{\rho_{eau} S_{reserve}} \qquad \text{( IV-4 )}$$

où $S_{reserve}$ est la section du récipient.

Pour l'ensemble du circuit d'eau, le niveau choisi comme référence des altitudes et le fond de la réserve d'eau. Ainsi le poids de la colonne d'eau à entraîner vers l'entrée de la pile sera calculable.

→ **Pompe**

Le travail total fourni par la pompe est la somme de plusieurs travaux assurant la mise en pression du flux d'eau à un niveau permettant son injection dans la pile après des pertes dans le radiateur, les tubes du condenseur et les conduites.

→ **Radiateur**

La simplification de cette partie du modèle conduit à considérer le radiateur comme un simple échangeur en régime permanent.

## IV - 3.4 Le convertisseur électrique

Le convertisseur assure la fourniture de puissance électrique utilisable vers l'extérieur du groupe électrogène. Considéré du point de vue de la méthodologie Bond-Graph, cet élément pourrait n'être qu'un simple transformateur TF ou gyrateur GY. Mais la simulation du groupe électrogène seul, sans connexion avec un demandeur de puissance électrique, contraint à compliquer le modèle de ce composant de manière à éviter l'apparition d'une « boucle algébrique » (cf. page 74).

La causalité choisie pour la transmission de puissance électrique correspond au schéma suivant :

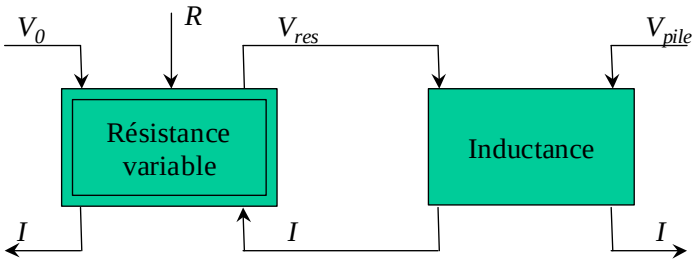



**Figure IV-11 : Φ-graph du convertisseur électrique**

La résistance variable simule la consommation de la charge, et l'inductance introduit une inertie dans le circuit électrique, ce qui rompt la boucle algébrique. Le schéma électrique de ce montage est le suivant :

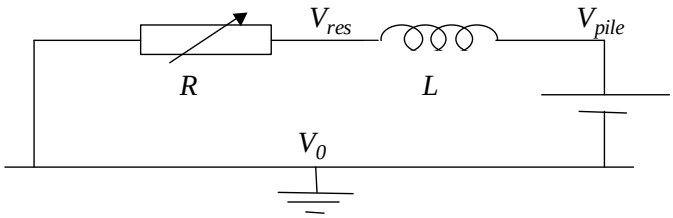



**Figure IV-12 : Schéma électrique du convertisseur associé à la pile**

Les équations du modèle de convertisseur sont relatives à chacun des deux éléments :

Résistance variable :

$$V_{res} - V_0 = RI \qquad \text{( IV-5 )}$$

Inductance :

$$L\frac{dI}{dt} = V_{pile} - V_{res} \qquad \text{( IV-6 )}$$

## IV - 3.5 Capteurs, actionneurs et stratégies de commande

Contrairement à l'étude d'un fonctionnement en régime permanent, la simulation dynamique du groupe électrogène complet nécessite la définition d'une stratégie de commande, même très simplifiée. Dans ce premier modèle de groupe électrogène, les stratégies de commande se résument souvent à un suivi de consigne à l'aide d'un régulateur PI. Le choix de l'emplacement des capteurs pour réaliser cette régulation est important pour le fonctionnement du système. Ce choix se traduit pour la simulation par une sélection des informations à transmettre au superviseur. De même la réponse des actionneurs aux commandes du superviseur peut être simulée. Il peut alors être utile de détailler un peu plus leur modèle, afin d'éviter par exemple l'apparition d'une boucle algébrique. Les différentes stratégies utilisées sont détaillées en annexe.

# Chapitre V - Modélisation d'une pile à combustible à poreux

Table des Matières


V - 1 HYPOTHESES DE BASE ..... 86

*V - 1.1 Passage de n cellules à une cellule équivalente ..... 87*

*V - 1.2 Découpage de la cellule équivalente en tronçons ..... 87*

V - 2 STRUCTURE ..... 88

*V - 2.1 Description générale et hypothèses ..... 88*

*V - 2.2 Modélisation de la structure ..... 89*

V - 2.2.1 Récapitulatif des échanges thermiques modélisés ..... 89

V - 2.2.2 Mise en équation ..... 90

V - 2.2.3 Identification des capacités du modèle « Structure » ..... 90

V - 2.2.4 Identification des résistances ..... 91

V - 3 COMPARTIMENTS CATHODE ET ANODE ..... 92

*V - 3.1 Description et hypothèses générales ..... 92*

*V - 3.2 Mise en équation des bilans de matière ..... 93*

*V - 3.3 Bilan d'énergie thermique ..... 95*

*V - 3.4 Modélisation des pertes de pression dans le poreux ..... 95*

V - 3.4.1 Caractéristiques du fluide et du milieu ..... 95

V - 3.4.2 Spécificité des écoulements diphasiques en milieu poreux ..... 96

V - 3.4.3 Pertes de pression en écoulement monophasique ..... 98

V - 3.4.4 Pertes de pression en écoulement diphasique ..... 98

V - 3.4.5 Problème de la description macroscopique dans le modèle de pile ..... 100

*V - 3.5 Transferts de matière et d'énergie ..... 102*

V - 3.5.1 Modélisation de l'évaporation interne ..... 102

V - 3.5.2 Transfert thermique entre le mélange diphasique et la structure ..... 104

V - 3.5.3 Collecteurs d'entrée et sortie ..... 106

*V - 3.6 Validité de la décomposition en tronçons à l'anode ..... 108*

V - 4 CŒUR DE PILE ..... 109

*V - 4.1 Description et hypothèses générales ..... 109*

*V - 4.2 Réponse électrique de la pile ..... 109*

V - 4.2.1 Hypothèses et approximations ..... 109

V - 4.2.2 Modèle employé ..... 111

*V - 4.3 Transferts de matière dans la membrane ..... 116*

V - 4.3.1 Transport de l'eau ..... 116

V - 4.3.2 Perméation d'azote ..... 117

*V - 4.4 Couplage électrique entre tronçons ..... 117*

La pile avec laquelle est validé le modèle est une pile De Nora version 1999 à injection d'eau liquide à la cathode. Il s'agit d'une architecture de type C (voir paragraphe II - 1.5). Ainsi le modèle est dédié :

→ à des piles de grande section, avec la plus grande dimension dans le sens de l'écoulement.

→ à des piles à poreux,

→ à des piles où l'humidification et le refroidissement sont assurés par injection d'eau liquide directement dans le distributeur de gaz à la cathode

En cohérence avec la décomposition fonctionnelle du véhicule à pile à combustible (Figure II-4), une cellule élémentaire de pile compte quatre sous-systèmes : les compartiments anode et cathode, le cœur de pile et la structure (Figure V-1).

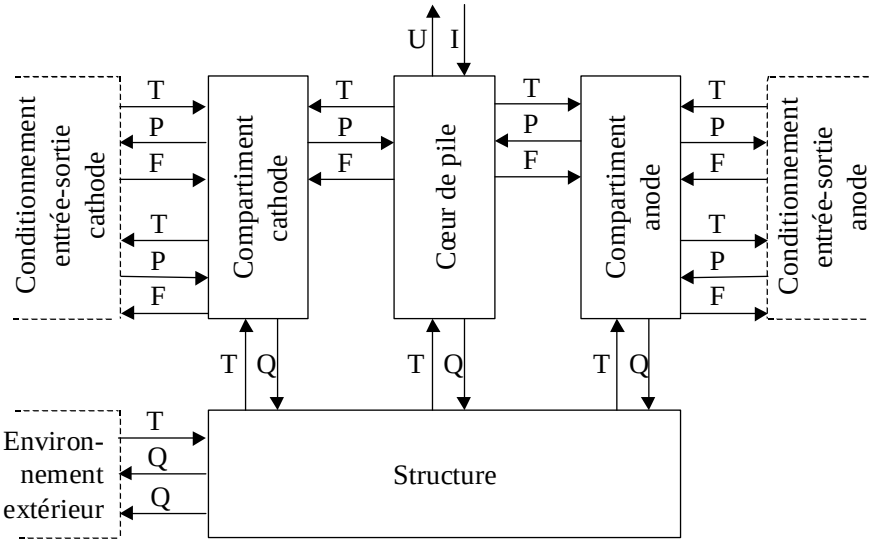



**Figure V-1 : Schéma-bloc de la pile à combustible**

## *V - 1 Hypothèses de base*

La pile est représentable par une cellule équivalente de même composition que les cellules élémentaires (Figure V-1). Ceci suppose quelques hypothèses simplificatrices :

→ le profil de température dû aux effets de bords est négligé (voir Figure V-3),

→ la distribution des fluides est supposée identique pour toutes les cellules (débits, pressions d'entrée et de sortie)

→ la distribution des courants sur la surface active est la même pour toutes les cellules.

Pour chaque composant de la cellule équivalente (cœur de pile, structure, compartiments anode et cathode), la distribution des courants, des températures et des compositions des fluides est supposée homogène dans la direction de l'axe *x*. Cette hypothèse est justifiée par l'absence de phénomène impliquant un transfert dans cette direction : l'écoulement des fluides est selon l'axe *z*, et le passage de courant, ainsi que les transferts de matière associés sont selon l'axe *y*. Seul un échange thermique dans les plaques bipolaires vers l'extérieur a lieu selon l'axe *x*, mais au vu du rapport entre la surface et l'épaisseur des plaques, cet échange est négligé.

Etant donné la taille des cellules, et en particulier leur hauteur (dans le sens de l'écoulement des fluides), un découpage en tronçon s'impose. L'observation expérimentale de l'hétérogénéité des températures selon l'axe *z* en est l'une des principales raisons.

Finalement, l'empilement de cellules est ramené à une représentation bidimensionnelle, comme le montre la figure suivante.

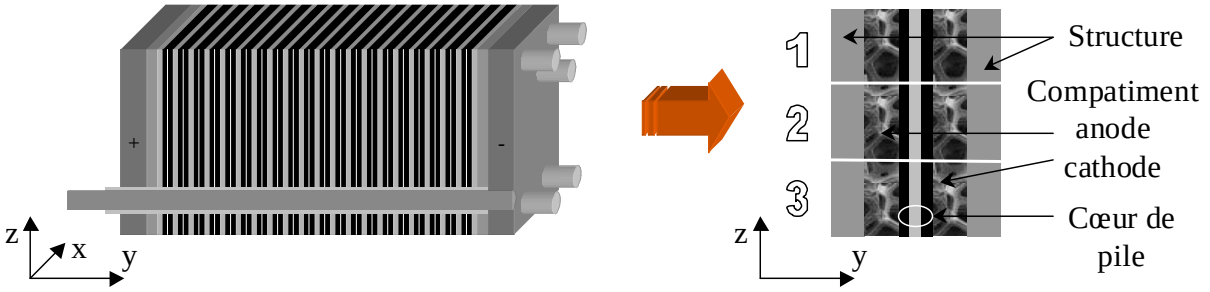



**Figure V-2 : De l'objet réel en 3D à sa représentation 2D (ici 3 tronçons selon *z*)**

## V - 1.1 Passage de *n* cellules à une cellule équivalente

Dans une pile réelle, et en particulier la pile destinée à la validation du modèle, on observe une grande hétérogénéité des températures dans l'espace. Certaines sont dues à des phénomènes aléatoires (ex : assèchement ou humidification anormale locale de la membrane), mais d'autres sont prévisibles. C'est le cas de la distribution des températures selon l'axe *y* représentée sur la Figure V-3.

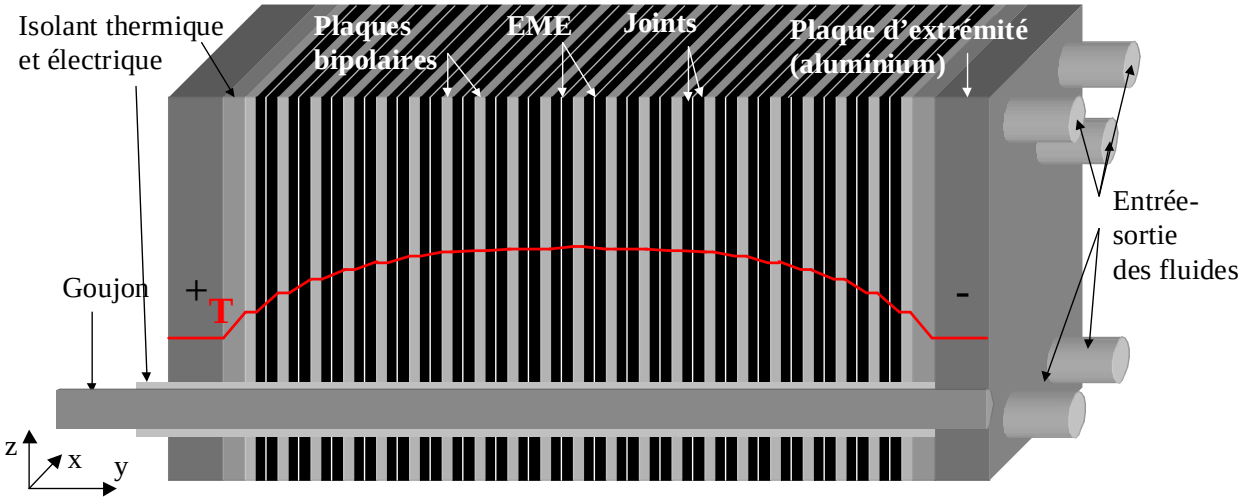



**Figure V-3 : Empilement de cellule type De Nora : éléments de la structure et profil de température**

Dans le cas de l'empilement d'un grand nombre de cellules (cas d'une pile de forte puissance), les effets de bord sont peu importants et le profil de température est aplati. Considérer la moyenne des températures est alors une approximation qui semble raisonnable.

La cellule équivalente est l'image d'une cellule élémentaire par une homothétie de rapport *n*. Or les phénomènes jouant un rôle non-négligeable dans le comportement de la pile ont lieu dans les directions *y* et *z*. Ceci se traduit par une multiplication par *n* de la largeur d'une cellule élémentaire et de tous ses composants, selon l'axe *x*.

## V - 1.2 Découpage de la cellule équivalente en tronçons

Pour une pile de ce type, la température varie selon l'axe *z*. L'injection des fluides s'effectuant par le haut, la température augmente progressivement du haut en bas de chaque cellule. Les différences de température observées expérimentalement indiquent une variation nettement plus importante que

le long de l'axe *y*. C'est également selon l'axe *z* que l'on observe expérimentalement une distribution non homogène de la densité de courant.

Lorsque la pile fonctionne, les fluides s'écoulent du haut vers le bas. A la cathode l'oxygène et l'eau sont respectivement consommé et produit tout au long de cet écoulement, de sorte que le réacteur s'apparente à un Réacteur à Ecoulement Piston (noté REP). La modélisation en fonctionnement dynamique de ce type de réacteur implique une résolution d'équations aux dérivés partielles. La complexité d'un tel modèle conduit à poser une hypothèse simplificatrice : le réacteur sera considéré comme une suite de Réacteurs Parfaitement Agités Continus (noté RPAC), séparés par des zones d'écoulement sans consommation ou production d'espèces permettant la simulation de la perte de pression dans le réacteur. Lorsque le nombre de RPAC tend vers l'infini, le fonctionnement du système est celui d'un REP [113].

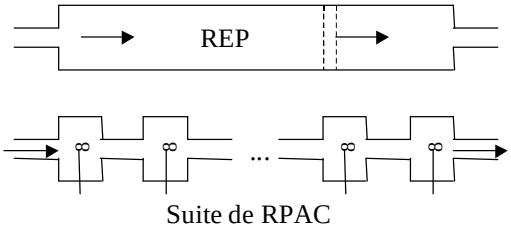



**Figure V-4 : Représentation d'un REP et d'une suite de RPAC**

Ainsi, la pile est divisée en tronçons selon l'axe *z*. Ceux-ci sont parfaitement identiques : on se ramène à des fractions de pile connectées en série des points de vue hydraulique et thermique et en parallèle du point de vue électrique.

## *V - 2 Structure*

La structure est en quelque sorte le squelette de l'empilement. Elle comprend tous les éléments assurant la cohésion mécanique et constituant « l'inertie thermique » de l'ensemble. C'est également le lieu de l'échange thermique avec l'extérieur.

### V - 2.1 Description générale et hypothèses

La structure est constituée des plaques bipolaires, des joints d'étanchéité, des plaques de serrage, des plaques isolantes, des goujons de serrage (Figure V-3). Elle intègre également les mousses métalliques et les assemblages EME.

Une hypothèse de base de ce modèle est le passage de l'empilement à une cellule équivalente. Les composants d'extrémités (plaques isolantes et plaques de serrage) sont alors regroupés par symétrie. La structure ne contient plus alors que trois éléments : une plaque de serrage, une plaque isolante et une « cellule » (plaque bipolaire, mousse métallique, EME, joints, goujons confondus). Le modèle calcule les températures de ces trois blocs :

→ Plaque de serrage : température moyenne des deux plaques réelles,

→ Plaque isolante : idem.

→ Cellule : température moyenne de tous les éléments rassemblés.

Remarque : L'hypothèse conduisant à négliger les effets de bord dans l'empilement est surtout applicable aux piles comprenant un grand nombre de cellules. Plus le nombre de cellules est petit, plus l'erreur commise est importante. La validation du modèle étant réalisée sur une pile de 16

cellules, il a été nécessaire de réaliser une étude poussée de la représentation thermique (cf. VI - 3.1.2).

## V - 2.2 Modélisation de la structure

### *V - 2.2.1 Récapitulatif des échanges thermiques modélisés*

La structure est composée de trois blocs : la plaque de serrage, la plaque isolante et la cellule. Les échanges thermiques identifiés sont :

- → plaque de serrage – plaque isolante,
- → plaque isolante – cellule,
- → cellule – compartiment anode,
- → cellule – compartiment cathode,
- → cellule – cœur de pile,
- → plaque de serrage – environnement extérieur,
- → cellule – environnement extérieur.

L'expérience a montré que l'échange cellule – compartiment cathode ne se situait pas seulement au niveau de la mousse métallique distributrice de gaz. En effet, les collecteurs d'entrée d'eau et de sortie de mélange air-eau ont une influence non négligeable sur l'évolution des températures. Ceci conduit à une distinction de ces éléments au niveau du compartiment cathode, et à la prise en compte de ces échanges par la structure. Il faut alors ajouter à la liste précédente l'échange « plaque de serrage – compartiment cathode » (Remarque : l'injection d'eau n'a lieu qu'à la cathode).

Les échanges entre la structure et les compartiments anode et cathode seront traités dans ces compartiments. Le schéma suivant représente le modèle de structure. Sur cette figure, *T* est une température, et *Q* un flux de chaleur.

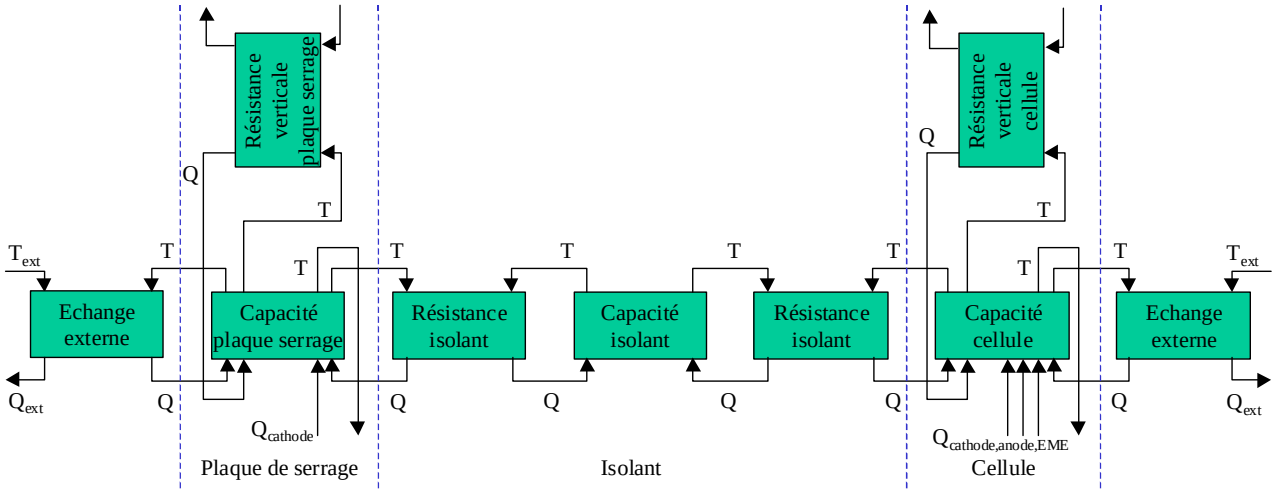



**Figure V-5 : Φ-graph de la structure**

<u>Remarque :</u> cette représentation pourrait facilement être adaptée au cas d'une pile de type A (voir paragraphe II - 1.5), pour laquelle un refroidissement est intégré dans la structure. Celui se caractériserait alors simplement par un échange thermique supplémentaire au niveau de la cellule.

### *V - 2.2.2 Mise en équation*

Cette partie du modèle de pile étudie uniquement les transferts thermiques. Pour ce domaine de la physique, la technique du pseudo bond-graph s'applique facilement. Le modèle devient un ensemble de capacités et de résistances thermiques échangeant de la chaleur. Sa représentation est proche de celle du Φ-graph, et fournit une information supplémentaire : le sens des transferts de puissance (= puissance fournie ou reçue par chaque élément).

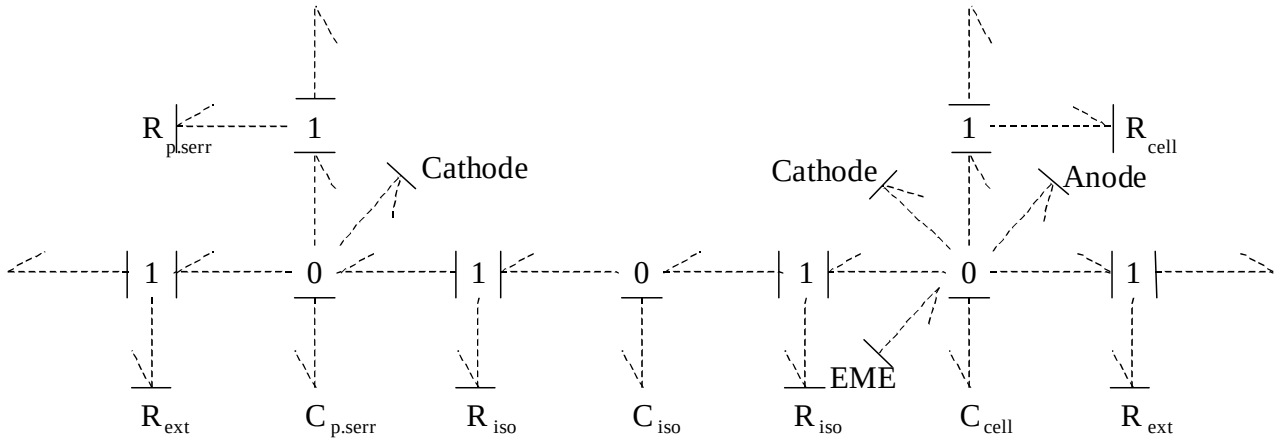



**Figure V-6 : Pseudo bond-graph de la structure**

### *V - 2.2.3 Identification des capacités du modèle « Structure »*

Les capacités sont toutes en « causalité intégrale » :

$$T_c = \frac{1}{C}\int_0^t Q_c dt \qquad (\text{V-1})$$

$Q_c$ est calculé en sommant tous les flux de chaleur concernant la jonction 0 connectée à la capacité C. En effet, la jonction 0 vérifie à tout instant la relation :

$$\sum Q = 0 \qquad (\text{V-2})$$

Il est alors facile de décrire chaque capacité uniquement par la valeur de la constante C.

→ Plaque de serrage :

La pile comporte deux plaques de serrage. Chacune possède une masse $m_{p.serr.}$ et le matériau qui les constitue a la capacité calorifique $c_{p,p.serr.}$. Compte tenu du découpage de la pile en $n_{tr.}$ tronçons, la constante C vaut alors :

$$C_{p.serr.} = \frac{2}{n_{tr.}} m_{p.serr.} c_{p,p.serr.} \qquad (\text{V-3})$$

→ Isolant :

De la même manière, l'expression de C pour les plaques isolantes est :

$$C_{iso} = \frac{2}{n_{tr.}} m_{iso} c_{p,iso} \qquad (\text{V-4})$$

→ Cellule :

La pile comporte $n_{p.bipo.}$ plaques bipolaires, $n_{gouj.}$ goujons, $n_{joint}$ joints, $n_{EME}$ assemblages membrane-électrodes. Chacun de ces éléments unitaires possède une masse $m_i$ et une capacité calorifique $c_{p,i}$, l'indice *i* correspondant à *p.bipo.*, *gouj.*, *joint* ou *EME*. L'expression de $C_{cell.}$ est alors :

$$C_{cell.} = \sum_i \frac{n_i m_i c_{p,i}}{n_{tr.}} \qquad \text{( V-5 )}$$

### *V - 2.2.4 Identification des résistances*

Les résistances sont toutes en « causalité conductance » (analogie électrique) :

$$Q_R = \frac{1}{R} \Delta T_R \qquad \text{( V-6 )}$$

$\Delta T_R$ est calculé en sommant les températures concernant la jonction 1 connectée à la résistance R. La convention de signe impose de compter positivement une température pour un flux dirigé vers la jonction, et négativement dans le cas contraire. La jonction 1 vérifie :

$$\sum T = 0 \qquad \text{( V-7 )}$$

Comme pour les capacités, chaque résistance est décrite facilement en connaissant la valeur de la conductance 1/R.

→ Résistances d'isolant :

L'isolant est modélisé par une capacité entourée de deux résistances. La somme de ces deux résistances thermiques est la résistance totale de l'isolant. $R_{iso.}$ et donc une demi-résistance d'isolant. Elle regroupe les deux plaques isolantes de la pile, et s'exprime de la manière suivante pour chaque tronçon :

$$\frac{1}{R_{iso.}} = \frac{4 h_{iso.} l_{iso.}}{n_{tr.} e_{iso.}} \kappa_{iso.} \qquad \text{( V-8 )}$$

avec $h_{iso.}$, $l_{iso.}$ et $e_{iso.}$ respectivement les hauteur (selon z), largeur (selon x) et épaisseur (selon y) d'une plaque isolante, $\kappa_{iso.}$ étant la conductivité thermique du matériau.

→ Résistance de plaque de serrage :

Cette résistance représente la conduction thermique dans les plaques de serrage selon l'axe z (voir Figure V-3). Elle n'est prise en compte que dans le cas d'une représentation de la pile en plusieurs tronçons. Compte tenu du nombre de plaques de serrage (2) et du nombre de tronçons $n_{tr.}$ la résistance $R_{p.serr.}$ s'écrit :

$$\frac{1}{R_{P.serr.}} = \frac{2 l_{p.serr.} e_{p.serr.} n_{tr.}}{h_{p.serr.}} \kappa_{p.serr.} \qquad \text{( V-9 )}$$

→ Résistance de cellule :

Comme pour les plaques de serrage, il s'agit d'un transfert thermique selon l'axe z. Vu leur faible épaisseur, la participation des assemblages EME est négligée pour ce transfert. De même, les mousses métalliques ne sont pas prises en compte. Les goujons, isolés et dirigés selon l'axe y ne peuvent participer à un transfert selon l'axe z. Finalement, la conduction se fait par les plaques bipolaires, et s'exprime de la même manière que pour les plaques de serrage :

$$\frac{1}{R_{cell.}} = \frac{n_{p.bipo.} l_{p.bipo.} e_{p.bipo.} n_{tr.}}{h_{p.bipo.}} \kappa_{p.bipo.} \qquad \text{( V-10 )}$$

→ Echange externe :

Cet échange est lié aux caractéristiques de l'environnement de la pile. Sur un véhicule, il se peut qu'elle soit confinée dans un espace réduit, assimilable à un calorifugeage. Il est également possible qu'une ventilation soit installée. Dans le cas de la pile utilisée pour la validation, l'échange avec l'extérieur se fait par convection naturelle et rayonnement thermique.

Le problème de la convection naturelle le long d'une plaque verticale peut être traité de manière simplifiée en calculant le flux de chaleur moyen échangé à l'aide d'une corrélation. Pour une plaque de hauteur inférieure à un mètre, et une différence de température faible, le flux de chaleur moyen s'écrit de la manière suivante [114] :

$$Q = 5.60 S \left( \frac{T_{p.serr.} - T_{ext.}}{T_{ext.} h_{p.serr.}} \right)^{\frac{5}{4}} \qquad \text{( V-11 )}$$

avec $S$ la surface d'échange et $T_{ext.}$ la température extérieure.

L'échange de chaleur par rayonnement s'écrit ici :

$$Q = \sigma \varepsilon S \left( T_{p.serr.}^4 - T_{ext.}^4 \right) \qquad \text{( V-12 )}$$

avec $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ la constante de Boltzmann et $\varepsilon$ l'émissivité du matériau. Il est possible d'écrire l'équation (V-12) en fonction de $(T_{p.serr.} - T_{ext.})$, ce qui permet d'obtenir une expression de $R_{ext.}$ :

$$\frac{1}{R_{ext.}} = 5.60 S \left( \frac{T_{p.serr.} - T_{ext.}}{T_{ext.} h_{p.serr.}} \right)^{\frac{1}{4}} + \sigma \varepsilon S \left( T_{p.serr.}^3 + T_{p.serr.}^2 T_{ext.} + T_{p.serr.} T_{ext.}^2 + T_{ext.}^3 \right) \qquad \text{( V-13 )}$$

Cette fois R n'est pas une constante mais dépend des températures.

## *V - 3 Compartiments cathode et anode*

### V - 3.1 Description et hypothèses générales

Physiquement le compartiment cathode est l'espace vide contenu dans les mousses métalliques distributrices de gaz dans chaque cellule. Les collecteurs d'entrée et de sortie sont pris en compte pour leur interaction avec la structure du point de vue thermique. Ceux-ci sont supposés n'avoir aucun impact sur le comportement électrique (pas de court-circuit électrique), hydraulique (distribution homogène), ni sur les bilans de matière (composition des gaz identique à l'entrée et à la sortie). Dans la suite, le compartiment cathode limité au fluide contenu dans l'espace des pores, c'est-à-dire avec collecteurs exclus, sera appelé « distributeur cathode ». Le fluide peut être diphasique.

A l'anode, l'influence des collecteurs d'entrée et de sortie peut être négligée. En effet, l'injection d'eau n'a lieu qu'à la cathode, et les quantités d'eau sortant de ce compartiment sont du même coup très faibles. La modélisation du compartiment anode est donc similaire à celle du distributeur cathode.

Du fait de la représentation de l'empilement en une seule cellule équivalente, le volume du distributeur cathode (espace libre de la mousse métallique) s'écrit en fonction des dimensions d'une cellule élémentaire et du nombre de cellules $n_{cell.}$ :

$$V_{cat.} = \varepsilon_{m.m.} h_{cell.} \left( n_{cell.} l_{cell.} \right) e_{cell.} \qquad \text{( V-14 )}$$

avec $\varepsilon_{m.m.}$ la porosité de la mousse métallique.

La représentation d'un tronçon du distributeur cathode est constituée d'un Réacteur Parfaitement Agité Continu (RPAC) dans lequel sont effectués les bilans de matière et d'énergie thermique. Il est suivi d'un élément où est calculée la perte de pression entre l'entrée et la sortie du tronçon. L'échange d'informations entre ces deux sous-ensembles et avec le reste du modèle apparaît sur la représentation Φ-graph (Figure V-7). Le sens de transmission des informations de température et de composition du fluide

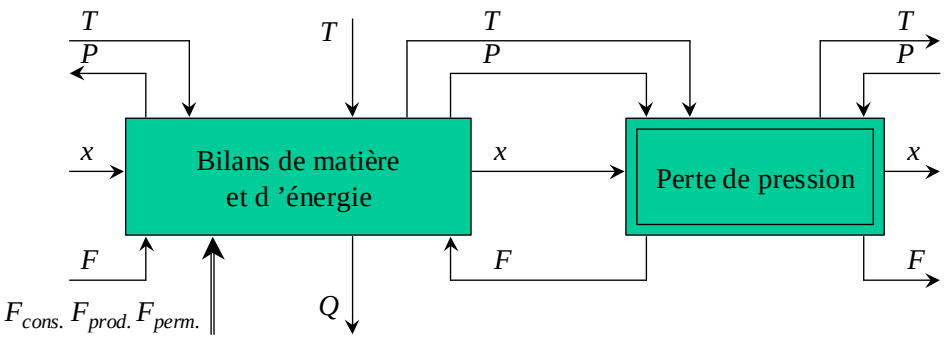



**Figure V-7 : Φ-graph du distributeur cathode**

## V - 3.2 Mise en équation des bilans de matière

Dans chaque RPAC, la température et la composition du mélange diphasique sont considérées comme homogènes et prises égales à celles en sortie. Le gaz est composé d'oxygène, d'azote et de vapeur d'eau, et le liquide est de l'eau pure. La température des deux phases est prise identique par hypothèse (équilibre thermique local).

Le mélange contenu dans le RPAC échange de la matière au niveau de l'entrée et de la sortie du volume de contrôle, mais aussi avec le cœur de pile (production et consommation d'espèces réactives, perméation de gaz neutre à travers la membrane…). Quatre bilans de matière sont effectués, soit autant que d'espèces présentes (l'eau liquide et l'eau vapeur sont distinguées). Cela permet de connaître à tout instant la composition du mélange présent dans le RPAC. Par convention, les transferts de matière sont orientés en direction du cœur de pile. L'eau produite est transmise au réacteur sous forme liquide.

Remarque : il existe dans ce système un flux de matière interne, d'évaporation ou de condensation de l'eau, qui conduit à distinguer les deux phases : gaz et liquide.

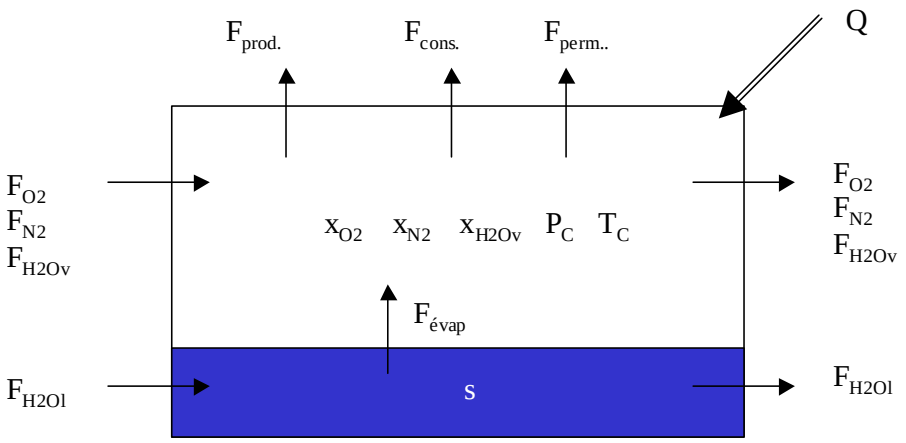



**Figure V-8 : Volume homogène : échanges de matière et de chaleur – sens des échanges**

Bilan de matière global sur la phase gazeuse :

$$\frac{dn_{gaz,c}}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{P_c(1-s_c)V_c}{RT_c}\right) = F_{gaz,e} - F_{gaz,s} - F_{cons.} - F_{perm.} + F_{évap.} \qquad (\text{V-15})$$

*n* est un nombre de moles, *F* un débit molaire, *s* la fraction volumique d'eau dans le volume du RPAC ou « saturation », les indices sont *c* pour « cathode », c'est-à-dire le RPAC, *gaz* pour « mélange gazeux », *e* pour « entrée », *s* pour « sortie », *cons.* pour « consommation », *perm.* pour « perméation », *évap.* pour « évaporation ».

Bilan de matière pour l'azote :

$$\frac{dn_{N_2,c}}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{x_{N_2,c}P_c(1-s_c)V_c}{RT_c}\right) = x_{N_2,e}F_{gaz,e} - x_{N_2,c}F_{gaz,s} - F_{N_2,perm.} \qquad (\text{V-16})$$

*x* est la fraction molaire des constituants gazeux dans la phase gaz.

Bilan de matière pour la vapeur d'eau :

$$\frac{dn_{H_2O_v,c}}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{x_{H_2O_v,c}P_c(1-s_c)V_c}{RT_c}\right) = x_{H_2Ov,e}F_{gaz,e} - x_{H_2Ov,c}F_{gaz,s} + F_{évap.} \qquad (\text{V-17})$$

Les fractions molaires de la phase gaz vérifient la relation :

$$x_{N_2,c} + x_{O_2,c} + x_{H_2Ov,c} = 1 \qquad (\text{V-18})$$

Bilan de matière pour la phase liquide :

$$\frac{d}{dt}(s_cV_c) = F_{H_2Ol,e} - F_{H_2Ol,s} - F_{H_2Ol,perm.} - F_{H_2Ol,prod.} - F_{évap.} \qquad (\text{V-19})$$

L'écriture des bilans de matière fait apparaître par l'intermédiaire des flux les couplages avec le bilan d'énergie d'une part, et entre les composants de la pile d'autre part. Le flux d'évaporation (traité plus loin) illustre le premier aspect, puisqu'il s'accompagne d'un flux thermique important. Le deuxième aspect transparaît dans les flux de perméation, de production ou de consommation.

## V - 3.3 Bilan d'énergie thermique

Remarque : on néglige ici la variation des autres termes d'énergie au cours du temps (énergie cinétique, énergie potentielle). Ceux-ci sont pris en aval du réacteur homogène, dans la partie « pertes de pression ».

Le RPAC est généralement entouré d'une source et d'un puits de chaleur, qui sont respectivement la structure, plus chaude, et les fluides entrants, plus froids. Un puits de chaleur supplémentaire existe à l'intérieur même du RPAC : l'évaporation d'eau. Les espèces venant du cœur de pile pénètrent dans le volume de contrôle à la température de la structure, mais cette différence induit un apport de chaleur négligeable.

Le bilan thermique sur le fluide diphasique s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{d}{dt}\left(m_{fluide,c}c_{p,fluide,c}T_c\right)=M_{gaz,e}F_{gaz,e}c_{p,gaz,e}\left(T_{gaz,e}-T_c\right)+M_{H_2O}F_{H_2Ol,e}c_{p,H_2O}\left(T_{H_2Ol,e}-T_c\right) - M_{H_2O}F_{évap.}L_v+Q \qquad \text{( V-20 )}$$

avec

$$m_{fluide,c}c_{p,fluide,c}=\frac{P_cV_c}{RT_c}\left(x_{O_2,c}M_{O_2}c_{p,O_2}+x_{N_2,c}M_{N_2}c_{p,N_2}+x_{H_2Ov,c}M_{H_2O}c_{p,H_2O}\right)+s_cV_c\rho_{H_2Ol}c_{p,H_2O} \qquad \text{( V-21 )}$$

et

$$M_{gaz,e}c_{p,gaz,e}=x_{O_2,e}M_{O_2}c_{p,O_2}+x_{N_2,e}M_{N_2}c_{p,N_2}+x_{H_2Ov,e}M_{H_2O}c_{p,H_2O} \qquad \text{( V-22 )}$$

$M$ désigne une masse molaire, $L_v$ est la chaleur latente de vaporisation de l'eau, et $Q$ est le flux de chaleur échangé avec la structure (Figure V-8). Pour être tout à fait correcte, l'équation (V-20) devrait contenir un terme supplémentaire de la forme $V_c\,dP_c/dt$. Celui-ci a été négligé ici.

Ce bilan thermique montre à nouveau l'importance de la détermination de certains flux qu'ils soient de matière (ex. : évaporation d'eau) ou de chaleur (ex. : échange avec la structure).

## V - 3.4 Modélisation des pertes de pression dans le poreux

L'écoulement du mélange diphasique au travers de la mousse métallique a lieu sous l'effet d'une différence de pression entre l'entrée et la sortie, et de la gravité. L'énergie nécessaire à la mise en mouvement du fluide lors des états transitoires est négligée, et l'écoulement est supposé pseudo-stationnaire.

### *V - 3.4.1 Caractéristiques du fluide et du milieu*

Le fluide est composé d'une phase liquide, de l'eau, et d'une phase gazeuse, de l'air chargé en vapeur d'eau.

Lorsque deux phases sont mises en présence, une interface se crée entre les deux où s'exercent des forces de tension de surface. Au contact d'une troisième phase solide, la répartition spatiale des deux phases fluides dépend également de l'affinité de chacune d'elle avec le solide. C'est donc sous l'effet conjugué de plusieurs forces que s'effectue l'écoulement d'un mélange diphasique dans une structure solide : les frottements visqueux, la gravité, les tensions de surface… Ainsi, dans une canalisation, l'écoulement peut prendre des formes diverses, en particulier selon le sens d'écoulement des phases, leur vitesse respective et leur taux de présence (Figure V-9).

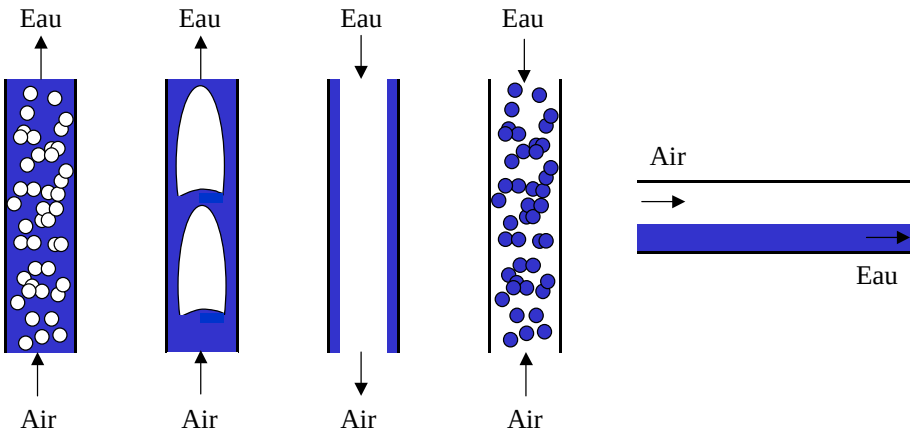



**Figure V-9 : Exemples d'écoulements diphasiques dans des canalisations**

L'écoulement a lieu ici dans une structure solide particulière : une mousse métallique. Les deux phases circulent dans le même sens, verticalement du haut vers le bas. La structure poreuse a une porosité voisine de 95 %. La forme de ce poreux est une mousse, en quelque sorte le négatif d'un empilement de sphères de diamètre 0.5 mm environ (Figure V-10). Le matériau utilisé est un métal, sans doute du nickel ou un alliage du type nickel-chrome.

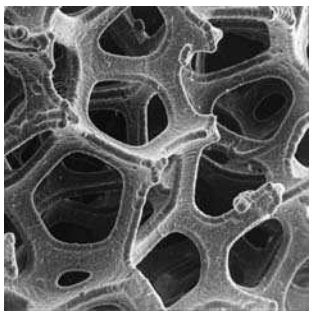


**Figure V-10 : Vue agrandie de la porosité d'une mousse métallique – taille des sphères ~ 0.5 mm [115]**

### *V - 3.4.2 Spécificité des écoulements diphasiques en milieu poreux*

L'écoulement diphasique dans le milieu poreux est caractérisé spécifiquement par :

→ la géométrie spécifique de la structure solide dans laquelle s'écoulent les deux phases fluides : diamètre et connectivité des pores, surface développée frottante du solide.

→ une prise en compte nécessaire de la capillarité. Du fait de la nature hydrophile ou hydrophobe du solide, la répartition des deux phases dans le milieu pourra être très différente. Ici, la mousse métallique est vraisemblablement hydrophile (Figure V-11).

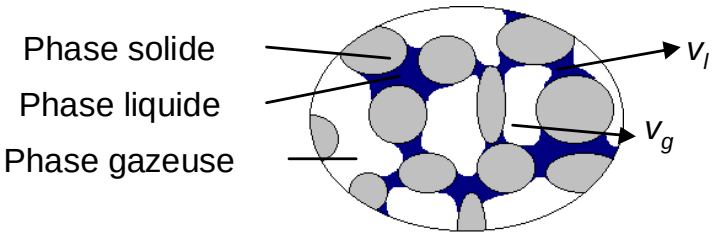



**Figure V-11 : Répartition des phases liquide et gazeuse dans un poreux hydrophile**

Tout volume d'une phase d'un fluide diphasique circulant dans une structure voit son énergie mécanique varier sous l'effet :

→ des variations d'énergie potentielle ($\rho gd$), avec $\rho$ la masse volumique de la phase, $g$ l'accélération de la pesanteur et $d$ la longueur caractéristique de l'écoulement,

→ de la dissipation visqueuse ($\mu v/d$) due à la condition de vitesse nulle sur la surface solide, avec $\mu$ la viscosité de la phase et $v$ sa vitesse superficielle,

→ de la dissipation d'énergie cinétique ($\rho v^2$) due à la formation de turbulences dans l'écoulement,

→ de la dissipation d'énergie due à la dissipation des interfaces entre phases fluides et avec la phase solide ($\sigma/d$), $\sigma$ étant la tension superficielle entre les deux phases.

L'importance de ces dissipations en fonction des caractéristiques de l'écoulement (vitesse de chaque phase, propriétés physiques des fluides…) est exprimée dans les nombres adimensionnels suivants :

$$Fr = \frac{\text{Energie potentielle}}{\text{Energie cinétique}} = \frac{gd}{v^2} \qquad \text{Nombre de Froude} \qquad \text{( V-23 )}$$

$$Re = \frac{\text{Energié cinétique}}{\text{Dissipation visqueuse}} = \frac{\rho vd}{\mu} \qquad \text{Nombre de Reynolds} \qquad \text{( V-24 )}$$

$$Bo = \frac{\text{Energie potentielle}}{\text{Energie de surface}} = \frac{\rho gd^2}{\sigma} \qquad \text{Nombre de Bond} \qquad \text{( V-25 )}$$

$$We = \frac{\text{Energie cinétique}}{\text{Energie de surface}} \frac{\rho v^2 d}{\sigma} \qquad \text{Nombre de Weber} \qquad \text{( V-26 )}$$

Dans un milieu poreux, la grandeur caractéristique de l'écoulement, $d$, peut avoir différentes formes. La plus courante consiste en l'inverse de la surface spécifique $a$ du milieu (aire de la surface du solide rapportée au volume total). Dans le cas extrême d'un empilement de particules très éloignées les unes des autres, la grandeur la plus appropriée sera le diamètre de la particule. Quoi qu'il en soit, l'ordre de grandeur de cette longueur caractéristique est bien le diamètre d'une particule, puisque l'on peut écrire dans le cas d'un empilement de sphères de diamètre $d$ et de porosité $\varepsilon$ :

$$a = \frac{6(1-\varepsilon)}{d} \qquad \text{( V-27 )}$$

Dans ce milieu, les nombres de Bond et de Weber deviennent significatifs, ce qui implique la prise en compte des effets de la capillarité sur la dissipation d'énergie mécanique.

Les écoulements de fluides dans les milieux poreux font souvent apparaître une portion parabolique dans la courbe de perte de pression en fonction du débit. Houpeurt [117] indique que même Darcy, dans les expériences qui l'ont conduit à établir la relation donnant la perte de pression en fonction de la vitesse, a négligé la courbure qu'il observait à fort débit. Ceci est le signe du passage d'un écoulement laminaire à un écoulement turbulent.

La transition laminaire – turbulent, caractérisée par le nombre Reynolds, est obtenue pour un Re critique qui dépend de la géométrie de l'écoulement. En conduite rectiligne ce nombre vaut environ 2000. Il est calculé en prenant pour $d$ le diamètre hydraulique de la conduite. Dans le cas d'un milieu poreux, la transition entre régimes laminaire et turbulent a lieu pour des nombres de

Reynolds voisins de 1, en prenant comme longueur caractéristique de l'écoulement l'inverse de la surface spécifique.

Remarque : Dans le cas de sphères isolées, le Reynolds critique exprimé en fonction du diamètre de particule est encore plus faible, de l'ordre de 0.1.

Un autre point lié à la capillarité est la relation entre la pression des deux phases avec la définition de la pression capillaire :

$$P_c = P_{gaz} - P_{liq} \qquad \text{( V-28 )}$$

Elle s'exprime ici en fonction des caractéristiques de mouillabilité du milieu mais aussi du taux de présence local en eau liquide :

$$P_c = \sqrt{\frac{\varepsilon}{K}}\sigma \cos\theta \cdot J(s) \qquad \text{( V-29 )}$$

$\theta$ étant l'angle de contact avec le matériau constituant le poreux.

Plusieurs lois empiriques sont disponibles dans la littérature pour $J(s)$ [116]. On retiendra celle proposée par Leverett qui est de la forme :

$$J(s) = 1.417(1-s_e) - 2.120(1-s_e)^2 + 1.263(1-s_e)^3 \qquad \text{( V-30 )}$$

### *V - 3.4.3 Pertes de pression en écoulement monophasique*

L'écoulement d'un fluide monophasique dans un poreux s'exprime à l'aide de la loi de Darcy généralisée, dans laquelle apparaît un terme de perte de charge quadratique [118].

$$\frac{dP}{dz} = \rho g - \frac{\mu v}{K} - \frac{\rho v^2}{\eta} \qquad \text{( V-31 )}$$

la perméabilité $K$ et la passabilité $\eta$ étant deux caractéristiques intrinsèques du milieu poreux.

### *V - 3.4.4 Pertes de pression en écoulement diphasique*

Plusieurs représentations sont possibles pour l'écoulement d'un fluide diphasique dans un espace poreux. Le solide étant hydrophile, deux solutions se distinguent ici :

→ Soit l'écoulement se fait avec deux phases séparées ; le film de liquide recouvrant complètement l'interface solide (Figure V-12a).

→ Soit l'écoulement des deux phases se fait de façon homogène (Figure V-12b).

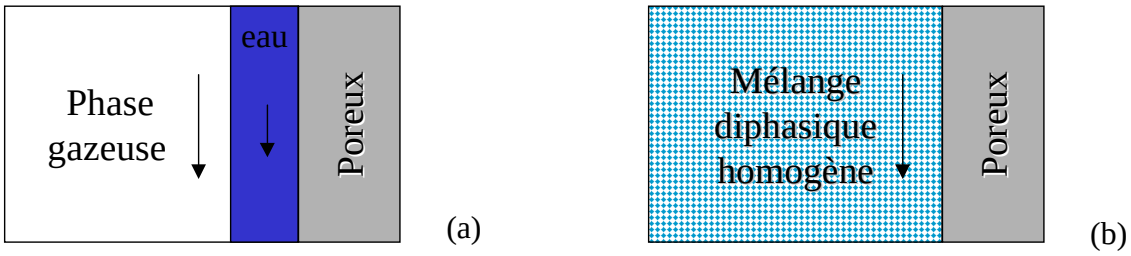



**Figure V-12 : Deux représentations du fluide diphasique au contact du solide**

La seconde représentation, développée en particulier par Wang et Beckermann [116], permet de se ramener au modèle précédent dédié à l'échange monophasique. La vitesse de glissement entre les deux phases (celles-ci s'écoulent rarement à la même vitesse) est assimilée à la diffusion d'un

constituant dans un mélange monophasique. Du point de vue des lois concernant uniquement l'hydraulique, ce modèle est en fait une réécriture des modèles classiques considérant deux phases séparées. Il n'a donc pas été utilisé dans cette partie. En revanche, il présente certains avantages du point de vue de la thermique, qui sont développés plus loin (paragraphe V - 3.5.2)

Dans le cas de l'écoulement séparé de deux phases dans ce milieu, la relation liant la perte de pression à la vitesse superficielle est la même que précédemment :

$$\frac{dP_{gaz}}{dz} = \rho_{gaz} g - \frac{\mu_{gaz} v_{gaz}}{K_{gaz}} - \frac{\rho_{gaz} v_{gaz}^2}{\eta_{gaz}} \qquad \text{( V-32 )}$$

$$\frac{dP_{liq}}{dz} = \rho_{liq} g - \frac{\mu_{liq} v_{liq}}{K_{liq}} - \frac{\rho_{liq} v_{liq}^2}{\eta_{liq}} \qquad \text{( V-33 )}$$

Les perméabilités et passabilités sont ici liées à l'écoulement du fluide et sont rapportées aux grandeurs intrinsèques par les relations [119] :

$$\begin{aligned} K_{gaz} &= K \cdot K_{rg} \\ K_{liq} &= K \cdot K_{rl} \\ \eta_{gaz} &= \eta \cdot \eta_{rg} \\ \eta_{liq} &= \eta \cdot \eta_{rl} \end{aligned} \qquad \text{( V-34 )}$$

Les coefficients $K_{rg}$ et $K_{rl}$ sont les perméabilités relatives, dépendant des fractions volumiques occupées par les deux phases et de la pression capillaire [120]. De nombreuses expressions de ces perméabilités ont été proposées, et la forme générale simple la plus couramment citée utilise uniquement la fraction volumique de liquide ou saturation $s$ :

$$K_{rg} = (1 - s)^n \qquad \text{( V-35 )}$$

$$K_{rl} = s^n \qquad \text{( V-36 )}$$

où l'exposant $n$ est une constante qui peut prendre différentes valeurs :

→ Si l'on suppose que les deux phases n'interagissent pas et se répartissent l'espace de pore de manière à obtenir deux écoulements totalement séparés, $n$ vaut 1. C'est une hypothèse simple qui est parfois utilisée (ex : en géothermie d'après [116]).

→ Si l'on suppose que la phase mouillante s'écoule sur les parois solides tandis que le gaz occupe la partie centrale des pores, le milieu étant considéré comme un faisceau de tubes, l'exposant $n$ est 2. Ceci ne semble pas rendre compte des données expérimentales [117].

→ Prenant en compte l'influence de la pression capillaire, Brooks et Corey [120] développent un modèle menant à une valeur de $n$ comprise entre 3 et 4 selon la géométrie du milieu poreux (incidence de la géométrie sur la pression capillaire). Ce modèle nécessite de remplacer $s$ par $s_e$, la saturation équivalente, s'écrivant :

$$s_e = \frac{s - s_r}{1 - s_r} \qquad \text{( V-37 )}$$

où $s_r$ est la saturation résiduelle ou irréductible du milieu. Celle-ci correspond à la fraction de phase mouillante qui ne peut être drainée par la phase non mouillante du fait des forces capillaires. Il est à noter que $s_e$ vaut 0 pour $s = s_r$ et vaut 1 pour $s = 1$.

Comme pour la perméabilité, les passabilités relatives $\eta_{rg}$ et $\eta_{rl}$ s'expriment en fonction de la saturation [121]. Lipinski [118] a proposé un premier modèle :

$$\eta_{rg} = (1-s)^3 \qquad \text{( V-38 )}$$

$$\eta_{rl} = s^3 \qquad \text{( V-39 )}$$

Par la suite l'exposant 3 a été remplacé par un exposant 5 [122]. D'autres formes presque identiques ont été proposées par d'autres auteurs, avec des exposants allant de 2 à 6. Ces expressions varient en fonction des poreux et des couples de fluides étudiés.

La longueur capillaire ($Bo$ = 1) pour l'eau dans l'air est de $2 \cdot 10^{-3}$ m [123]. Cette indique que la capillarité risque d'intervenir dans l'écoulement diphasique dans la pile, puisque le diamètre de pore est semble-t-il de l'ordre de 0.5 mm. Les variations selon $z$ des pressions et des fractions de gaz et de liquide doivent alors être prises en compte.

Une expression de la dérivée de la pression capillaire par rapport à $z$ est obtenue en dérivant l'équation (V-28). En remplaçant les dérivées des pressions dans chaque phase par leurs expressions (V-32) et (V-33), et en négligeant la densité de l'air devant celle de l'eau, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{dP_c}{dz} = -\rho_l g - \frac{\mu_g v_g}{K \cdot K_{rg}} - \frac{\rho_g v_g^2}{\eta \cdot \eta_{rg}} + \frac{\mu_l v_l}{K \cdot K_{rl}} + \frac{\rho_l v_l^2}{\eta \cdot \eta_{rl}} \qquad \text{( V-40 )}$$

L'écoulement étant permanent $v_g$ et $v_l$ sont constant le long de l'axe $Oz$. En posant $P_c' = dP_c / ds_e$ l'équation (V-40) s'écrit :

$$\frac{ds_e}{dz} = \frac{1}{P_c'}\left( -\rho g - \frac{\mu_g v_g}{K \cdot K_{rg}} - \frac{\rho_g v_g^2}{\eta \cdot \eta_{rg}} + \frac{\mu_l v_l}{K \cdot K_{rl}} + \frac{\rho_l v_l^2}{\eta \cdot \eta_{rl}} \right) \qquad \text{( V-41 )}$$

Ainsi, connaissant les vitesses superficielles des deux fluides, il est possible de calculer la saturation effective $s_e$ le long de l'écoulement puis de remonter aux valeurs de pertes de pression dans chaque phase.

### *V - 3.4.5 Problème de la description macroscopique dans le modèle de pile*

Cette formulation des équations de l'écoulement diphasique ne s'adapte pas à la structure générale du modèle de pile. Comme les concentrations en espèces dans la phase gazeuse, la saturation évolue de manière continue selon l'axe z. Dans le cas des concentrations, un découpage de la pile en tronçons permet de modéliser leur évolution selon z. Ceci peut également s'appliquer à la saturation, mais nécessite une étude préalable du profil attendu.

Il serait intéressant de pouvoir se ramener à une valeur de saturation constante tout au long de l'écoulement. L'équation différentielle (V-41) a donc été appliquée au poreux étudié, et aux conditions de fonctionnement rencontrées.

La détermination des conditions aux limites est délicate. Il semble raisonnable de penser que la rétention capillaire maintiendra une fraction d'eau en fin d'écoulement supérieure à celle présente dans le reste du poreux, tant que le rapport entre la vitesse de l'air et celle de l'eau ne sera pas trop grand [117]. Cette saturation en bas du poreux est impossible à déterminer expérimentalement sur la pile testée. De plus, elle dépend fortement de la géométrie du réseau hydraulique permettant l'évacuation des fluides en sortie.

L'équation (V-41) a été résolue numériquement à l'aide du logiciel Matlab/Simulink pour différentes valeurs de $s$ en sortie de poreux. Les paramètres utilisés sont tirés de l'expérience (voir la validation expérimentale partie VI - 2 validation expérimentale). On constate que la saturation est très proche d'une asymptote $s_{lim}$ sur 95 à 98 % de la hauteur du poreux (Figure V-13 : $s_e$ en fonction de $-z$).

Cette asymptote peut être calculée à partir de l'équation (V-40) en écrivant $dP_c/dz=0$. L'existence de cette valeur limite est possible dans cette configuration d'écoulement (fluides s'écoulant verticalement et vers le bas), car il existe toujours un triplet de valeurs de $u_g$, $u_l$ et $s_e$ satisfaisant cette condition [117].

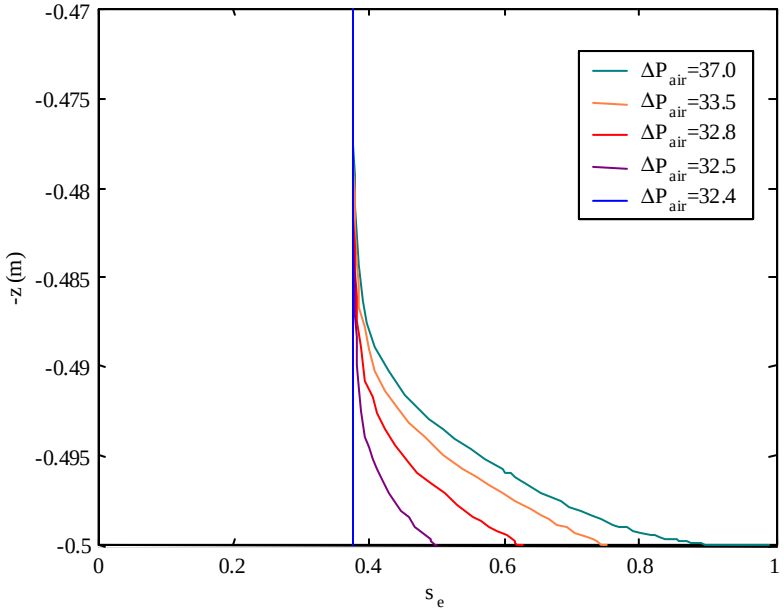



**Figure V-13 : Exemple de profils de $s_e(z)$ et $\Delta P_g$ correspondant (en mbar)**

Selon la valeur fixée pour la saturation d'extrémité de poreux (Figure V-13), la perte de pression varie de quelques millibars. Elle est logiquement plus importante lorsque la fraction d'eau augmente en fin d'écoulement.

Si l'on ne prend pas en compte l'écart à l'asymptote, l'erreur commise pour $s_e$ si l'on ne prend pas en compte l'écart à l'asymptote est faible (au maximum 2 à 3 % d'erreur). L'écart absolu est faible également pour la perte de pression, mais l'écart relatif peut être non négligeable aux faibles pertes de pression. C'est le cas pour les petits débits d'air, pour lesquels on peut logiquement s'attendre à un profil de $s_e$ plus éloigné de l'asymptote que pour les forts débits.

L'hypothèse d'un profil de $s_e$ plat suivant l'asymptote semble donc acceptable dans la plupart des cas. Les entrées du modèle étant les pressions d'entrée (ou pression de compartiment $P_c$) et de sortie et la saturation dans le poreux, les débits sont calculés à partir des relations :

$$\frac{(P_c - P_{sortie})}{h_{m.m.}} = \frac{\mu_{gaz} v_{gaz}}{K(1-s_e)^{n_{krg}}} + \frac{\rho_{gaz} v_{gaz}^2}{\eta(1-s_e)^{n_{\eta rg}}} \qquad \text{( V-42 )}$$

$$\frac{(P_c - P_{sortie})}{h_{m.m.}} = \rho_{liq} g - \frac{\mu_{liq} v_{liq}}{K s_e^{n_{krl}}} - \frac{\rho_{liq} v_{liq}^2}{\eta s_e^{n_{\eta rl}}} \qquad \text{( V-43 )}$$

avec $n_{krg}$, $n_{\eta rg}$, $n_{krl}$ et $n_{\eta rl}$ les exposants des lois de perméabilités et passabilités relatives déterminés expérimentalement. Après résolution des équations (V-42) et (V-43) les débits molaires totaux s'obtiennent par les relations :

$$F_{gaz,e} = F_{gaz,s} = v_{gaz} l_{m.m.} e_{m.m.} n_{cell.} \frac{P_c}{RT_c} \qquad \text{( V-44 )}$$

$$F_{H_2Ol,e} = F_{H_2Ol,s} = v_{liq} l_{m.m.} e_{m.m.} n_{cell.} \frac{\rho_{H_2Ol}}{M_{H_2O}} \qquad \text{( V-45 )}$$

## V - 3.5 Transferts de matière et d'énergie

### *V - 3.5.1 Modélisation de l'évaporation interne*

L'équilibre entre phase liquide et phase gazeuse n'est pas atteint dans le tronçon. L'évaporation d'eau est un transfert de matière provoqué par l'écart entre la pression partielle de vapeur dans le volume de gaz et la pression d'équilibre dépendant de la température.

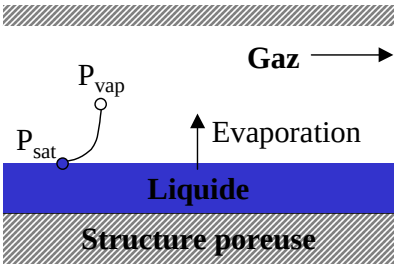



**Figure V-14 : Déséquilibre entre pression de vapeur et pression de saturation**

Ce transfert a lieu à l'interface gaz-liquide, dans la phase gazeuse. La pression partielle de vapeur d'eau à l'interface est égale à la pression de saturation. Par hypothèse, la température est uniforme dans le milieu étudié.

Le transfert de masse d'une espèce A au sein d'un mélange AB a lieu par convection et diffusion. Le terme diffusionnel est proportionnel à la différence de concentration en espèce A entre l'interface et le milieu homogène AB. Le transfert de masse en fonction des débits molaires d'espèces A et B s'écrit :

$$F_{A0} - x_{A0}\left(F_{A0} + F_{B0}\right) = k_x S \Delta x_A \qquad \text{( V-46 )}$$

où $S$ est l'aire de l'interface, $k_x$ est le coefficient d'échange de matière associé à la fraction molaire de A. L'indice 0 désigne l'interface.

Dans le cas de l'évaporation de l'eau (= A) dans l'air (= B) au sein d'un espace poreux en régime stationnaire $F_{air0}$ est nul (la dissolution de l'air dans l'eau étant négligée), et on a :

$$\left(1 - x_{vap,sat}\right) F_{évap} = k_x a_{évap} V_{cat.} \left(x_{vap,sat} - x_{vap,c}\right) \qquad \text{( V-47 )}$$

avec $a_{évap.}$ étant la surface spécifique de l'interface air-eau dans le volume $V_{cat.}$. Le liquide est assimilé à une phase immobile : les vitesses superficielles de d'air sont généralement 100 fois supérieures à celles de l'eau.

Le coefficient de transfert de masse $k_x$ dépend des caractéristiques de l'écoulement du gaz (Re, Sc) et de la géométrie de l'interface [124]. Dans l'espace poreux du distributeur cathode, cette interface est très mal connue. Habituellement, ce problème est traité en groupant $k_x$ et $a_{évap.}$ en un seul

coefficient, qui devient mesurable expérimentalement. Mais il ne sera pas possible au cours de cette étude d'effectuer ce type de mesure.

Il faut donc postuler une géométrie de cette interface. Le plus simple est de supposer que l'eau recouvre la structure d'une manière homogène. En négligeant la modification de surface due à cette surépaisseur, on a :

$$a_{évap.} = a_{m.m.} \qquad \text{( V-48 )}$$

Cette relation ne peut être utilisée que pour une certaine plage de contenu en eau liquide. En effet, pour $s_c$ faible, l'eau ne peut plus couvrir toute la surface du poreux. On peut alors simplement poser :

$$s_c < s_{seuil} \qquad a_{évap.} = \frac{s_c}{s_{seuil}} a_{m.m.} \qquad \text{( V-49 )}$$

La valeur de $k_x$ est déterminée à partir de corrélations pour le transfert de masse relatives aux milieux poreux [124]. Celles-ci sont utilisées en particulier pour des lits fixes de particules catalytiques. La corrélation utilisée dépend des nombres adimensionnels de Sherwood, de Reynolds et de Schmidt :

$$Sh = \frac{k_x d}{c D_{air,vap}} \qquad \text{( V-50 )}$$

$$Re = \frac{dG}{\mu} \qquad \text{( V-51 )}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{air,vap}} \qquad \text{( V-52 )}$$

où $d$ est la longueur caractéristique de l'écoulement, $G$ le débit massique de gaz par unité de section de l'écoulement, $D_{air,vap}$ le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air, $c$ la concentration du gaz ($c = P/RT$), $\mu$ et $\rho$ respectivement la viscosité et la densité du mélange gazeux. La corrélation employée utilise une combinaison de ces nombres sans dimension permettant une analogie directe entre transfert de masse et transfert thermique (voir paragraphe V - 3.5.2) :

$$j_D = ShRe^{-1}Sc^{-1/3} \qquad \text{( V-53 )}$$

La longueur caractéristique $d$ est pour cet empilement de particules :

$$d = \frac{1}{a_{évap.}\psi} \qquad \text{( V-54 )}$$

$\psi$ étant une constante sans dimension caractéristique de la forme des particules du poreux. Il semble que la forme la mieux appropriée pour décrire le milieu étudié soit celle de fibres, d'où la valeur $\psi = 0.91$. L'expression de $j_D$ est :

$$j_D = \frac{k_x M_{gaz,c}}{G} \left( \frac{\mu_{gaz,c}}{\rho_{gaz,c} D_{air,vap}} \right)^{2/3} \qquad \text{( V-55 )}$$

Basée sur l'étude d'un grand nombre d'informations concernant les transferts de masse et de chaleur dans les poreux, la corrélation utilisée est la suivante :

$$j_D = 0.91 Re^{-0.51}\psi \qquad (Re < 50) \qquad \text{( V-56 )}$$

$$j_D = 0.61 Re^{-0.41} \psi \qquad (Re > 50) \qquad \text{( V-57 )}$$

Ainsi, connaissant $k_x$ à partir des équations (V-55), (V-56) et (V-57), et avec $a_{évap.}$ calculée à l'aide des relations (V-48) et (V-49), le flux d'évaporation peut être estimé avec l'équation (V-47).

Ce calcul est basé sur une représentation simplifiée du milieu dans lequel a lieu cette évaporation. Seule une détermination expérimentale du produit $k_x a_{évap.}$ permettrait d'établir un modèle précis pour ce phénomène. Une étude spécifique de la mousse métallique serait nécessaire, et elle n'a pas pu avoir lieu dans le temps de la thèse.

### *V - 3.5.2 Transfert thermique entre le mélange diphasique et la structure*

La représentation des deux phases dans le poreux est possible de deux manières (voir paragraphe V - 3.4.4) : soit les deux phases sont traitées séparément, soit il s'agit d'un fluide homogène (Figure V-12). Pour l'aspect hydraulique, le modèle à phases séparées s'est avéré plus simple dans sa formulation. Ici, les deux modèles sont à nouveau étudiés.

#### a ) Phases séparées

On reprend ici l'hypothèse disant que les températures d'air et d'eau sont identiques. Le solide étant hydrophile, un film d'eau se forme au contact du solide dès que le liquide est présent en quantité suffisante. L'échange thermique entre le fluide et le poreux a lieu à l'interface entre l'eau liquide et le poreux. Il provoque un gradient de température au voisinage de la surface, qui implique uniquement l'eau liquide (sa vitesse d'écoulement, ses propriétés physiques…), et qui est négligeable du point de vue du bilan thermique (contrairement au gradient supposé au paragraphe précédent).

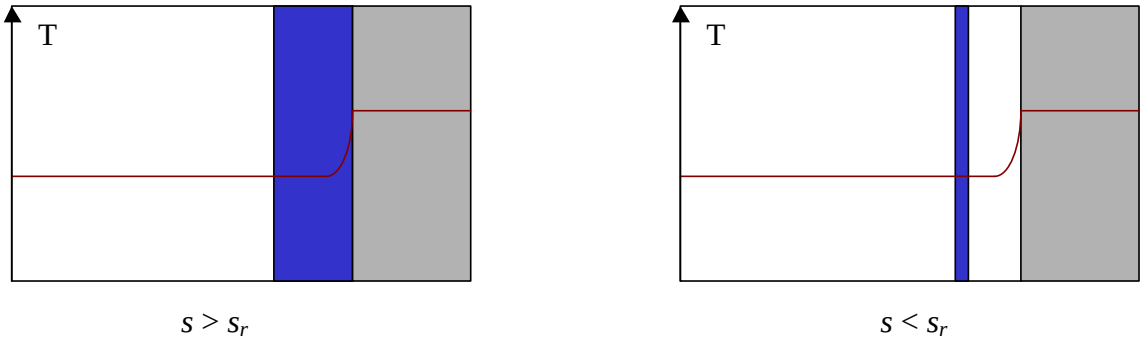



**Figure V-15 : Profil de température dans les trois phases**

Lorsque que $s < s_r$ (saturation résiduelle) l'échange thermique se fait directement avec l'air (Figure V-15), et l'eau liquide restante n'influe plus que par l'énergie mise en jeu dans l'évaporation et par sa capacité thermique. Elle n'est pas représentée au contact du poreux car l'hypothèse d'égalité des températures entre phase gazeuse et phase liquide est conservée. Il est probable qu'en fait l'eau stagnant dans le poreux soit à la même température que ce dernier, ce qui conduirait à faire varier la capacité thermique du poreux en fonction de la quantité d'eau présente dans l'espace poreux. Cela poserait sans doute quelques problèmes lors de la simulation, du fait du passage brutal de cette eau d'un milieu à un autre. Cette solution ne peut donc être retenue et l'eau stagnant dans le poreux pour $s$ faible reste incluse dans le fluide.

La modélisation de cet échange thermique dans le poreux fait appel à des lois analogues à celles utilisées pour le transfert de masse au moment de l'étude de l'évaporation. Ces lois sont validées pour des écoulements de fluides monophasiques dans les poreux. Dans le cas de l'évaporation, étant donné les vitesses d'écoulement respectives des deux fluides, il semble raisonnable d'assimiler la

phase liquide à une phase immobile. Ici, c'est le liquide qui devrait être considéré comme la seule phase en écoulement, si l'on voulait appliquer les corrélations relatives à un fluide monophasique, ce qui paraît abusif.

D'autre part, la transition au moment où la saturation franchit la valeur de $s_r$ introduit une discontinuité du point de vue des propriétés physiques du fluide dans lequel a lieu le transfert de chaleur. Pour ces raisons, un modèle considérant un fluide homogène a été utilisé pour ce transfert thermique.

### b ) Fluide homogène

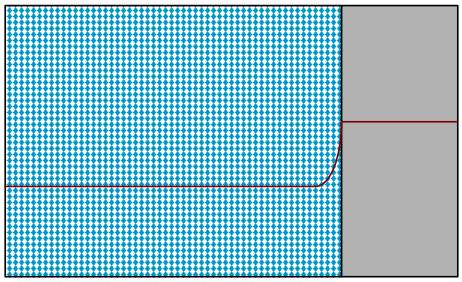


**Figure V-16 :Profil de température dans les trois phases**

#### *i ) Propriétés physiques*

L'écoulement est traité ici comme un écoulement monophasique bi-constituant dans lequel ont lieu des transferts par diffusion qui permettent de représenter la différence de vitesse d'écoulement entre les deux phases (Wang, Beckermann [125]). Comme pour un milieu monophasique bi-constituant réel (ex : mélange de deux gaz), ce milieu possède des caractéristiques physiques que l'on peut déduire des caractéristiques de chaque constituant en pondérant par leur fraction présente. Les viscosité, masse volumique, etc. s'expriment en fonction de la saturation en eau $s$ selon des lois spécifiques à ce type de mélange :

$$\mu_{fluide} = \rho_{fluide}(s)\nu_{fluide}(s) \qquad \text{( V-58 )}$$

$$\rho_{fluide}(s) = \rho_{liq}s + \rho_{gaz}(1-s) \qquad \text{( V-59 )}$$

$$\nu_{fluide}(s) = \frac{1}{\dfrac{K_{rl}}{\nu_{liq}} + \dfrac{K_{rg}}{\nu_{gaz}}} \qquad \text{( V-60 )}$$

avec la définition adoptée dans le modèle d'écoulement pour $K_{rg}$ et $K_{rl}$ (équations (V-35) et (V-36)).

$$Cp_{fluide} = \frac{\rho_{liq}Cp_{liq}s + \rho_{gaz}Cp_{gaz}(1-s)}{\rho_{liq}s + \rho_{gaz}(1-s)} \qquad \text{( V-61 )}$$

Différentes expressions ont été proposées pour calculer la conductivité thermique d'un mélange diphasique [121]. La loi de Bruggemann pour n phases constituantes est la suivante :

$$\frac{1}{3\kappa_{fluide}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\varepsilon_i}{\kappa_i + 2\kappa} \qquad \text{( V-62 )}$$

soit, pour 2 constituants (air et eau) :

$$\kappa_{fluide} = \frac{1}{4}\left(\sqrt{A^2 + 4\kappa_{air}\kappa_{H_2Ol}} - A\right) \qquad \text{( V-63 )}$$

avec $A = (3s-2)\kappa_{air} + (1-3s)\kappa_{H_2Ol}$

*ii )* *Coefficient d'échange*

Comme le transfert de masse, l'échange thermique peut être modélisé à l'aide de nombres adimensionnels. Pour la thermique, les nombres de Nusselt et Prandtl remplacent les nombres de Sherwood et Schmidt utilisés en transfert de matière.

Le coefficient de transfert *h* intervient dans l'expression du transfert de chaleur :

$$Q = ha_{m.m.}V_{cat}\left(T_{cell} - T_{fluide}\right) \qquad \text{( V-64 )}$$

L'analogie permet d'utiliser directement une même corrélation pour les transferts de masse et de chaleur. Le nombre utilisé, noté $j_H$ pour la thermique, est à mettre en parallèle avec $j_D$ exprimé par l'équation (V-53) :

$$j_H = NuRe^{-1}Pr^{-1/3} \qquad \text{( V-65 )}$$

avec

$$Nu = \frac{hL}{\kappa} \qquad \text{( V-66 )}$$

$$Pr = \frac{c_p\mu}{\kappa} \qquad \text{( V-67 )}$$

La même longueur caractéristique est à prendre en compte (équation V-54) et l'expression de $j_H$ est alors :

$$j_H = \frac{h}{c_{p,fluide}G}\left(\frac{c_{p,fluide}\mu_{fluide}}{\kappa_{fluide}}\right)^{2/3} \qquad \text{( V-68 )}$$

avec *G* débit massique de fluide diphasique par unité de section de l'écoulement. La corrélation utilisée exprime $j_H$ en fonction du nombre de Reynolds, comme dans le cas du transfert de masse :

$$j_H = 0.91Re^{-0.51}\psi \qquad (Re < 50) \qquad \text{( V-69 )}$$

$$j_H = 0.61Re^{-0.41}\psi \qquad (Re > 50) \qquad \text{( V-70 )}$$

Ainsi, à l'aide de l'une de ces deux équations, il est facile d'obtenir *h* à partir de l'équation (V-68), ce qui permet le calcul du flux de chaleur échangé entre fluide et structure.

### *V - 3.5.3 Collecteurs d'entrée et sortie*

Les collecteurs d'entrée d'eau et de sortie d'air doivent être pris en compte dans la partie thermique du modèle. En effet, l'injection d'eau froide par le haut de la pile engendre une chute de température locale. De même, l'échange en sortie de pile entre le mélange air-eau et la plaque de serrage réchauffe cette dernière, ce qui modifie le comportement thermique du bas de la pile.

### a ) Collecteur d'entrée d'eau

On étudie ici l'échange entre un fluide monophasique circulant dans une conduite cylindrique et la paroi de cette dernière. Comme à l'intérieur du poreux, le flux de chaleur reçue par le fluide est de la forme :

$$Q = hS\left(T_{paroi} - T_{eau}\right) \qquad \text{( V-71 )}$$

Le coefficient de transfert $h$ est déterminé à l'aide de corrélations faisant intervenir les nombres adimensionnels de Nusselt, Reynolds, et Prandtl. L'écoulement de l'eau dans cette conduite est laminaire, car on a dans les conditions de fonctionnement de la pile :

$$Re = \frac{\rho v d_c}{\mu} \leq 2000 \qquad \text{( V-72 )}$$

avec $d_c$ étant le diamètre intérieur de la conduite. Deux corrélations sont envisageables pour les tubes courts [126] :

$$Nu = \frac{h d_c}{\kappa} = \sqrt[3]{3.66^3 + 1.61^3 Re \cdot Pr \cdot d_c / l_c} \quad \text{pour } l_c / d_c < 0.1\, Re{\cdot}Pr \qquad \text{( V-73 )}$$

$$Nu = 0.664 Pr^{-\frac{1}{6}} \sqrt{Re \cdot Pr \cdot d_c / l_c} \quad \text{pour } l_c / d_c < 10 \qquad \text{( V-74 )}$$

La deuxième corrélation, valable pour des tubes très courts, n'est pas appliquable ici car on assimile à un seul tube l'ensemble des parties correspondant au contact avec la plaque de serrage et les cellules. C'est donc la première corrélation qui est utilisée ici, et permet de déterminer $h$ pour le calcul du flux de chaleur eau – paroi.

Enfin, la température de l'eau est déterminée par le bilan thermique sur le volume $V$ d'eau contenue dans la conduite :

$$\rho V c_p \frac{dT_{eau}}{dt} = q_m c_p \left(T_{entrée} - T_{eau}\right) + hS\left(T_{paroi} - T_{eau}\right) \qquad \text{( V-75 )}$$

où $q_m$ est le débit massique d'eau entrant dans la conduite à la température $T_{entrée}$.

### b ) Collecteur de sortie de cathode

L'échange thermique au niveau du collecteur de sortie est différent du précédent : le fluide est diphasique, et l'échange a lieu uniquement au niveau de la plaque de serrage. Pour simplifier le problème, on considère une représentation de l'écoulement avec des fluides totalement séparés. Ainsi, si la saturation en eau liquide dans le tube vaut $s$, on estime que le liquide s'écoule dans un tube cylindrique de section $s(\pi{\cdot}d_c^2/4)$, et le gaz dans un autre tube cylindrique de section $(1 - s)(\pi{\cdot}d_c^2/4)$ (Figure V-17).

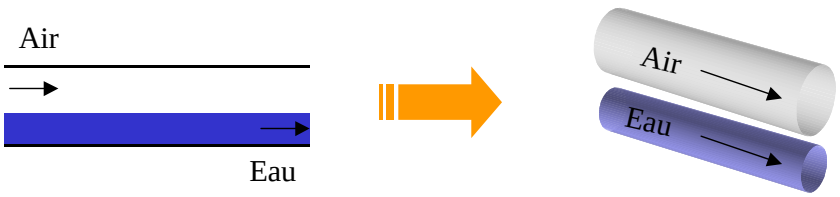



**Figure V-17 : Configuration de l'écoulement diphasique réelle (gauche) et modélisée (droite)**

La perte de pression étant la même dans ces deux tubes, on cherche à déterminer *s* en fonction du débit d'air et d'eau (on suppose que l'on est en régime pseudo-stationnaire). La saturation est donc tirée de l'égalité :

$$2 f_{air} \rho_{air} v_{air}^2 \frac{l_c}{\sqrt{1-s} d_c} = 2 f_{eau} \rho_{eau} v_{eau}^2 \frac{l_c}{\sqrt{s} d_c} \qquad \text{( V-76 )}$$

avec $f = \frac{16}{Re}$ si l'écoulement est laminaire,

et $f = \frac{0.0791}{Re^{\frac{1}{4}}}$ si l'écoulement est turbulent.

Une fois *s* déterminé, le calcul du coefficient d'échange thermique distingue à nouveau les deux phases : les surfaces d'échanges sont déterminées à partir du diamètre apparent de la conduite correspondant à chaque phase (cf. Figure V-17) :

$$h_{global} S_{global} = h_{eau} S_{eau} + h_{air} S_{air} = \left( h_{eau} \sqrt{s} + h_{air} \sqrt{1-s} \right) S_{global} \qquad \text{( V-77 )}$$

La longueur du tube considéré est ici nettement plus courte que pour l'entrée d'eau, puisqu'il s'agit uniquement du contact avec la plaque de serrage. On utilise donc la corrélation (V-74) pour le calcul de *h* en régime d'écoulement laminaire, et la corrélation suivante en régime turbulent :

$$Nu = 0.012 \left( Re^{0.87} - 280 \right) Pr^{0.4} \left( 1 + (d/l)^{2/3} \right) \qquad \text{( V-78 )}$$

Enfin, la température du fluide diphasique est homogène dans le volume de la conduite, et elle est donnée par un bilan thermique analogue à celui effectué en entrée d'eau :

$$\rho_{fluide} V c_p \frac{dT_{fluide}}{dt} = q_{m,fluide} c_{p,fluide} \left( T_{entrée} - T_{fluide} \right) + h_{global} S_{global} \left( T_{paroi} - T_{fluide} \right) \qquad \text{( V-79 )}$$

### V - 3.6 Validité de la décomposition en tronçons à l'anode

Comme il a été précisé au début de cette partie, l'anode est physiquement similaire au distributeur cathode. Au cours du fonctionnement de la pile, le mélange diphasique présent est composé d'hydrogène, de vapeur d'eau, d'azote (souvent en faible quantité) et d'eau liquide. L'azote est un gaz neutre qui n'a pas d'effet d'empoisonnement pour les électrodes. En revanche, sa présence implique une diminution de la concentration d'hydrogène. En cas de chute importante de cette concentration, il est possible que l'azote freine l'accès de l'hydrogène aux sites actifs sur l'électrode. A l'extrême, cette situation peut conduire à un étouffement de la cellule.

Cette capacité de l'azote à diminuer le rendement de la réaction explique l'intérêt du bilan de matière le concernant pour ce compartiment. Cette molécule n'est pas apportée directement à l'entrée du compartiment, mais pénètre progressivement par perméation depuis la cathode. Cette pénétration est lente, mais ses effets peuvent devenir visibles si l'anode fonctionne en sortie fermée. En effet, le flux d'hydrogène dirigé de l'entrée vers la sortie a tendance à pousser l'azote vers cette dernière, où il va s'accumuler. Si aucune purge n'est réalisée, l'accumulation finit par créer une zone inactive où l'hydrogène ne peut plus pénétrer que par diffusion. Ce phénomène, appelé « stratification » peut être modélisé. Mais la concentration d'azote varie selon l'axe z, et une simulation précise de ce phénomène implique en particulier un découpage en un nombre suffisant de tronçons. Un modèle spécifique a été réalisé pour étudier plus en détail de problème, le modèle complet étant insuffisant (ex : non prise en compte de phénomènes de diffusion entre tronçons).

## *V - 4 Cœur de pile*

### V - 4.1 Description et hypothèses générales

Le cœur de pile est le lieu de la production d'énergie électrique. Dans chaque tronçon modélisé, une partie de la puissance totale est délivrée. Du point de vue électrique, les tronçons sont en parallèle (même tension et intensités différentes).

Des transferts de matière ont lieu entre l'anode et la cathode via ce cœur de pile. Les transferts d'oxygène et d'hydrogène sont négligés au cours du fonctionnement de la pile. En effet, ceux-ci ne conduisent qu'à une production supplémentaire d'eau, qui semble négligeable vis-à-vis de la production totale (d'après Gerbaux [74]). Seuls sont traités ici les transferts de l'azote et de l'eau.

Le transfert d'azote se fait par perméation sous l'effet de la différence de pression partielle entre les deux compartiments.

Le transfert d'eau est induit par deux mécanismes opposés : la diffusion et l'électro-osmose. La diffusion est l'entraînement des molécules d'eau au travers de la membrane sous l'effet d'un gradient de concentration. L'électro-osmose est liée au mouvement des protons dans la membrane, qui se déplacent en entraînant avec eux un nombre de molécules d'eau dépendant du contenu en eau de la membrane. En général, la diffusion va de la cathode vers l'anode, alors que l'électro-osmose est toujours dirigée de l'anode vers la cathode : ces deux effets s'opposent donc la plupart du temps.

Le bloc « cœur de pile » du modèle ne considère aucune accumulation de masse ou d'énergie. Etant donnée son épaisseur, les contenus en eau et en azote de la membrane sont faibles et varient peu par rapport aux quantités de matière traversant cette zone au cours de plusieurs heures de fonctionnement. D'un point de vue thermique, l'accumulation est traitée dans la structure. Enfin pour l'énergie électrique, le comportement électrochimique en fonctionnement dynamique est assimilé ici à celui du régime stationnaire. Sa prise en compte ne semble nécessaire que dans le cas où les caractéristiques du courant à fournir impliquent des variations rapides (ex : courant haché).

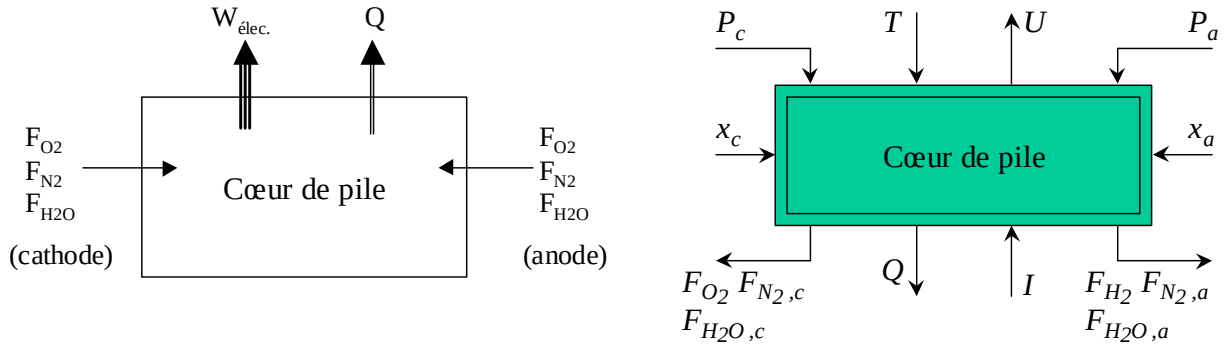



**Figure V-18 : Schéma définissant le sens des flux et Φ-graph du cœur de pile**

### V - 4.2 Réponse électrique de la pile

#### *V - 4.2.1 Hypothèses et approximations*

Les accumulations de masse et d'énergie n'étant pas prises en compte ici, c'est un modèle de fonctionnement en régime pseudo-stationnaire qui est utilisé pour simuler le comportement électrique de la pile. Certes les variations du contenu en eau dans les électrodes et la membrane jouent un rôle important sur les performances de la pile. Mais celui-ci est difficile à quantifier expérimentalement, surtout par la seule étude d'un empilement de cellule. L'eau semble en particulier responsable d'une sorte d'« effet mémoire » observé expérimentalement : une cellule

noyée redémarre avec un meilleur rendement que les autres, et peut conserver cette caractéristique pendant plusieurs minutes. Ceci rejoint les constatations expérimentales et le modèle dynamique réalisés par Nguyen et al. [127], qui indiquent que la réhydratation de membranes asséchées est parfois très lente, en particulier pour de grandes surfaces de membrane.

Cet exemple constitue un cas extrême, que nous ne cherchons pas à simuler ici. Dans des conditions normales de fonctionnement, la quantité d'eau présente dans le cœur de pile n'est pas mesurable et l'effet de variations du type assèchement ou réhydratation progressif est masqué par des variations de température ou de pression. Cette « inertie » du contenu en eau est donc négligeable pour l'utilisation que l'on veut faire du modèle. La quantité d'eau sera reliée à tout instant à la composition des fluides circulant dans les compartiments anode et cathode.

Le modèle de réponse électrique s'inspire d'un modèle développé par Amphlett et al. [84], appliqué à une pile Ballard à alimentation par canaux, humidification des gaz à l'extérieur de la pile et refroidissement dans les plaques bipolaires. Les notions concernant les électrodes sont reprises ici. Celles-ci sont jouent principalement un rôle sur la surtension d'activation de la réaction, et sur les problèmes relatifs à la diffusion et au noyage rencontrés pour de fortes densités de courant. Ce modèle ne s'intéresse qu'aux surtensions d'activation, car pour obtenir un fonctionnement sûr, le système ne doit pas utiliser de densités de courant trop importantes, pour lesquelles il existe un risque d'instabilité de la réponse.

Les électrodes sont constituées de deux zones : une couche dite de diffusion en contact avec le compartiment anode ou cathode, et une zone active au contact de la membrane. La zone de diffusion est constituée d'un feutre ou d'un tissu de carbone rendu partiellement hydrophobe par imprégnation de Téflon. Cette partie poreuse assure le transport du gaz et du liquide entre la zone active et le compartiment, et conduit également les électrons vers le collecteur qu'est la plaque bipolaire. La zone active est quant à elle très fine (de l'ordre d'une dizaine de microns), et formée d'un mélange comprenant le matériau dont est constituée la membrane, des particules de carbone sur lesquelles sont situés les grains de platine catalysant la réaction, et un matériau hydrophobe du type Téflon. La réaction électrochimique a lieu au contact triple du platine, de l'électrolyte conducteur protonique et du mélange gazeux.

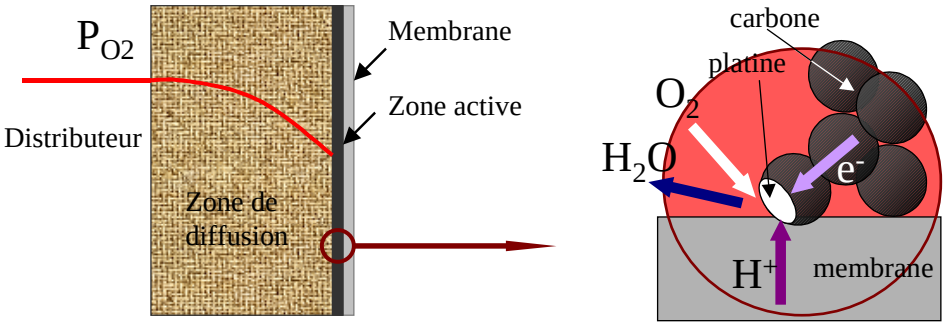



**Figure V-19 : Exemple d'électrode : la cathode – détail de la zone active (contact triple)**

D'après Amphlett [84] le Téflon assure une bonne évacuation de l'eau produite permettant un bon accès du gaz au contact du platine.

Dans la zone de diffusion, les pores sont complètement noyés ou complètement secs selon qu'ils sont hydrophiles ou hydrophobes. On suppose que quelle que soit la densité de courant, les pores hydrophiles sont toujours remplis d'eau liquide et par conséquent que la porosité accessible aux gaz est constante. Ainsi, la saturation *s* dans le distributeur cathode ou anode n'a pas d'influence directe sur la réponse électrochimique.

### *V - 4.2.2 Modèle employé*

Ce modèle considère :

→ La cinétique du transfert de charge au niveau du catalyseur,

→ La diffusion des réactifs dans la zone de diffusion de l'électrode, et leur dissolution dans un film de polymère au contact du platine,

→ L'évolution du contenu en eau de la membrane, associé à la chute ohmique.

Le calcul est effectué pour chaque tronçon. Il s'agit donc d'un modèle 2D.

#### a ) Rappel : expression générale de la tension de pile et de la chaleur de réaction

La réaction globale dans la pile à combustible s'écrit :

$$\mathrm{H}_{2(gaz)} + \tfrac{1}{2}\mathrm{O}_{2(gaz)} \rightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(\text{liquide})} \qquad \text{( V-80 )}$$

La différence de potentiel entre les deux électrodes s'exprime par la relation suivante :

$$U = \left(e_{th}^{cathode} + \eta_{activation}^{cathode}\right) - \left(e_{th}^{anode} + \eta_{activation}^{anode}\right) + \eta_{ohmique} \qquad \text{( V-81 )}$$

où $e_{th}$ est le potentiel réversible de l'électrode concernée, et $\eta$ représente une surtension (irréversibilité de la réaction). L'effet (non traité ici) d'une limitation par la diffusion, d'un noyage ou d'un assèchement apparaîtrait dans chacun des trois termes de droite dans l'expression (V-81).

D'après le chapitre I - 3.2.2, le potentiel réversible d'une pile dépend de la température et de la pression selon la relation :

$$E_{rev} = \frac{\Delta G_0}{nF} + (T - T_0)\frac{\Delta S_0}{nF} - \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{P_{H_2}^*}{P_0}\left(\frac{P_{O_2}^*}{P_0}\right)^{1/2}\right] \qquad \text{( V-82 )}$$

avec les pressions $P^*$ considérées dans la zone active, et un nombre $n$ d'électrons échangés ($n$ = 2). L'indice 0 fait référence aux conditions standards : $P_0$ = 1 atm = $1.013 \cdot 10^5$ Pa, $T_0$ = 298.15 K.

Dans la pratique on utilisera donc l'expression :

$$E_{rev} = 1.482 - 1.593 \cdot 10^{-3} T + 2.154 \cdot 10^{-5} T \ln\left(P_{O_2}^*\right) + 4.308 \cdot 10^{-5} T \ln\left(P_{H_2}^*\right) \qquad \text{( V-83 )}$$

L'eau produite est supposée apparaître dans l'EME sous forme liquide. Elle est évacuée du cœur de pile dans cette phase, et peut s'évaporer seulement une fois qu'elle a pénétré dans l'un des compartiments. La chaleur de réaction est donc calculée sur la base du Pouvoir Calorifique Supérieur (voir Annexe 1). Elle s'écrit :

$$Q_{réaction} = n_{cell.}\left(\frac{\Delta H}{nF} - U\right) I \qquad \text{( V-84 )}$$

#### b ) Cinétique de la réaction

Dans le cas général, une réaction d'électrode s'écrit :

$$\sum_j \nu_j M_j^{z_j} \underset{ox}{\overset{red}{\leftrightarrows}} ne^- \qquad \text{( V-85 )}$$

avec $n = \sum_j -\nu_j z_j$ , $z_j$ et $\nu_j$ étant respectivement la charge et le coefficient de stœchiométrie de l'espèce $M_j$.

La vitesse de cette réaction s'exprime par la relation :

$$v = \frac{i}{nF} = v_{ox} - v_{red} = k_{ox} \prod_{\nu_j > 0} \left( a_j^{\nu_j} \right) - k_{red} \prod_{\nu_j < 0} \left( a_j^{-\nu_j} \right) \qquad \text{( V-86 )}$$

où $a_j$ est l'activité de l'espèce $j$, et $k_{ox}$ et $k_{red}$ sont les constantes cinétiques de réaction. Dans le sens direct de la réaction, les électrons produits donnent un courant d'oxydation positif noté $i_{ox}$. Dans le sens inverse, le courant de réduction, négatif, est noté $i_{red}$. Leur somme est la densité de courant $i$ traversant l'électrode. On a :

$$i_{ox} = nFv_{ox} \text{ et } i_{red} = -nFv_{red} \qquad \text{( V-87 )}$$

La théorie du complexe activé donne les expressions de $k_{ox}$ et $k_{red}$ :

$$k_{ox} = k_0 \exp\left( -\frac{A_{ox}^0}{RT} + \alpha \frac{nF}{RT} e \right) = k_{ox}^0 \exp\left( \alpha \frac{nF}{RT} (e_{th} + \eta) \right) \qquad \text{( V-88 )}$$

$$k_{red} = k_0 \exp\left( -\frac{A_{red}^0}{RT} - (1-\alpha) \frac{nF}{RT} e \right) = k_{red}^0 \exp\left( -(1-\alpha) \frac{nF}{RT} (e_{th} + \eta) \right) \qquad \text{( V-89 )}$$

où $k_0$ est une constante, $A^0_i$ l'enthalpie libre d'activation des réactions pour une tension nulle, $e$ le potentiel de la réaction d'électrode, et $\eta$ la surtension. $\alpha$ et (1 - $\alpha$) sont appelés coefficients de transfert ou facteurs de symétrie de la réaction.

A l'équilibre, la densité de courant $i$ est nulle et le potentiel $e$ est égal à $e_{th}$, et l'on peut écrire :

$$\begin{aligned} i_0 = i_{ox} &= nFk_{ox}^0 \prod_{\nu_j > 0} \left( a_j^{\nu_j} \right) \exp\left( \alpha \frac{nF}{RT} e_{th} \right) \\ &= -i_{red} = nFk_{red}^0 \prod_{\nu_j < 0} \left( a_j^{-\nu_j} \right) \exp\left( -(1-\alpha) \frac{nF}{RT} e_{th} \right) \end{aligned} \qquad \text{( V-90 )}$$

En tirant $e_{th}$ de cette égalité on obtient :

$$i_0 = nF \left( k_{ox}^0 \right)^{1-\alpha} \left( k_{red}^0 \right)^{\alpha} \left( \prod_{\nu_j > 0} \left( a_j^{\nu_j} \right) \right)^{1-\alpha} \left( \prod_{\nu_j < 0} \left( a_j^{-\nu_j} \right) \right)^{\alpha} \qquad \text{( V-91 )}$$

On déduit de l'équation V-90 la loi de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \left[ \exp\left( \frac{\alpha nF}{RT} \eta \right) - \exp\left( \frac{-(1-\alpha) nF}{RT} \eta \right) \right] \qquad \text{( V-92 )}$$

Lorsque la surtension augmente, l'un des deux termes de la loi de Butler-Volmer devient négligeable. En appliquant cette loi à la pile à combustible hydrogène / oxygène et en reprenant l'expression de $i_0$, les surtensions à la cathode et à l'anode de la pile s'écrivent :

$$\eta_{act,c} = \frac{RT}{(1-\alpha_c) 2F} \left[ \ln\left( 2F \left( k_{ox}^0 \right)^{1-\alpha_c} \left( k_{red}^0 \right)^{\alpha_c} a_{O_2}^{0.5\alpha_c} a_{H^+}^{2\alpha_c} a_{H_2O}^{(1-\alpha_c)} \right) - \ln(i) \right] \qquad \text{( V-93 )}$$

$$\eta_{act,a} = \frac{RT}{\alpha_a 2F}\left[\ln(i) - \ln\left(2F\left(k_{ox}^0\right)^{1-\alpha_a}\left(k_{red}^0\right)^{\alpha_a} a_{H_2}^{1-\alpha_a} a_{H^+}^{2\alpha_a}\right)\right] \quad \text{( V-94 )}$$

D'après la relation (V-81), la surtension d'activation totale de la pile est la différence entre les surtensions d'activation à la cathode est à l'anode. Ainsi, on obtient pour la surtension d'activation totale une équation de la forme :

$$\eta_{act} = \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T \ln\left(a_{O_2}\right) + \beta_4 T \ln(i) + \beta_5 T \ln\left(a_{H_2}\right) \quad \text{( V-95 )}$$

avec, en reprenant les expressions de $k^0_{ox}$ (V-88)et $k^0_{red}$ (V-89) :

$$\beta_1 = \frac{-A_{ox,c}^0(1-\alpha_c) - A_{red,c}^0\alpha_c}{2(1-\alpha_c)F} + \frac{-A_{ox,a}^0(1-\alpha_a) - A_{red,a}^0\alpha_a}{2\alpha_a F} \quad \text{( V-96 )}$$

$$\beta_2 = \frac{R}{2(1-\alpha_c)F}\ln\left[2Fk_O^c a_{H^+}^{2\alpha_c} a_{H_2O}^{1-\alpha_c}\right] + \frac{R}{2\alpha_a F}\ln\left[2Fk_O^a a_{H^+}^{2\alpha_a}\right] \quad \text{( V-97 )}$$

$$\beta_3 = \frac{R\alpha_c}{4(1-\alpha_c)F} \quad \text{( V-98 )}$$

$$\beta_4 = -\left(\frac{R}{2(1-\alpha_c)F} + \frac{R}{2\alpha_a F}\right) \quad \text{( V-99 )}$$

$$\beta_5 = \frac{R(1-\alpha_a)}{2\alpha_a F} \quad \text{( V-100 )}$$

Ces 5 coefficients sont supposés constants. Leur détermination est difficile par un calcul direct car certains coefficients sont inconnus. Ainsi, la loi (V-95) est par la suite assimilée à une loi empirique dont les coefficients seront alors calés sur l'expérience.

Il reste à déterminer l'activité de l'hydrogène et de l'oxygène dans la zone réactionnelle. L'hypothèse faite par Amphlett et al. suppose qu'un film d'électrolyte recouvre les sites catalytiques. Les deux espèces sont ainsi en solution dans l'électrolyte, et on assimile leur activité à leur concentration $c^*_{O2}$ et $c^*_{H2}$, l'astérisque signifiant qu'il s'agit de concentration au voisinage du site actif.

Ces concentrations ne découlent pas directement des concentrations dans les distributeurs de gaz à l'extérieur de l'EME. Le transport des espèces au travers de la zone de diffusion implique que la pression partielle de chaque espèce est différente au niveau des sites actifs. Le traitement de ces transports permet d'intégrer l'influence de la diffusion des espèces au calcul de la tension de la pile.

### c ) Transfert de matière dans les électrodes

La diffusion d'une espèce *i* parmi *n* espèces d'un mélange gazeux s'exprime par la relation de Stephan-Maxwell :

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^{n} \frac{RT}{PD_{i,j}^{eff}}\left(x_i N_j - x_j N_i\right) \quad \text{( V-101 )}$$

avec $D_{i,j}^{eff}$ le coefficient de diffusion binaire effectif de *i* dans *j* au sein du milieu poreux, *x* est une fraction molaire et *N* un flux molaire (mol/m²/s). Pour ce modèle, seule la direction perpendiculaire à la surface de l'électrode est prise en compte dans l'étude des transferts de matière.

L'écriture des équations donnant l'allure des profils de concentration en différentes espèces nécessite de poser certaines hypothèses simplificatrices. Ainsi, les flux d'eau (liquide et vapeur), devraient en toute rigueur dépendre des tensions de surface, de la pression capillaire, des flux aux limites des électrodes (membrane et distributeur) [99], [100]. Un tel modèle n'est pas envisageable ici, du fait de sa trop grande complexité. La fraction molaire de vapeur est alors supposée égale à celle du distributeur correspondant, et ne pas varier dans l'électrode :

$$\frac{dx_{H_2Ov}}{dy} = 0 \qquad \text{( V-102 )}$$

Le transfert d'eau est assuré uniquement par la phase liquide, et l'on écrit :

$$N_{H_2Ov} = 0 \qquad \text{( V-103 )}$$

L'azote étant inerte, il ne peut être extrait de l'électrode et l'on a :

$$N_{N_2} = 0 \qquad \text{( V-104 )}$$

Ainsi, l'équation de Stephan-Maxwell (V-101) devient pour l'azote à la cathode :

$$\frac{dx_{N_2}}{dy} = \frac{RT}{PD^{eff}_{N_2,O_2}}\left(x_{N_2}N_{O_2}\right) \qquad \text{( V-105 )}$$

Le flux d'oxygène peut être exprimé en fonction du courant électrique produit :

$$N_{O_2} = \frac{n_{cell.}n_{tr.}I}{4l_{cat.}h_{cat.}F} \qquad \text{( V-106 )}$$

$l_{cat.}$ et $h_{cat.}$ étant respectivement la largeur et la hauteur d'une cathode, et F la constante de Faraday.

Dans un milieu poreux, les coefficients de diffusion doivent être corrigés en fonction de la porosité et de la tortuosité du milieu. On utilise la relation suivante pour le coefficient de diffusion effectif, dans laquelle la tortuosité est une fonction de la porosité :

$$D^{eff}_{N_2,O_2} = \varepsilon^{1.5}D_{N_2,O_2} \qquad \text{( V-107 )}$$

avec $D_{N_2,O_2} = f(T, P)$. (voir annexe 4).

Il en découle une intégration facile de l'équation (V-105) sur l'épaisseur $e_{dif.}$ de la zone de diffusion, qui à l'aide de l'expression (V-106) donne la fraction molaire d'azote dans la zone active $x_{N_2}^{z.a.}$ :

$$x^{z.a.}_{N_2} = x_{N_2,c}\exp\left(\frac{RT_{cell.}n_{cell.}n_{tr.}Ie_{dif.}}{4h_{cat.}l_{cat.}P_cD^{eff}_{N_2,O_2}F}\right) \qquad \text{( V-108 )}$$

Connaissant cette fraction molaire, il est alors possible de calculer la pression partielle d'oxygène au voisinage des sites catalytiques :

$$P^*_{O_2} = P_c\left(1 - x_{H_2Ov,c} - x^{z.a.}_{N_2}\right) \qquad \text{( V-109 )}$$

De même, la pression partielle d'hydrogène dans la zone active à l'anode s'écrit :

$$P^*_{H_2} = P_a\left(1 - x_{H_2Ov,a} - x^{z.a.}_{N_2}\right) \qquad \text{( V-110 )}$$

avec cette fois :

$$x_{N_2}^{z.a.} = x_{N_2,a} \exp\left( \frac{RT_{cell.} n_{cell.} n_{tr.} Ie_{dif.}}{2h_{an.} l_{an.} P_a \varepsilon^{1.5} D_{N_2,H_2} F} \right) \qquad \text{( V-111 )}$$

On a supposé ici que les couches de diffusion à l'anode et à la cathode ont la même épaisseur $e_{dif.}$ et la même porosité $\varepsilon$.

Le film au travers duquel diffuse l'oxygène est nécessairement très fin et l'on peut supposer que la concentration en réactif sera la même à l'interface platine / eau (ou polymère) qu'à la surface eau (ou polymère) – gaz. Le polymère considéré est le matériau constituant la membrane. Celui-ci étant très hydrophile, il semble raisonnable en l'absence de données exploitables de supposer que la concentration en réactif sera la même dans le polymère que dans de l'eau. Celle-ci peut être exprimée par la loi de Henry :

$$c^* = \frac{P^*}{a^H \exp\left( \frac{b^H}{T} \right)} \qquad \text{( V-112 )}$$

$a^H$ et $b^H$ étant des constantes fonction de l'espèce considérée (voir annexe 4).

Remarque : au vu de la forme de cette loi, la relation (V-95) donnant la surtension en fonction des concentrations $c^*$ pourrait être modifiée facilement pour utiliser $P^*$. Cette modification simplifierait le calcul effectué dans le modèle et au cours du calage. De plus, elle permettrait d'intégrer lors de calage l'expression de la tension réversible (fonction de $P^*$) à la loi empirique.

### d ) Surtension ohmique

Les pertes de potentiel dues à la résistance ohmique des matériaux conducteurs de courant deviennent visibles dès les faibles densités de courant. Seule la résistance de la membrane échangeuse de protons est prise en compte dans ce modèle. Les pertes dans les conducteurs électroniques (plaques bipolaires et électrodes) ainsi que les pertes dans l'électrolyte au sein de la zone active sont négligées.

D'après [81], la résistance de membrane est calculée sur la base du contenu en eau de la membrane côté anode. On suppose que le gradient est faible et que cette approximation ne conduit qu'à surestimer légèrement la résistance, l'eau étant produite à la cathode. La conductivité $\sigma$ de la membrane s'écrit :

$$\sigma = C(33.75\lambda - 21.41)\exp\left( -\frac{1268}{T} \right) \qquad \text{( V-113 )}$$

avec :

$$\lambda = \frac{EW}{\rho} C_{H_2O} \qquad \text{( V-114 )}$$

$\rho$ étant ici la masse volumique du matériau, $C_{H_2O}$ la concentration en eau et $EW$ (pour *Equivalent Weight*) étant la « masse équivalente » correspondant à la masse de polymère contenant une mole de porteurs de charge. $\lambda$ est donc le nombre molécules d'eau par proton présent dans la membrane.

Le coefficient $C$ est une constante dépendant de la membrane utilisée : $C$ = 1 pour le Nafion 117, $C$ = ½ pour le Nafion 112. Le calcul de $\lambda$ à l'anode est détaillé dans le chapitre suivant traitant le transport de l'eau dans ce modèle de membrane simplifié.

Cette équation ne semble pas valable pour les faibles charges en eau. En effet, au-dessous d'une valeur seuil, la résistance de la membrane cesse d'évoluer linéairement en fonction de $\lambda$ et croît rapidement. Ceci indique qu'il ne sera pas possible de simuler un assèchement à l'aide de la relation (V-113).

Ainsi, la surtension ohmique s'écrit :

$$\eta_{ohmique} = \frac{ie_{mb}}{\sigma} \qquad \text{( V-115 )}$$

$e_{mb}$ étant l'épaisseur de la membrane.

## V - 4.3 Transferts de matière dans la membrane

### *V - 4.3.1 Transport de l'eau*

Le flux d'eau est le résultat de la compétition entre la diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration et l'électro-osmose, dépendante de la densité de courant. Ceci suppose que la membrane est assimilée à une membrane dense. L'accumulation d'eau étant négligée par hypothèse, le bilan de matière pour un élément de volume d'épaisseur *dy* s'écrit :

$$N_{H_2O} = -D_{H_2O,mb}\frac{dC_{H_2O}}{dy} - k_{eo}i \qquad \text{( V-116 )}$$

où $D_{H2O,mb}$ est le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane et $k_{eo}$ le coefficient d'électro-osmose, correspondant au nombre de molécules d'eau emportées par proton. Ce dernier varie avec le contenu en eau local de la membrane. Les valeurs prises par ce coefficient $k_{eo}$ ont été estimées expérimentalement par différents auteurs. L'ordre de grandeur est l'unité, le coefficient étant en outre proportionnel à $\lambda$.

Le coefficient de diffusion varie lui aussi en fonction de la charge en eau. D'autre part, il est également dépendant de la température :

$$D_{H_2O,mb} = \left(6.707\cdot 10^{-8}\lambda + 6.387\cdot 10^{-7}\right)\exp\left(-\frac{2416}{T}\right) \qquad \text{( V-117 )}$$

Les contenus en eau aux limites de la membrane (côtés anode et cathode) sont supposés en équilibre avec le fluide au contact du polymère. Celui-ci est constitué par hypothèse d'une fraction constante d'eau liquide $s_{i0}$, et d'un mélange de gaz contenant de la vapeur d'eau. La fraction de vapeur est prise égale à celle dans le distributeur au contact de l'électrode. Pour tenir compte du fait que la production d'eau à la cathode conduit à une plus grande fraction de l'interface occupée par de l'eau liquide, cette fraction $s_{ic}$ dépend de la densité de courant :

$$s_{ic} = s_{i0} + \left(1 - s_{i0}\right)\left(1 - \exp\left(-\frac{i}{i_m}\right)\right) \qquad \text{( V-118 )}$$

La loi d'équilibre de l'eau à l'interface membrane-fluide est fonction de la phase de l'eau au contact. Dans le cas de la vapeur, la quantité d'eau adsorbée dépend du rapport $P_{H2O} / P_{sat}$ suivant l'isotherme d'adsorption. Pour une pression partielle proche de la pression de saturation, la valeur de $\lambda$ est environ 14. Lorsque le fluide est de l'eau liquide, la charge en eau du polymère passe à environ 22. C'est ce que l'on appelle le « paradoxe de Schroeder », dont l'origine ne semble pas encore clairement identifiée.

La surface de contact avec le fluide se partage entre une zone où la charge en eau est égale à 22, et une autre où elle dépend de $P_{H2O}$ / $P_{sat}$. C'est donc la moyenne des deux qui sera prise en compte. Le contenu en eau de la membrane à l'équilibre à l'anode et à la cathode s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \lambda_a &= 22 s_{i0} + 14(1 - s_{i0}) \frac{P_{H_2Ov}}{P_{sat}} \\ \lambda_c &= 22 s_{ic} + 14(1 - s_{ic}) \frac{P_{H_2Ov}}{P_{sat}} \end{aligned} \qquad \text{( V-119 )}$$

Le flux d'eau au travers de la membrane s'écrit :

$$N_{H_2O,c\to a} = \frac{D_{H_2O,mb}\rho_{mb}}{EW} \frac{\lambda_c - \lambda_a}{e_{mb}} - k_{eo} i \qquad \text{( V-120 )}$$

### *V - 4.3.2 Perméation d'azote*

L'azote est présent côté cathode en proportion importante, puisqu'il est apporté par l'air injecté en entrée. Il aura donc tendance à passer vers l'anode, où l'hydrogène est injecté pur. La perméation au travers de la membrane a lieu sous l'effet de la différence de pression partielle entre les deux compartiments. Dans l'hypothèse d'un régime pseudo-stationnaire, le flux d'azote s'écrit :

$$N_{N_2,c\to a} = \frac{P_e}{e_{mb}} \left( P_{N_2,c} - P_{N_2,a} \right) \qquad \text{( V-121 )}$$

où $P_e$ est le coefficient de perméation. Celui-ci varie légèrement avec le contenu en eau de la membrane, ainsi qu'avec la température, de même que l'épaisseur de la membrane. Ces fluctuations ne sont pas prises en compte ici, puisque c'est un ordre de grandeur du flux de perméation qui est recherché, plutôt que le flux exact.

## V - 4.4 Couplage électrique entre tronçons

Les tronçons sont connectés en parallèle électriquement. Cela signifie qu'ils doivent avoir une tension aux bornes unique, et que l'intensité traversant la pile est répartie sur l'ensemble des tronçons :

$$U^k = U \text{ et } \sum_k I^k = I \qquad \text{( V-122 )}$$

L'intégration de ces relations algébriques directement dans le modèle introduit une boucle algébrique qui peut poser problème lors de la simulation : à chaque pas de temps, le solveur doit résoudre le système d'équation découlant des relations (V-122) et de la relation en $U^k$ et $I^k$ pour chaque tronçon $k$. Afin de rompre cette boucle algébrique, des inductances pures ont été mises en place entre les tronçons.

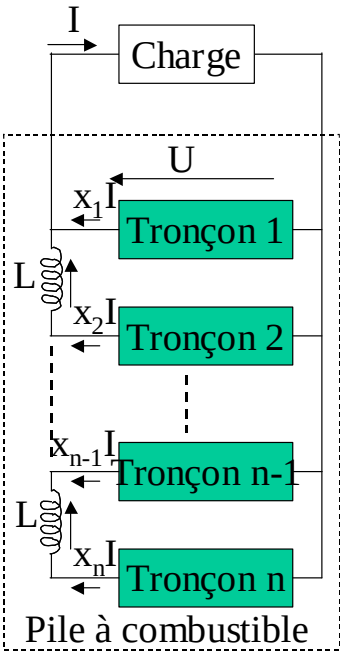



**Figure V-20 : Couplage électrique entre les tronçons**

Une pile modélisée en *n* tronçons est alors alimentée par *n* circuits électriques (Figure V-20). Le passage de courant dans les inductances permet une répartition du courant en fonction des performances de chaque tronçon. En régime permanent ces inductances se comportent comme de simples connexions et les relations (V-122) sont alors vérifiées. Un écart entre les tensions des tronçons apparaît en régime transitoire, mais il est rendu négligeable en prenant une valeur de *L* suffisamment faible pour les inductances.

Ceci permet de conserver la causalité imposée au cœur de pile, tout en évitant les problèmes numériques liés à la présence de boucles algébriques.

# Chapitre VI - Validation expérimentale du modèle de pile

Table des Matières


VI - 1 MOYENS D'ESSAI ..... 120

*VI - 1.1 La pile testée ..... 120*

*VI - 1.2 Le banc d'essai PACMOD ..... 120*

VI - 1.2.1 Gestion et conditionnement des fluides ..... 121

VI - 1.2.2 Mesures et acquisition ..... 121

VI - 2 REPONSE HYDRAULIQUE ..... 122

*VI - 2.1 Système étudié ..... 123*

VI - 2.1.1 Limites du système ..... 123

VI - 2.1.2 Description des éléments du système ..... 124

*VI - 2.2 Mesure des pertes de pression à l'anode ..... 126*

VI - 2.2.1 Le capillaire d'entrée ..... 126

VI - 2.2.2 Le poreux ..... 127

*VI - 2.3 Mesures de pertes de pression à la cathode ..... 127*

VI - 2.3.1 La zone AB ..... 128

VI - 2.3.2 La zone A'B ..... 129

VI - 2.3.3 La zone BC ..... 130

VI - 3 REPONSE THERMIQUE ..... 139

*VI - 3.1 Interprétation qualitative des résultats d'essais ..... 139*

VI - 3.1.1 Observations générales et commentaires ..... 139

VI - 3.1.2 L'interprétation qualitative des courbes de température ..... 140

*VI - 3.2 Réalisation d'un modèle dédié à l'interprétation des essais thermique ..... 140*

VI - 3.2.1 Principe et hypothèses de base ..... 148

VI - 3.2.2 Exploitation de ce modèle ..... 150

*VI - 3.3 Validation du modèle de pile VPSTACK pour la thermique ..... 155*

VI - 4 CALAGE DU MODELE ELECTRIQUE ..... 157

*VI - 4.1 Identification des paramètres de la loi semi-empirique ..... 157*

VI - 4.1.1 Etablissement du plan d'expériences ..... 157

VI - 4.1.2 Interprétation des résultats du plan ..... 158

VI - 4.1.3 Calage des paramètres sur un plus grand nombre d'expériences ..... 162

*VI - 4.2 Validation du modèle VPSTACK pour l'électrique ..... 163*

VI - 5 TRANSFERTS DE MATIERE ..... 164

*VI - 5.1 Transfert de l'eau liquide ..... 164*

VI - 5.1.1 Résultats expérimentaux ..... 164

VI - 5.1.2 Validation du modèle VPSTACK ..... 165

*VI - 5.2 Calage du coefficient de perméation d'azote ..... 165*

*VI - 5.3 Retour sur les transferts de matière à l'anode et évaluation de leur effet sur la réponse électrique ..... 168*

VI - 5.3.1 Construction du modèle ..... 168

VI - 5.3.2 Simulation plus précise de la stratification d'azote ..... 169

VI - 5.3.3 Simulation de l'assèchement en entrée de pile ..... 170

Le modèle de pile présenté au cours du chapitre précédent n'est utilisable qu'une fois validé par rapport à des résultats expérimentaux. Une pile De Nora d'une puissance électrique nominale de 5 kW a été l'objet d'une campagne d'essais représentant un total d'environ 250 heures de fonctionnement discontinu. Le banc de test utilisé a été conçu et réalisé par le CEA-Grenoble, et a pour objectif principal une utilisation des résultats pour la modélisation. L'instrumentation est donc conséquente, avec le contrôle et la mesure d'un grand nombre de paramètres en entrée et sortie de pile ainsi que sur la pile elle-même.

L'objectif des essais est le calage des modèles élémentaires (hydraulique, thermique…), et la validation du modèle de pile complet. Les grandeurs liées à chacun des phénomènes modélisés ne sont pas mesurables directement et supposent souvent la réalisation de nombreux essais pour parvenir à déterminer leur valeur (ex. : perméabilité et passabilité du poreux à la cathode). De plus, les phénomènes sont généralement couplés. La réalisation d'essais permettant d'étudier séparément les différents mécanismes est alors préférable à une étude globale qui multiplierait le nombre d'expériences. C'est le cas pour la réponse hydraulique, qui peut être étudiée sans passage de courant, et sans transfert de chaleur notable. En revanche, les autres aspects seront traités en tenant compte des interactions entre effets thermiques, électriques et transferts de matière autres que l'écoulement diphasique.

## *VI - 1 Moyens d'essai*

### VI - 1.1 La pile testée

La pile De Nora testée est un prototype datant de juillet 1999. Elle comporte 16 cellules connectées en série électriquement et parallèle du point de vue hydraulique. Chacune de ces cellules est elle-même constituée de deux cellules qui sont cette fois en parallèle électriquement. Les deux jeux de 16 demi-cellules disposent de collecteurs indépendants d'entrée et de sortie des fluides (cf. Figure VI-3 et Figure VI-4).

Les dimensions relevées directement sur l'empilement sont fournies dans le tableau suivant.

**Tableau VI-1 : Caractéristiques géométriques de l'empilement De Nora.**

| Eléments : | Largeur(mm) ou diamètre | Hauteur(mm) ou longueur | Epaisseur(mm) |
|---|---|---|---|
| Empilement | 154 | | |
| Plaques d'extrémité (2) | 425 | 585 | 29 |
| Plaque bipolaire | 425 | 585 | 2 |
| Cellule (entre plaques) | 425 | 585 | 3.85 |
| Goujons (20) | 12 | 230 | |
| Entrée air | 31.5 | | |
| Entrée H2 | 31.5 | | |
| Entrée eau | 18 | | |
| Sortie Air | 31.5 | | |
| Sortie H2 | 31.5 | | |

### VI - 1.2 Le banc d'essai PACMOD

Le banc d'essai PACMODXKW est destiné à la caractérisation des réponses électrique, thermique et hydraulique de pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

Il est constitué d'une partie de gestion et conditionnement des fluides entrant et sortant de la pile, et d'une partie de gestion et dissipation de l'énergie électrique fournie par la pile. Il dispose également d'un contrôle commande et acquisition qui gère les consignes, les régulations, conditionne et archive les mesures physiques placées sur le banc et sur la pile.

Il peut recevoir des piles de tension électrique globale comprise entre 8 et 50 V et de puissance électrique inférieure à 10 kW.

La présentation faite ici est limitée aux caractéristiques présentant un intérêt pour le dépouillement et l'analyse des résultats des essais effectués.

### *VI - 1.2.1 Gestion et conditionnement des fluides*

D'une manière générale, les régulations sur les circuits hydrauliques concernent le débit en amont et la pression en aval de la pile. Les circuits de fluides et leurs principaux composants sont décrits ci-dessous, et un schéma d'ensemble détaillé est présenté en annexe 6.

En entrée de pile, se présentent :

→ l'alimentation en hydrogène. Elle est équipée d'une vanne de débit régulée par le débitmètre massique (RDMH),

→ l'alimentation en air. Elle est équipée d'une régulation en débit massique (RDMA) et d'un conditionnement en température (Réchauffeur) régulée par la mesure TA1. Ce dernier n'a pas été mis en service dans le temps de la thèse,

→ l'alimentation en eau. Elle est équipée d'une pompe volumétrique de débit régulée par le débitmètre (DR), d'un conditionnement en température régulé par la prise de température (TR2). En amont de celle-ci est disposé un contrôle de résistivité (Sr) qui mesure en permanence la conductivité de l'eau injectée dans la pile. Si celle ci dépasse 20µS, l'essai est arrêté et l'eau envoyée sur une boucle parallèle équipée de résines de déionisation.

La sortie de pile est constituée des circuits suivants :

→ le circuit d'évacuation du mélange air-eau issu du circuit cathode de la pile. Celui-ci est équipé d'un séparateur gaz /eau liquide et d'un condenseur asservi en température. Ce séparateur et ce condenseur permettent une récupération de l'eau injectée en tête de pile et de l'eau produite par la réaction électrochimique. L'eau est récupérée et transférée au circuit d'entrée d'eau. Le surplus d'eau dû à la production électrochimique est accumulé dans le réservoir BEA. La sortie de gaz est équipée d'une vanne de régulation de pression pilotée par le capteur de pression PA2.

→ le circuit d'évacuation du mélange hydrogène, azote, eau issu du circuit anode de la pile. Un système de vannes disposées en sortie de pile permet un fonctionnement de celle-ci en mode « sortie fermée ». Dans ce cas, la vanne de sortie, normalement fermée, est actionnée en ouverture à une fréquence et pendant un temps d'ouverture pilotables. Un condenseur suivi d'un réservoir séparateur sert à la récupération de l'eau liquide et vapeur. Cette dernière partie est équipée d'une vanne de régulation de pression, pilotée par PH2 qui est utilisée hors mode « sortie fermée ».

L'ensemble des consignes des régulations est piloté par calculateur.

### *VI - 1.2.2 Mesures et acquisition*

Le banc permet la mesure de nombreux paramètres, parmi lesquels on peut distinguer les mesures acquises servant à la conduite du banc (sur fond gris), les autres mesures acquises (sur fond blanc)

et les mesures réalisées de façon discrète (sur fond hachuré). Les acronymes utilisés correspondent à ceux du fichier d'acquisition (Figure VI-1).

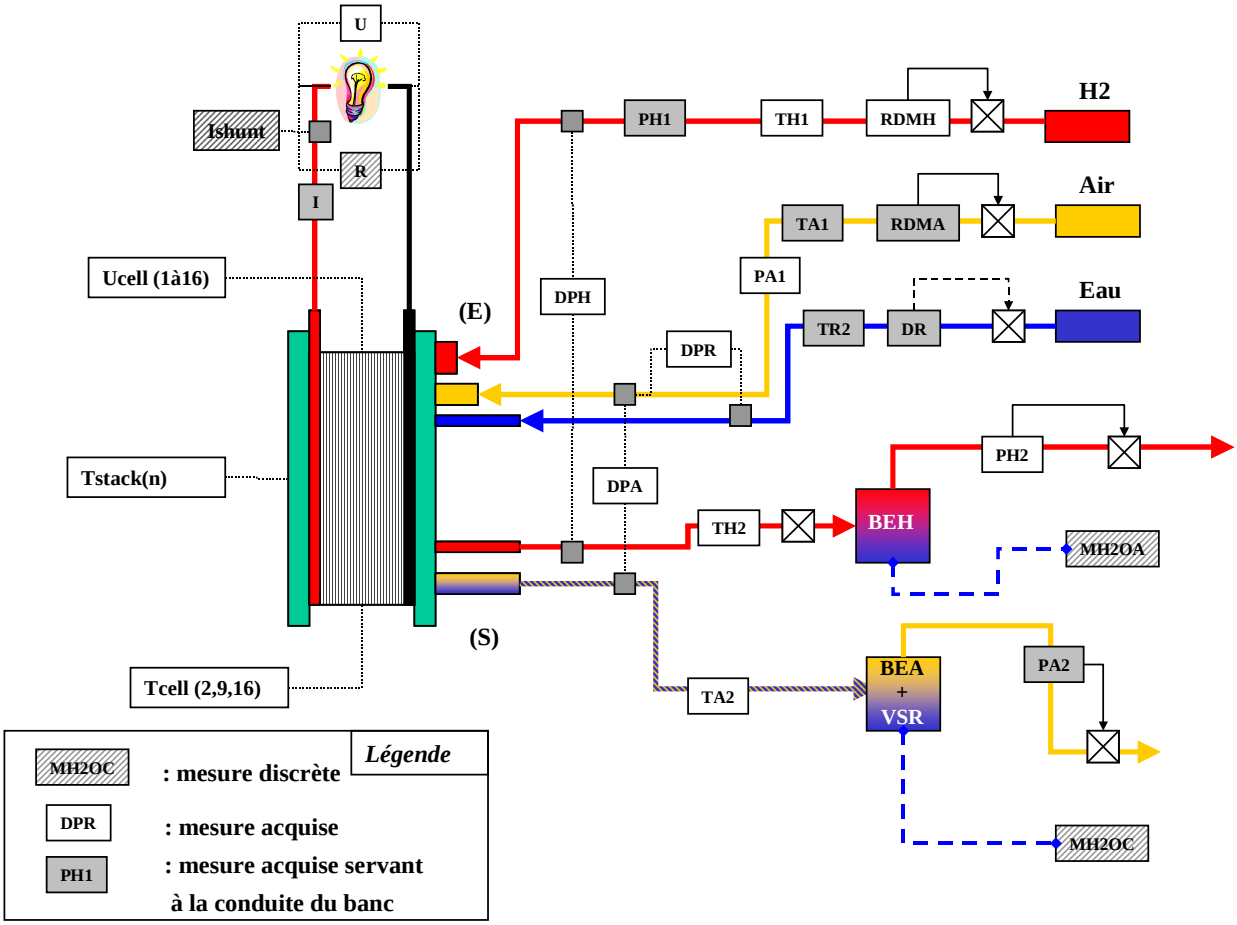



**Figure VI-1 : Schéma de l'instrumentation du banc**

Le descriptif de la chaîne d'acquisition ainsi que l'erreur de chaque capteur sont fournis en annexe 6.

Les mesures réalisées de façon discrète sont :

→ Les quantités d'eau sortant de la pile côté anode et cathode. Elles sont obtenues par une mesure de niveau dans les réservoirs BEA, BEH et VSR (voir aussi Annexe 6). Ces niveaux d'eau sont visibles grâce à des tubes transparents externes aux pots. La quantité d'eau sortant à la cathode est obtenue par soustraction des niveaux d'eau de BEA et VSR. L'erreur de lecture est de l'ordre de 2 mm, correspondant à 0.02 litres.

→ La lecture de l'intensité au shunt est une simple vérification de l'information recueillie par l'acquisition. Elle n'est pas exploitée pour la modélisation.

→ La mesure de résistance interne de la pile. Ce point est détaillé dans la partie consacrée à la réponse électrique de la pile.

## *VI - 2 Réponse hydraulique*

La réponse hydraulique d'une pile à combustible est caractérisée par :

→ La loi d'évolution de la perte de pression aux bornes de la pile en fonction des débits gazeux et liquides la traversant et du courant débité. Ce résultat est accessible extérieurement à la pile.

→ La loi de saturation (ou taux volumique de présence) de l'eau liquide dans la pile en fonction des ces mêmes paramètres. Celle-ci est difficilement accessible, car elle nécessite des mesures internes à la pile impossibles à mettre en place ici.

Les paramètres à déterminer sont les perméabilité et passabilité du milieu poreux. L'objectif est également de vérifier que le modèle n'est pas incohérent.

## VI - 2.1 Système étudié

### *VI - 2.1.1 Limites du système*

Le système pris en compte est schématisé sur la Figure VI-2. Il est constitué de la pile et des raccordements hydrauliques. Ses limites sont fixées par l'emplacement des capteurs de pression. Ces derniers sont situés en amont des entrées et en aval des sorties de pile, à l'extrémité de tubes verticaux orientés vers le haut pour éviter l'accumulation d'eau.

Les données expérimentales accessibles sont :

→ Des mesures de différences de pression entre :
  → L'entrée air et la sortie cathode, identifiée par *DPA*,
  → L'entrée air et l'entrée eau, identifiée par *DPR*,
  → L'entrée et la sortie anode, identifiée par *DPH*.

→ Des mesures de température en entrée de pile des fluides air (*TA1*), hydrogène (*TH1*) et eau (*TR2*).

→ Les pressions de sortie à la cathode et à l'anode, respectivement *PA2* et *PH2*.

→ Les débits massiques d'entrée des fluides air (*RDMA*), hydrogène (*RDMH*) et eau (*DR*).

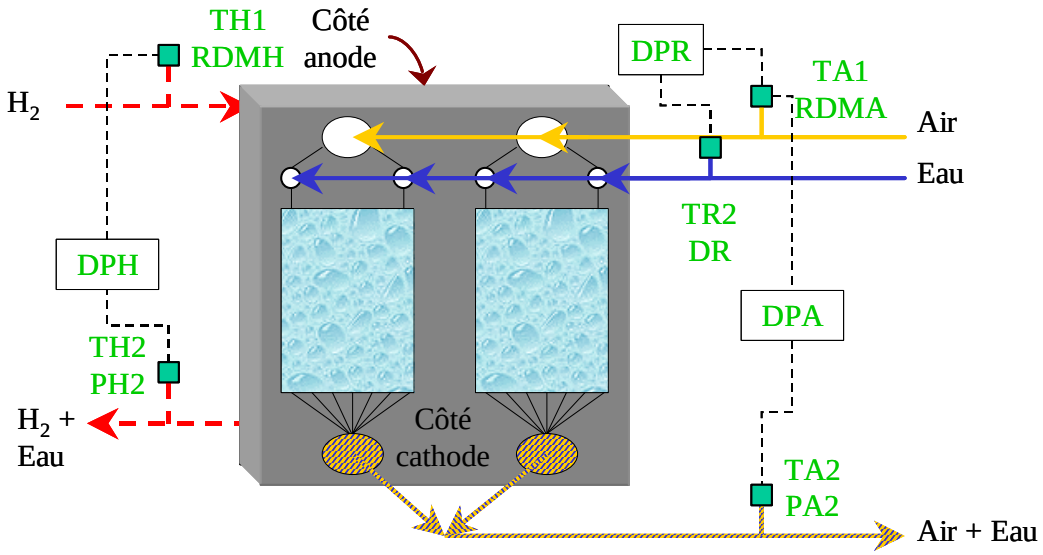



**Figure VI-2 : Schéma du système étudié. L'anode est similaire à la cathode, sans les entrées d'eau.**

Remarque : La fiabilité des mesures de pression nécessite une attention toute particulière. En effet, les tubes de prise de pression où aucun fluide ne s'écoule peuvent être en partie occupés par de l'eau. La présence de ces bouchons d'eau introduit une erreur de mesure qui peut atteindre une

vingtaine de mbar. Les pertes de pression maximales mesurées étant de l'ordre d'une centaine de mbar, cette erreur n'est pas tolérable. Un dispositif de purge à l'azote de ces prises de pressions a donc été mis en place.

### *VI - 2.1.2 Description des éléments du système*

#### a ) Côté anode

L'arrivée d'hydrogène se fait par un tube de 14 mm de diamètre intérieur. Ce flux est divisé en deux juste avant d'entrer dans les collecteurs d'entrée de la pile, dont le diamètre est du même ordre que celui du tube précédent. L'hydrogène est distribué à chaque cellule par l'intermédiaire de 2 tubes de section carrée d'environ 1 mm². Ces deux tubes débouchent sur le poreux qui permet d'amener le gaz au contact de l'électrode. Au cours des purges (1% du temps à une fréquence donnée), l'écoulement se poursuit vers la sortie : un collecteur de sortie recueille le fluide sortant de chaque cellule et l'évacue par un tube identique à celui d'entrée (Figure VI-3).

Les prises de pression sont situées environ 20 cm en amont et en aval de la pile (à la même hauteur que les orifices d'entrée et de sortie). Le débit massique est mesuré en amont.

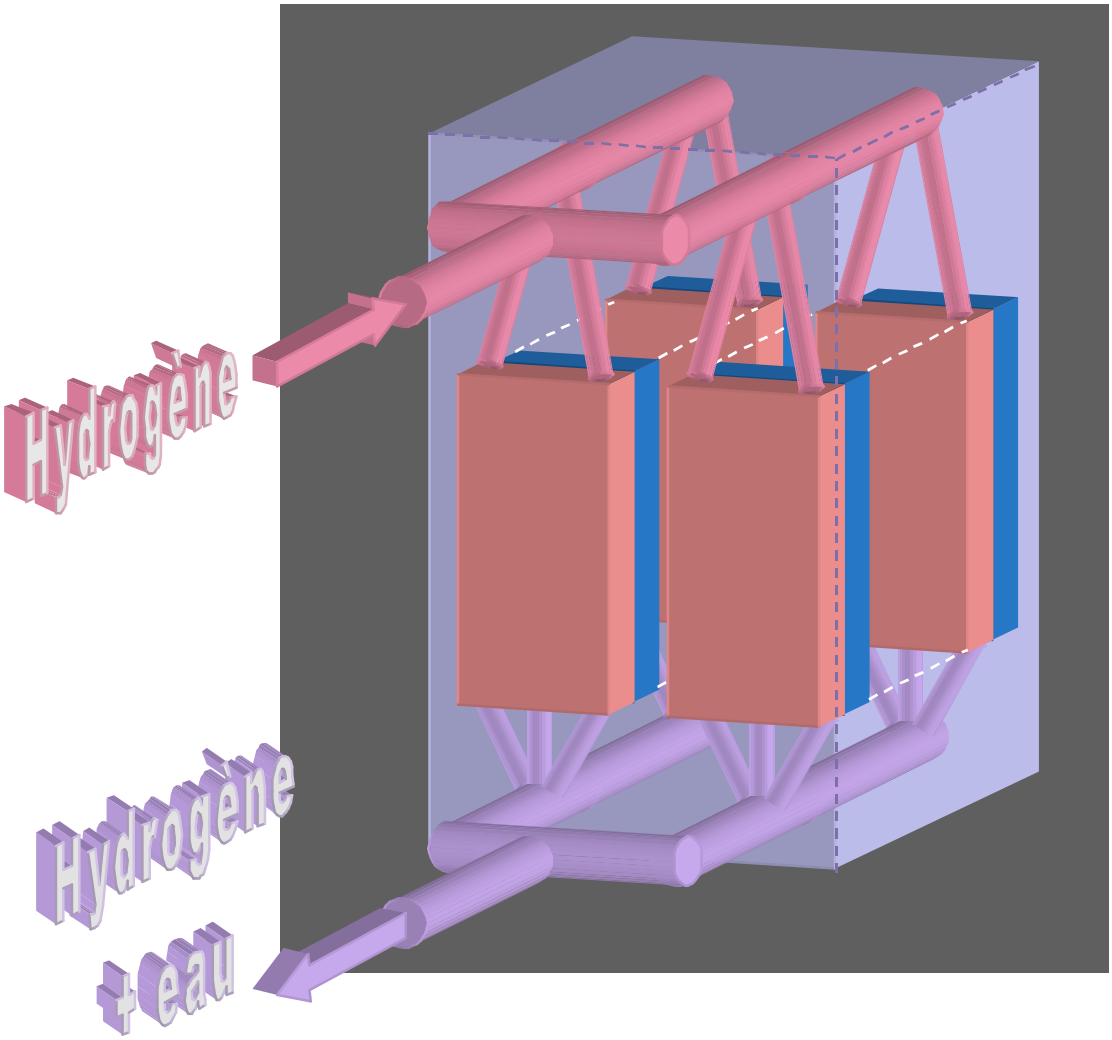



**Figure VI-3 :Ecoulement des fluides côté anode.**

b ) Côté cathode

L'arrivée d'air se fait de la même manière que celle d'hydrogène. La conduite de départ se divise en deux, avant la connexion aux deux collecteurs de distribution. Seize cathodes sont alimentées par chaque clarinette, d'abord par deux tubes de 1 mm² de section. L'arrivée d'eau est identique à celle des gaz. Le flux est divisé en deux vers deux clarinettes, qui répartissent le liquide vers les tubes d'alimentation en air des cathodes par des conduites de section d'environ 1 mm². Le mélange se fait juste avant l'entrée dans les cathodes (quelques centimètres), et le fluide diphasique est entraîné dans une conduite de 3.5 mm² de section. En sortie de cathode, le fluide est collecté dans deux collecteurs de sortie, qui l'évacuent vers l'extérieur (Figure VI-4)

Les prises de pression sont situées comme à l'anode environ 20 cm en amont et en aval de la pile. Le débit massique d'air est mesuré plus en amont. Le débit d'eau est mesuré 2 mètres avant l'entrée de pile.

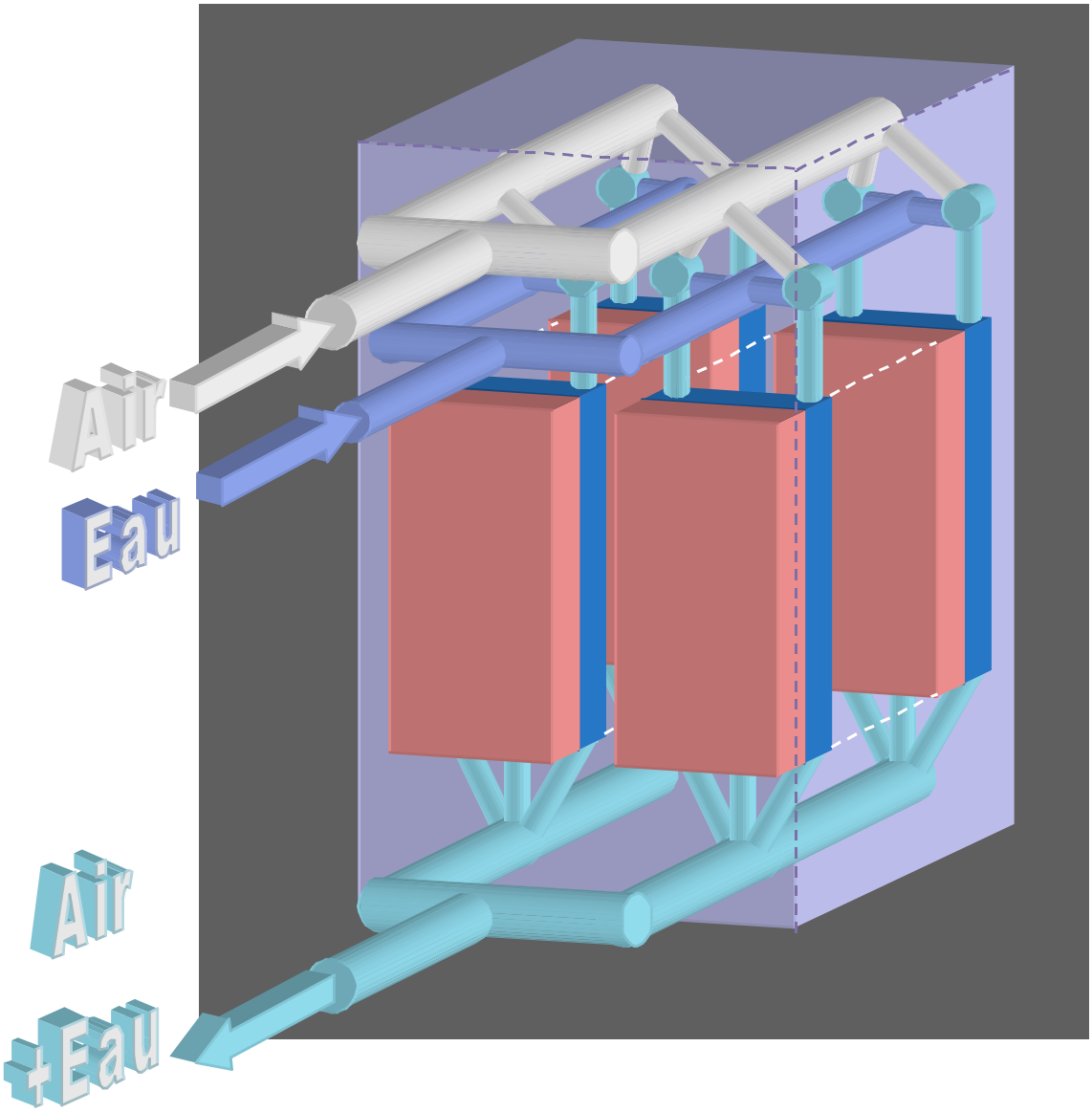



**Figure VI-4 : Ecoulement des fluides côté cathode.**

## VI - 2.2 Mesure des pertes de pression à l'anode

Sur ce circuit, seuls des essais en gaz sec ont été effectués. La gamme de débit choisie correspond à un fonctionnement de la pile de 0 à 750 A, 500 A étant l'intensité nominale de fonctionnement. Les résultats de mesure sont présentés sur la Figure VI-5.

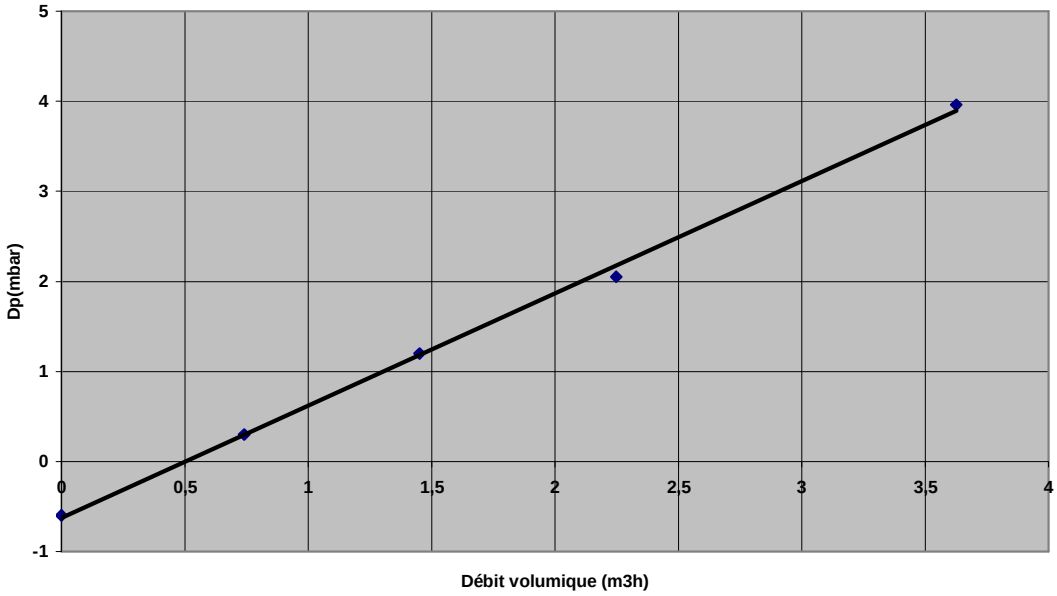



**Figure VI-5 :Pertes de pression du circuit anode.**

Ces mesures ont été réalisées à une pression de 1.5 bars et 23°C.

Les pertes de pressions sont localisées a priori à deux endroits dans le circuit cathode :

→ Dans le capillaire d'entrée de poreux (cf. Figure VI-3),

→ Dans le poreux lui-même.

Les cellules élémentaires sont supposées toutes identiques et alimentées de la même manière.

### *VI - 2.2.1 Le capillaire d'entrée*

Ce tube a une section carrée de 1 mm × 1 mm*. Sa longueur est estimée à 5 cm. Dans les conditions de l'essai, les données caractéristiques de l'écoulement sont la vitesse du gaz pour un débit d'1 $m^3$/h et le nombre de Reynolds :

$$v = \frac{q}{N_{tube} A_{tube}} = 4.34 \text{ m/s} \qquad \text{( VI-1 )}$$

$$Re = \frac{\rho v d_e}{\mu} = 59.47 \qquad \text{( VI-2 )}$$

où $d_e$ est le diamètre hydraulique de la conduite et $A_{tube}$ sa section.

La perte de pression dans une canalisation peut être exprimée de la manière suivante [124] :

$$\frac{\Delta P}{L} = 2 f \rho v^2 \frac{1}{d_e} \qquad \text{( VI-3 )}$$

* Ces informations ont été données à titre indicatif par le constructeur.

$f$ est le coefficient de friction, et s'exprime en fonction du nombre de Reynolds :

$$\begin{cases} f = \dfrac{16}{\mathrm{Re}} & \text{en régime laminaire} \\ f = \dfrac{0.0791}{\mathrm{Re}^{\frac{1}{4}}} & \text{en régime turbulent} \end{cases} \qquad \text{( VI-4 )}$$

L'écoulement est ici laminaire. Le fluide étant considéré comme incompressible la perte de pression vaut :

$$\Delta P = 2 \cdot \frac{16}{Re} \rho v^2 \frac{L}{d_e} = 61.8 \text{ Pa} \qquad \text{( VI-5 )}$$

Cette perte de pression n'est pas négligeable vis-à-vis de la perte totale, qui est de 125 Pa à 1m$^3$/h.

La longueur $L$ de ce tube capillaire n'est pas connue avec précision. La valeur utilisée ici est un maximum (au vu des dimensions connues de la pile). Il se peut donc que cette perte de charge soit légèrement inférieure.

### *VI - 2.2.2 Le poreux*

Selon la loi de Darcy, la perte de pression due à l'écoulement d'un fluide incompressible monophasique dans un milieu poreux s'écrit :

$$v = \frac{K}{\mu} \frac{\Delta P}{L} \qquad \text{( VI-6 )}$$

où $K$ est la perméabilité intrinsèque du milieu poreux, indépendante de la nature du fluide.

Partant des valeurs de perte de charge calculée pour le tube capillaire, il est possible d'estimer la perméabilité de la mousse :

$$1.5 \cdot 10^{-9} \leq K_{anode} \leq 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$$

<u>Remarque</u> : cette valeur est en accord avec la perméabilité obtenue côté cathode (voir plus loin). Il est donc probable que des mousses métalliques identiques aient été utilisées des deux côtés dans cette pile. A titre de comparaison, la perméabilité d'une mousse standard en Nickel pur de la société Nitech (Ø = 0.5 mm) vaut $3.3 \cdot 10^{-9}$ m².

## VI - 2.3 Mesures de pertes de pression à la cathode

L'influence des collecteurs d'entrée et de sortie n'est pas significative, leur diamètre étant à priori suffisant pour que la perte de pression soit négligeable. Les cellules sont supposées toutes identiques et alimentées de la même manière. Le circuit cathode est ainsi constitué de trois zones dans lesquelles la perte de pression est mesurable indépendamment :

→ Une zone où ne s'écoule que de l'air sec (notée AB), constituée d'un capillaire de 1 mm × 1 mm (cf. Figure VI-4).

→ Une zone constituée également d'un capillaire (notée A'B), où ne circule que de l'eau lorsque de l'eau est injectée dans la pile. Lorsque l'injection est arrêtée, cette zone est remplie d'air stagnant.

→ Une zone comprenant le poreux (notée BC), où le fluide s'écoulant peut contenir une ou deux phases. Les canalisations situées entre le point et l'entrée et poreux, ainsi qu'entre la sortie de poreux et le collecteur de sortie sont également incluses dans cette zone.

Les trois zones sont donc constituées de capillaires et du poreux.

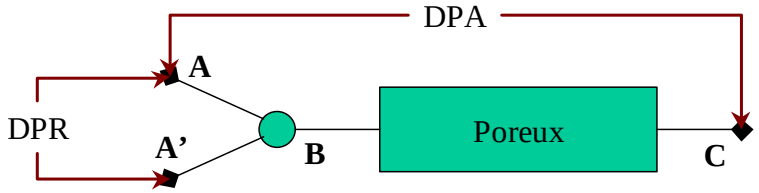



**Figure VI-6 : Schéma simplifié du circuit cathode (une seule cellule).**

### *VI - 2.3.1 La zone AB*

Des informations directes sur le comportement de l'air dans cette zone sont fournies par DPR lorsque la zone A'B est remplie d'air immobile. Cette dernière joue alors le rôle d'une simple prise de pression placée à l'intérieur de la pile. Lorsque de l'eau est injectée par la zone A'B, c'est la différence entre les deux pertes de pression suivant AB et A'B qui est observée (Figure VI-7).

Remarque : le capteur DPR est limité à -2.5 mbar dans le sens des différences de pression négatives. Ceci explique l'absence de points de mesure aux forts débits d'eau et faibles débits d'air.

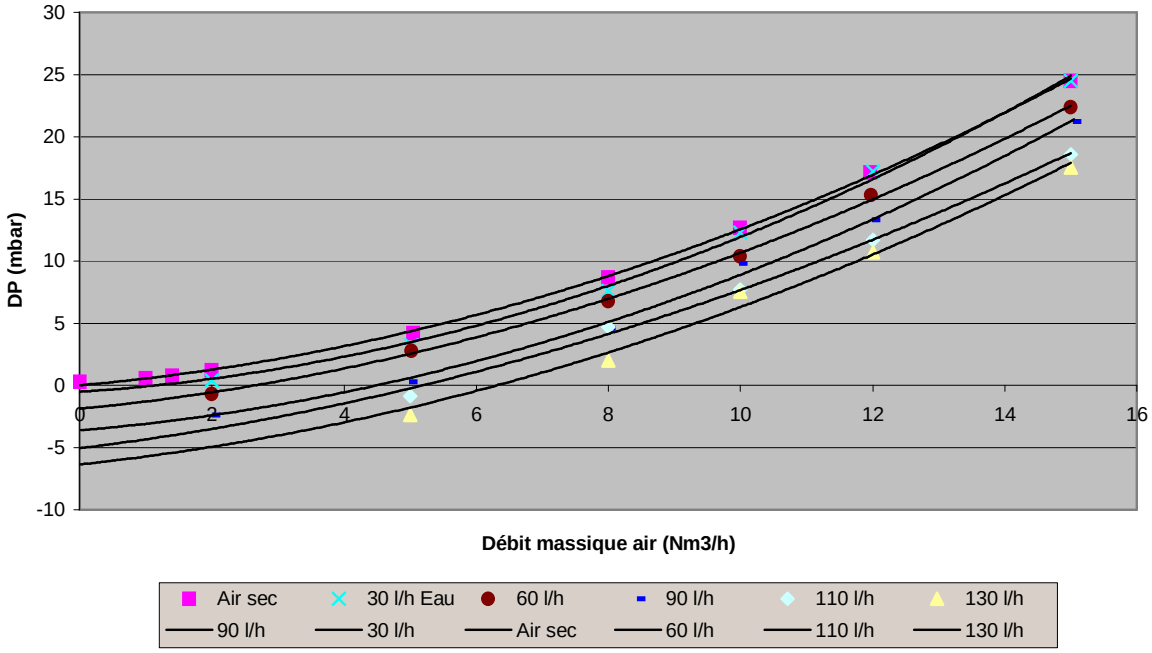



**Figure VI-7 :DPR en fonction de RDMA à 23°C et 1.5bar. Air sec et Air + eau.**

La perte de pression dans la zone AB a une composante quadratique. L'aire de la section carrée de ce tube vaut 1 mm². Le calcul du nombre de Reynolds suivant l'équation (VI-2) indique pour l'écoulement une transition vers un régime turbulent (Re > 2200) pour une débit massique de gaz correspondant à environ 3 $Nm^3/h$. Cette valeur est largement dépassée dans le domaine de débit étudié (cf. Figure VI-7).

A partir des mesures de DPR, il est possible de retrouver par le calcul la longueur *L* du tube (Figure VI-8). Elle est ainsi évaluée à 3.4 cm, ce qui est en bon accord avec ce que l'on peut supposer de la géométrie interne de la pile. De plus cette canalisation est vraisemblablement rectiligne, car la présence d'une singularité du type coude ou étranglement conduirait à une surévaluation de sa longueur, due à l'allure quadratique des pertes de pression dans les singularités. La valeur calculée ici est suffisamment faible pour que l'hypothèse d'une surévaluation soit écartée.

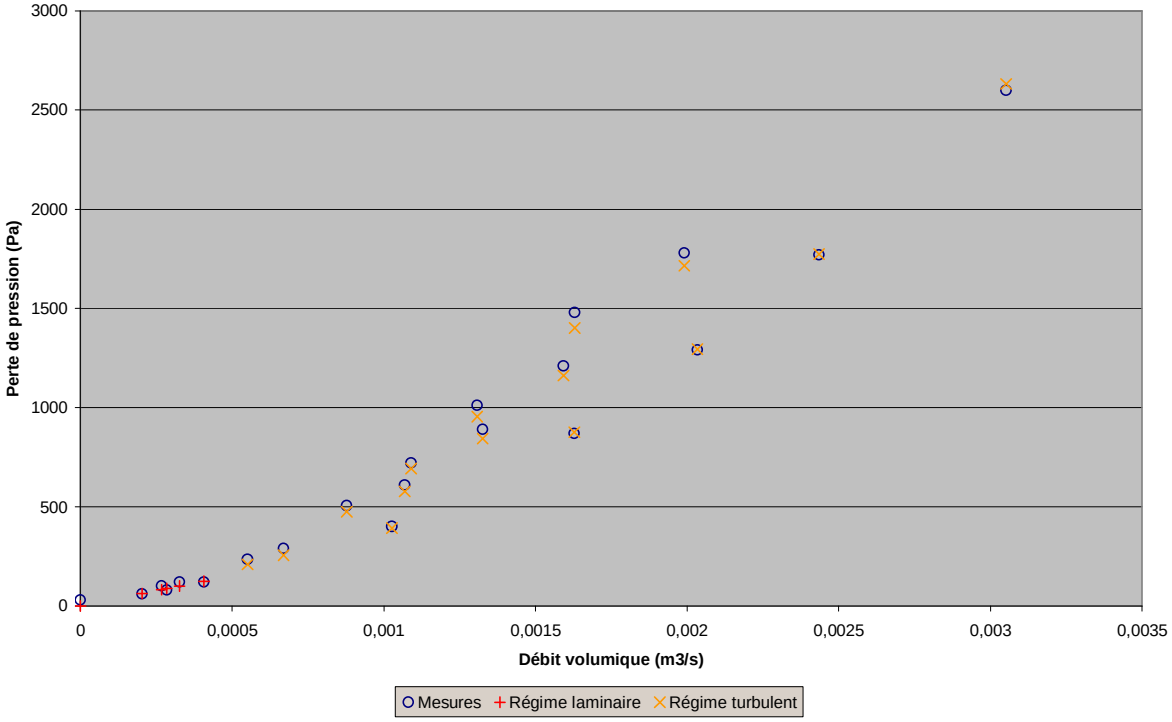



**Figure VI-8 :Comparaison perte de pression mesurée – calculée.**

### *VI - 2.3.2 La zone A'B*

Lorsque la zone AB est parcourue par un flux d'eau liquide, une perte de pression est mesurable entre la prise de pression et le point d'injection d'eau dans l'air. Il semblerait aisé à priori de mesurer directement cette perte en suivant DPR sans écoulement d'air dans la zone AB. Ceci n'est pas réalisable car une remontée non quantifiable d'eau dans la zone AB est toujours possible si aucun écoulement n'a lieu à cet endroit. La formation de colonnes d'eau introduirait une erreur importante sur la mesure, au vu des faibles valeurs de pertes de pression attendues.

La seule manière d'accéder à cette perte de pression est une mesure indirecte lorsque de l'air circule dans la zone AB.

En supposant que la perte de pression dans AB est toujours la même quelle que soit la quantité d'eau injectée en B, la perte de pression dans A'B est tirée de la relation :

$$DP_{A'B}=DPR-DP_{AB} \qquad \text{( VI-7 )}$$

En prenant les valeurs présentées sur la Figure VI-7, le nombre de Reynolds caractéristique de l'écoulement est toujours inférieur à 2200 sur le domaine de mesure. La perte de pression dans A'B présente une forme quadratique, qui ne peut s'expliquer physiquement que par la présence de singularités le long de l'écoulement (coudes dans les conduites de 1 mm² de section, par exemple).

La courbe obtenue inclut l'écart type des valeurs calculées, sous la forme de barres d'erreur (Figure VI-9).

L'intérêt de la caractérisation de cette zone est avant tout pratique. En effet la zone sur laquelle se porte l'essentiel de ce travail est BC. Il était utile de voir que $DP_{BC}$ ne peut être déduite que de DPA – $DP_{AB}$, et non pas de DPA – DPR qui aurait permis une mesure plus directe.

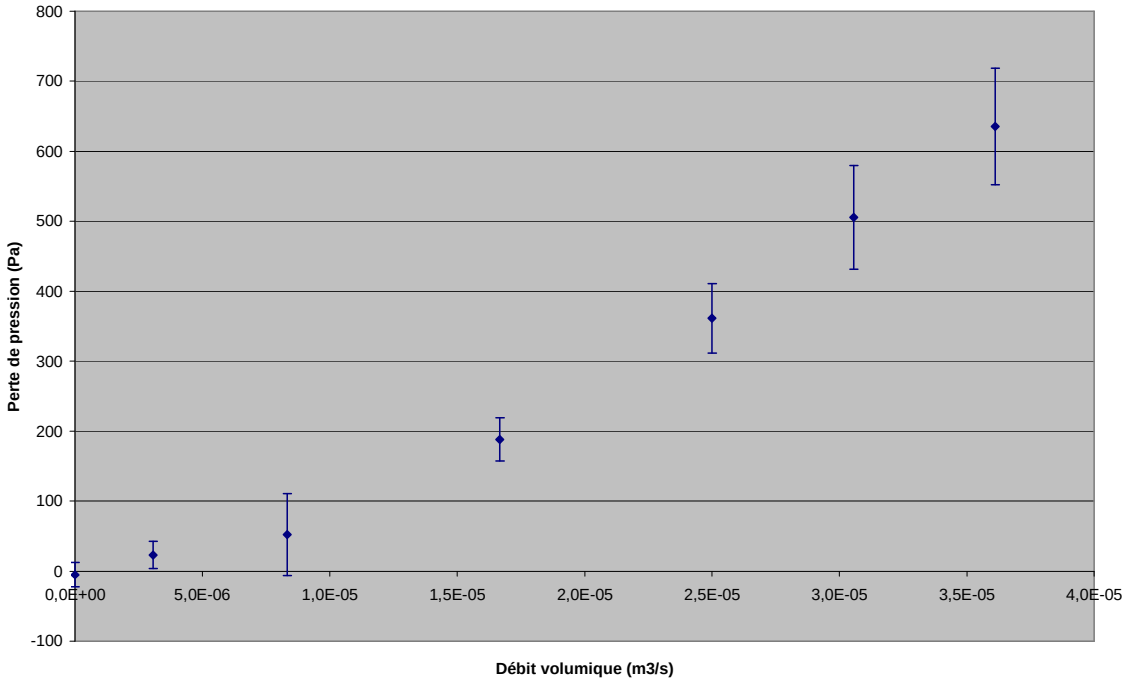



**Figure VI-9 : Pertes de pression de la zone A'B.**

### *VI - 2.3.3 La zone BC*

Cette zone est constituée de trois parties :

→ L'entrée du poreux, qui est constituée de deux tubes verticaux de section rectangulaire de 3 à 4 mm².

→ Le poreux lui-même : long de 50 cm, large de 15 cm, son épaisseur est seulement de 1.8 mm environ. Sa porosité est d'environ 95 %, et est entièrement ouverte. La taille moyenne des pores est inconnue (estimée autour de 0.5 mm de diamètre).

→ La sortie du poreux, constituée d'un ensemble de tubes évacuant gaz et liquide vers le collecteur de sortie. Cette partie serait surdimensionnée pour collecter un maximum d'eau et empêcher une stagnation d'eau au fond du poreux.

La perte de pression dans la première partie est très faible a priori : la longueur de ces tubes étant vraisemblablement de 2 à 3 cm, cette perte est de l'ordre d'1 mbar pour un débit d'air de 15 $Nm^3/h$ en simple phase, et au maximum de 2 à 3 mbar en double phase. Il en va de même en sortie de de poreux. Ces pertes seront donc négligées.

L'hypothèse faite est donc que l'élément responsable presque à lui seul de la perte de pression BC est le poreux. La caractérisation du mode d'écoulement à cet endroit est capitale pour la validation du modèle de pile. Celle-ci commence par la détermination des caractéristiques intrinsèques du poreux que sont les perméabilité $K$ et passabilité $\eta$. Celles-ci sont calculées grâce à des mesures en

écoulement monophasique. Ensuite les mesures faites en écoulement diphasique permettent l'identification des perméabilités et passabilités relatives à chaque phase.

### a ) Simple phase

#### *i ) Réponse hydraulique mesurée et calcul des grandeurs caractéristiques*

Les mesures effectuées en gaz seul permettent d'accéder aux caractéristiques intrinsèques du milieu poreux : de la même façon que côté anode, sa perméabilité peut être calculée, ainsi que sa passabilité (voir le modèle en paragraphe V - 3.4).

La loi de Darcy s'applique à des écoulements monophasiques en régime laminaire. Or, ici la forme de l'écoulement est en partie quadratique (Figure VI-10).

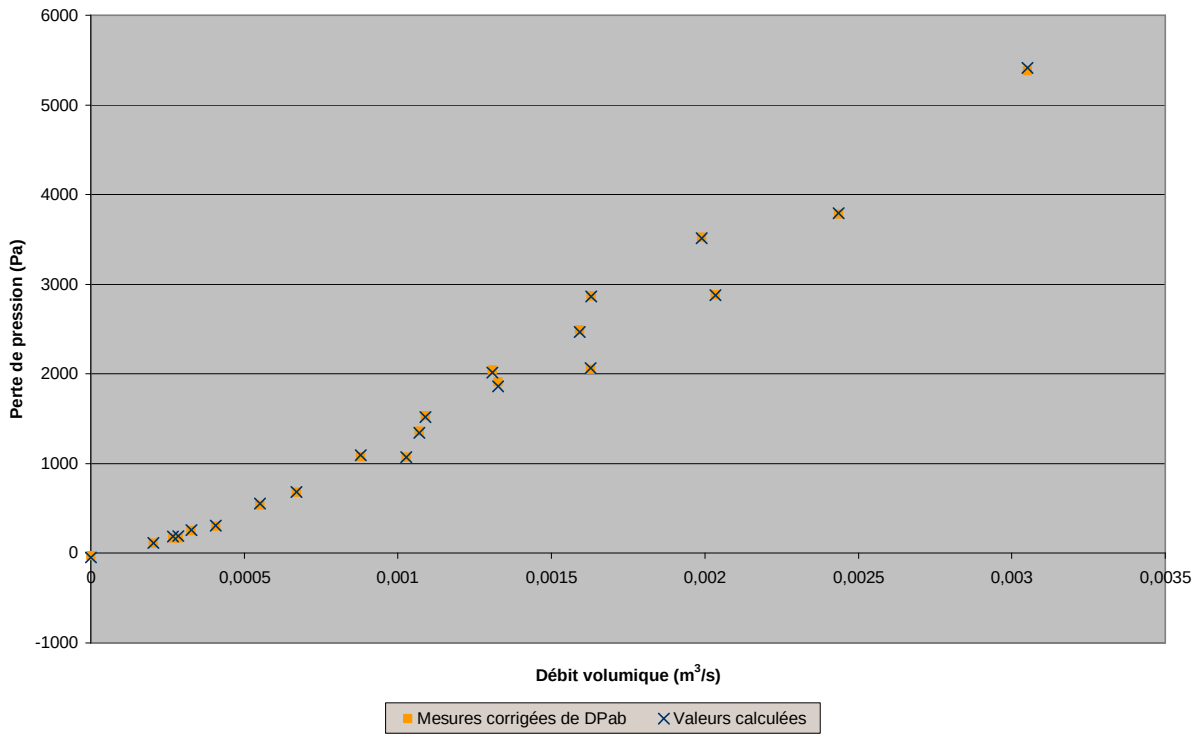



**Figure VI-10 : Mesures de pertes de pression en simple phase à différentes pressions.**

En prenant en compte la contribution des forces visqueuses et des pertes par convection, et en négligeant la contribution des forces gravitationnelles dans la loi décrivant les pertes de pression suivant l'écoulement, on peut écrire [128] :

$$\frac{\Delta P}{L}=av+b\rho v^2 \qquad \text{( VI-8 )}$$

Dans cette relation, le terme *av* représente la partie visqueuse, et il peut être exprimé par analogie avec la loi de Darcy :

$$a=\frac{\mu}{K} \qquad \text{( VI-9 )}$$

Carman précise que *b* peut varier légèrement avec *v*, mais qu'il peut malgré tout être considéré comme constant dans de nombreuses applications. Cela rejoint la notion de passabilité intrinsèque $\eta$ :

$$b = \frac{1}{\eta} \qquad \text{( VI-10 )}$$

La Figure VI-10 montre que la loi convient bien ici, avec des valeurs de ΔP calculées très proches des valeurs mesurées corrigées de $DP_{AB}$. On trouve pour *a* et *b* :

$a = 1.137 \cdot 10^4$ $\qquad$ $b = 3.430 \cdot 10^4$

Partant de ces valeurs, la perméabilité et la passabilité du milieu poreux peuvent être estimées :

$K = 1.584 \cdot 10^{-9}$ m².

$\eta = 2.916 \cdot 10^{-5}$ m².

Remarque : cette valeur de perméabilité est en accord avec celle du poreux à l'anode.

### *ii )* *Analyse du terme linéaire*

Le poreux étudié ici est une mousse dont la porosité ε dépasse 95 %. La partie accessible au fluide est assimilable à un empilement de sphères vides de diamètre moyen estimé moyen voisin de 0.5 mm (Figure V-10).

La modélisation la plus simple d'un milieu poreux consiste à le considérer comme un faisceau de tubes identiques. Kozeny et Carman ont établi une relation entre la perméabilité du milieu et la forme des pores traversés par l'écoulement :

$$K = \frac{\varepsilon d_h^2}{16 k_z} \qquad \text{( VI-11 )}$$

où $d_h$ est le diamètre hydraulique équivalent d'un pore, et $k_z$ la *constante de Kozeny* dépendant de la géométrie des pores, en particulier leur forme et leur tortuosité.

Kozeny a constaté expérimentalement que la constante $k_z$ prenait des valeurs voisines de 5, et ce pour de nombreux milieux très différents les uns des autres. Mais cette valeur ne s'applique correctement que pour des porosités inférieures à 0.8. Au-dessus de cette valeur, la constante de Kozeny augmente rapidement, et prend des valeurs qui différent fortement selon les poreux étudiés. Si l'on suppose que le diamètre hydraulique est 0.5 mm, le calcul à partir de la perméabilité expérimentale conduit à :

$k_z = 9.37$

Cette valeur n'est donc pas en désaccord avec la théorie.

Un modèle plus adapté au poreux étudié est celui employé pour les milieux de forte porosité. En effet ce milieu se rapproche plus d'un enchevêtrement de fibres que d'un faisceau de pores (cf. Figure V-10), et sa porosité est élevée. Dans ce modèle, le fluide est en mouvement par rapport aux fibres considérées comme éloignées les unes des autres. Si l'on applique la loi de Stokes à chacune d'elles, la perméabilité prend la forme suivante, $d_f$ étant le diamètre des fibres (supposées suffisamment longues que pour les effets de bord soient négligeables) :

$$K = \frac{v \mu L}{\Delta P} = \frac{d_f^2}{12(1-\varepsilon)} \qquad \text{( VI-12 )}$$

Pour comparer ce modèle à celui faisant intervenir des canaux, nous pouvons exprimer la surface spécifique *a* du poreux dans les deux cas :

$$\begin{cases} a = \dfrac{4\varepsilon}{d_h} & \text{pour les canaux} \\ a = \dfrac{4(1-\varepsilon)}{d_f} & \text{pour les fibres} \end{cases} \qquad \text{( VI-13 )}$$

En écrivant la relation entre $d_h$ et $d_f$ à partir de l'équation (VI-13), puis en remplaçant dans l'équation (VI-12), une expression de $k_z$ s'obtient par comparaison avec l'équation (VI-11) :

$$k_z = \frac{3\varepsilon^3}{4(1-\varepsilon)} \qquad \text{( VI-14 )}$$

La valeur de $k_z$ ainsi obtenue est 12.9. Les diamètres correspondants sont alors :

→ $d_f = 3.08 \cdot 10^{-5}$ m,

→ $d_h = 5.87 \cdot 10^{-4}$ m.

La surface spécifique correspondante vaut $a$ = 6480 m$^2$/m$^3$.

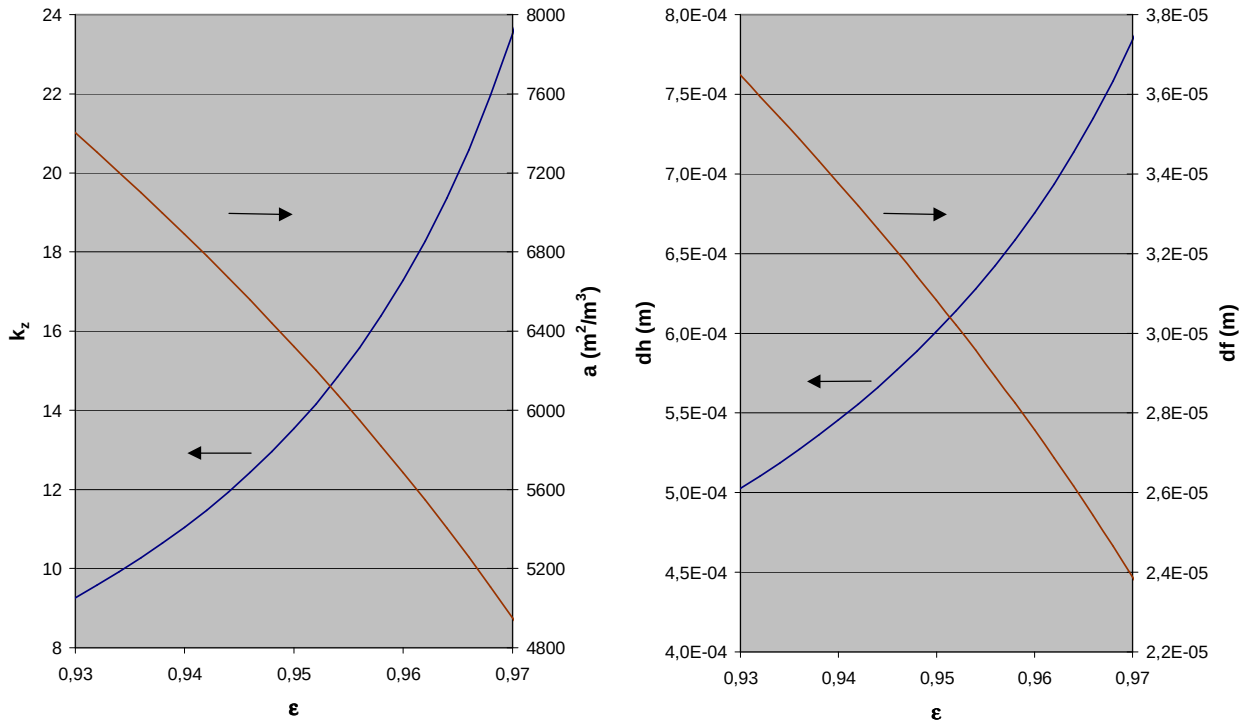



**Figure VI-11 : Valeurs de $k_z$, $a$, $d_h$ et $d_f$ en fonction de $\varepsilon$**

La valeur de la porosité n'est pas connue avec précision. La mousse métallique est légèrement comprimée lors du montage de la pile et son épaisseur passe de 2 à 1.8 mm environ. Néanmoins ces valeurs semblent cohérentes pour $\varepsilon < 0.95$ par rapport aux informations disponibles concernant ce poreux. Ce sont des arguments en faveur de l'hypothèse de départ, exprimant que la partie linéaire de $DP_{BC}$ a pour origine l'écoulement visqueux au travers du poreux.

### *iii )* *Analyse du terme quadratique*

La partie quadratique de la courbe de perte de charge dans un poreux en fonction du débit a été étudiée par de nombreux auteurs. La plupart du temps empiriques, les lois tirées de ces études s'appliquent généralement au cas par cas.

Ergun [119] a étudié le phénomène en comparant des couches de sphères identiques ayant différentes porosités et a obtenu l'expression suivante :

$$b = \frac{1.75\varepsilon^3}{d_s\left(1-\varepsilon\right)} \qquad \text{( VI-15 )}$$

$d_s$ étant le diamètre des sphères.

Cette équation n'est valable que pour des couches de sphères uniformes. Le coefficient 1.75 a été déterminé de manière empirique.

Carman propose un modèle plus général de ce type d'écoulement en milieu poreux. Partant de l'équation (VI-8) il introduit le nombre sans dimension $\psi_1$ où apparaissent l'expression du nombre de Reynolds appliqué aux milieux poreux (voir équation V-24) et la constante de Kozeny $k_z$ :

$$\psi_1 = \frac{\Delta P\varepsilon^3}{Lv\mu a^2} = k_z + \frac{b\varepsilon^3}{a}\frac{\rho v}{\mu a} \qquad \text{( VI-16 )}$$

L'objectif de cette démarche est de déterminer un critère permettant de prédire la nature laminaire ou turbulente de l'écoulement. En effet, tant que l'écoulement reste laminaire, on a $\psi_1 = k_z$. En revanche, dès que *Re* dépasse une certaine valeur, le régime devient turbulent et le deuxième terme de l'équation VI-16 n'est plus négligeable le régime devient turbulent.

Un autre nombre sans dimension apparaît dans l'équation VI-16 : il s'agit du coefficient $b_1$ qui, d'après Carman, dépend très peu de la porosité de la surface spécifique.

$$b_1 = \frac{b\varepsilon^3}{a} \qquad \text{( VI-17 )}$$

L'ensemble des travaux recensés par Carman sur le sujet concerne des sables ou des empilement de particules de forme connue. La valeur de $b_1$ est ainsi estimée au voisinage 0.3 à 0.5, pour des nombres de Reynolds allant de 0.2 à 20000. De plus cela semble cohérent avec l'équation d'Ergun, en remplaçant le diamètre des sphères par la surface spécifique :

$$a = \frac{6\left(1-\varepsilon\right)}{d_s} \qquad \text{( VI-18 )}$$

et donc : $b_1 = \frac{1.75}{6} = 0.29$.

D'après Carman, cette valeur de $b_1$ associée à une valeur de $k_z$ proche de 5 permet d'estimer que la transition d'un écoulement laminaire vers un écoulement turbulent a lieu à partir de Re ≈ 1.

Ici, la valeur de $b_1$ ne correspond pas à celles calculées par Carman et Ergun : $b_1 = 4.78$.

Ceci implique que la transition du régime laminaire vers le régime turbulent s'effectue plus tôt, pour des valeurs du nombre de Reynolds inférieures à 1. C'est bien ce qui est observé sur la Figure VI-10, puisque la forme quadratique est très nette alors que *Re* est compris entre 0.3 et 4.5.

Cette observation conforte l'hypothèse de la perturbation de l'écoulement par le sillage formé par les fibres. L'écoulement autour d'un cylindre isolé n'est laminaire que pour un nombre de Reynolds

très inférieur à 1 [123]. Au voisinage de l'unité, il se forme deux tourbillons contrarotatifs en aval du cylindre (écoulement de recirculation) qui dissipent l'énergie cinétique du fluide. Cet écoulement cesse d'être stationnaire pour une valeur $Re_c$ critique de l'ordre de 47 (d'après [123]). Toujours dans ce sens, Bird [124] indique que l'écoulement autour d'un sphère isolée ne peut être considéré comme laminaire qu'au-dessous d'un Reynolds de 0.1. Ici, le nombre de Reynolds est calculé en fonction du diamètre de la particule isolée. Ce nombre est compris entre $6.4 \cdot 10^{-2}$ et 0.90 sur notre domaine de mesure, qui est donc une zone dans laquelle l'écoulement n'est plus laminaire.

Le fait de trouver une valeur de $b_1$ éloignée de celles citées dans la littérature laisse planer le doute sur le fait que la partie quadratique de la courbe de perte de pression soit imputable à l'intérieur du poreux. L'éventuelle présence d'une singularité en entrée ou en sortie de poreux ne peut être complètement exclue. Néanmoins, le fait que ce poreux soit très différent de ceux étudiés dans la littérature pourrait expliquer cet écart. C'est l'hypothèse qui sera retenue ici. Pour pouvoir conclure, une étude plus approfondie du poreux seul serait indispensable.

### b ) Résultats en double phase

#### *i ) Résultats expérimentaux*

Les mesures de pertes de pression effectuées avec injection conjointe d'air et d'eau couvrent le domaine de fonctionnement nominal de la pile :

→ RDMA = 2 – 15 $Nm^3/h$,

→ DR = 30 – 130 l/h.

Les limites inférieures sont conditionnées par la stabilité des valeurs demandées (pression difficile à contrôler au-dessous de 2 $Nm^3/h$, débit d'eau peu stable au-dessous de 20 l/h).

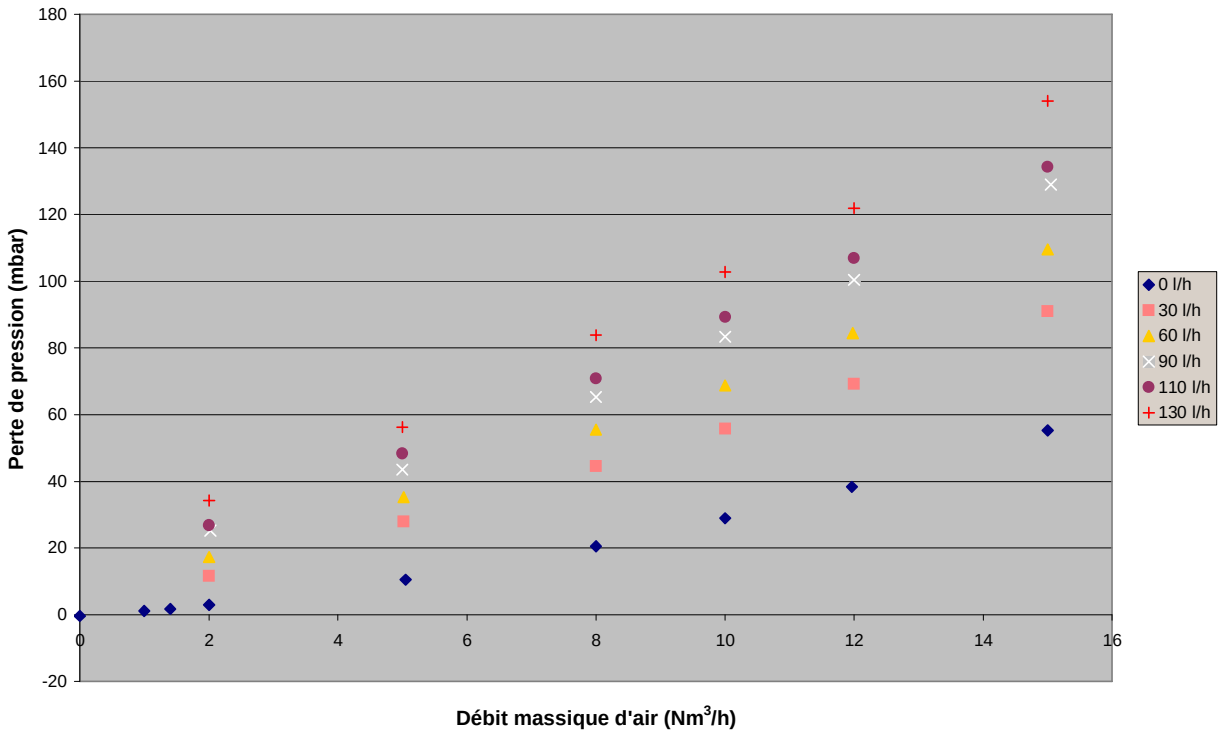



**Figure VI-12 : Résultats expérimentaux pour $DP_{BC}$ en simple et double phase.**

### *ii )* *Etude de l'effet capillaire*

Dans un système où une phase liquide et une phase gazeuse sont en contact avec une phase solide, un équilibre mécanique s'établit et peut avoir une influence sur l'écoulement des deux phases : c'est la capillarité. Ce phénomène a d'autant plus d'importance que les pores sont petits

Cet effet capillaire se manifeste généralement par l'existence d'une hystérésis dans les variations de $s$ et $\Delta P$ en fonction des débits, selon que ces derniers augmentent ou diminuent. Ceci n'a pas été clairement constaté au cours de quelques études expérimentales réalisées (Figure VI-13). Mais il n'est pas sûr que ce phénomène n'ait pas lieu dans certaines zones du domaine de débits étudié.

Il convient donc de réaliser les mesures de pertes de pressions en faisant varier ces débits dans un sens donné, afin de pouvoir négliger ce phénomène. Carman [128] précise que pour les mesures de taille de pore utilisant la capillarité (ex : porosimétrie au mercure), le drainage de la phase mouillante donne les meilleurs résultats. C'est pourquoi les mesures ont toujours été réalisées en utilisant des débits d'air croissants.

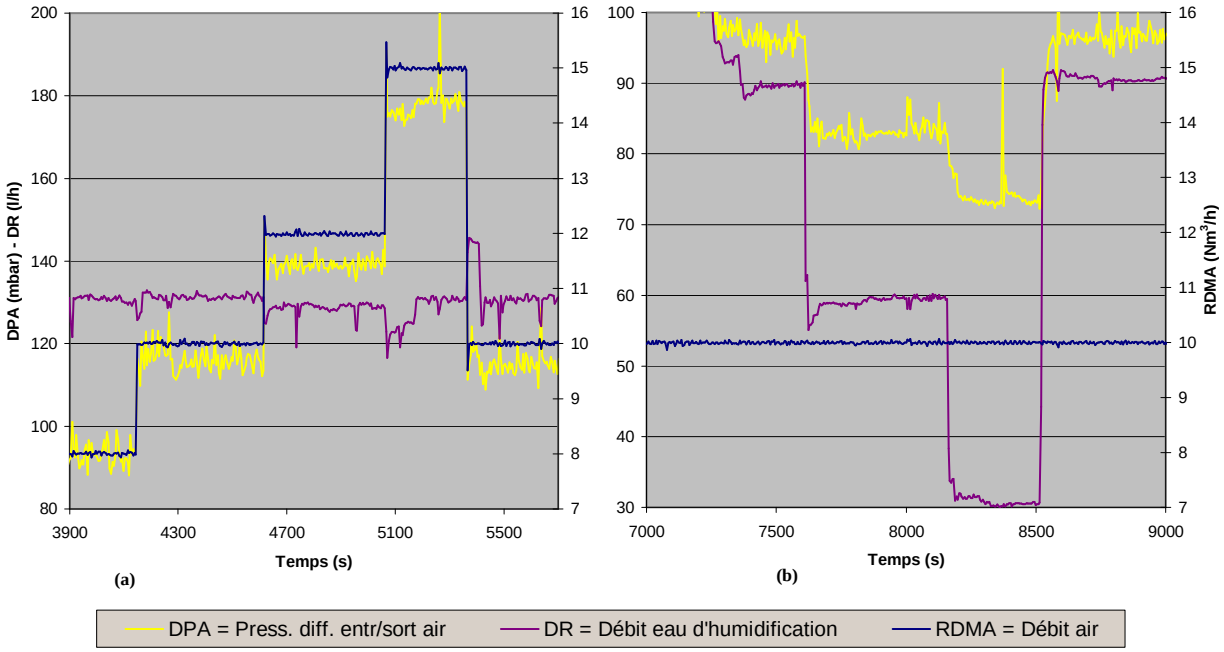



**Figure VI-13 :Tentative d'observation d'un effet d'hystérésis sur DPA,**
**(a) : augmentation puis diminution de RDMA à DR constant,**
**(b) : diminution puis augmentation de DR à RDMA constant.**

### *iii )* *Paramètres à caler*

D'après les notions décrites dans le modèle de pile (V - 3.4.4), on a pour chaque phase $i$ :

$$\frac{dP_i}{dz} = \rho_i\, g - \frac{\mu_i\, v_i}{KK_{ri}} - \frac{\rho_i\, v_i^2}{\eta\eta_{ri}} \qquad \text{( VI-19 )}$$

Les perméabilités et passabilités relatives ont été décrites précédemment (équations (V-35), (V-36), (V-38), (V-39)). Les exposants de ces expressions font habituellement l'objet d'un calage par rapport à l'expérience [121]. Leur valeur sera donc ajustée en fonction des résultats expérimentaux.

Il n'est pas envisageable de résoudre le système d'équations différentielles complet lors du calage, car il faudrait alors rechercher pour chaque point de mesure la valeur de la saturation $s_0$ en fin

d'écoulement. En première approche la variation de $s$ le long de l'écoulement est négligée, ce qui simplifie les équations (voir page 101). En effet, d'après les constations faites lors du développement du modèle prenant en compte les résultats de perméabilité et de passabilité intrinsèque, la saturation est très proche d'une asymptote $s_c$ pour 95 à 98 % du poreux (Figure V-13 : $s_e$ en fonction de -$z$).

Un ajustement paramétrique a été réalisé sur l'ensemble des points du domaine de mesure. Celui-ci a consisté à déterminer les exposants à appliquer aux expressions de $K_{ri}$ et $\eta_{ri}$. On obtient alors (par la méthode des moindres carrés) :

$$K_{rg} = (1-s)^{2.9} \qquad \text{( VI-20 )}$$

$$K_{rl} = s^{2.65} \qquad \text{( VI-21 )}$$

$$\eta_{rg} = (1-s)^{1.2} \qquad \text{( VI-22 )}$$

$$\eta_{rl} = s^{3.3} \qquad \text{( VI-23 )}$$

La Figure VI-14 illustre l'adéquation entre ce modèle et les mesures effectuées. L'approche semble correcte, sauf aux faibles débits d'air. Cet écart peut s'expliquer par une augmentation de la saturation en fin d'écoulement plus forte dans cette gamme de débits.

Cela peut être vérifié en prenant des valeurs de $s_0$ en fin d'écoulement proches de 1, en résolvant le système d'équation différentiel complet avec les exposants des perméabilités et passabilités déterminés précédemment (Tableau VI-2).

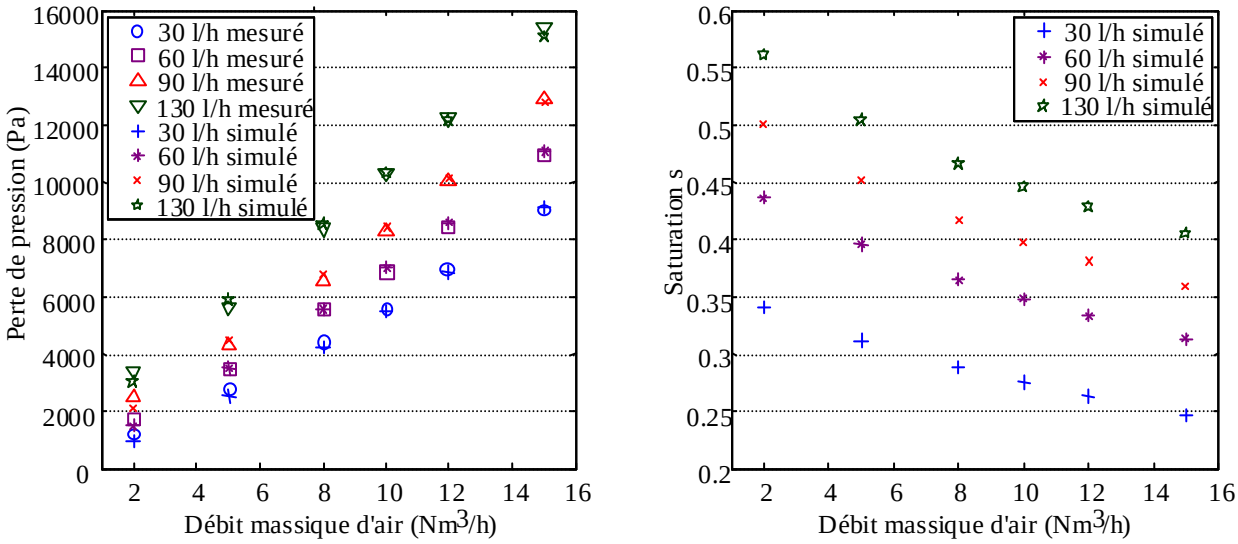



**Figure VI-14 : Comparaison entre pertes de pression « mesurées » et calculées**

**Tableau VI-2 : Valeurs de $s_0$ et $\Delta P$ pour RDMA = 2 Nm$^3$/h.**

| DR (L/H) | 30 | 60 | 90 | 130 |
|---|---|---|---|---|
| $S_0$ | 0.85 | 0.87 | 0.98 | 0.97 |
| $\Delta P$ calculé (mbar) | 11.7 | 17.3 | 25.3 | 34.3 |
| $\Delta P$ mesuré (mbar) | 11.7 | 17.3 | 25.3 | 34.3 |

### *iv )* *Validation du modèle de pile*

Le coefficient de régression pour le calage des perméabilités et passabilités relatives est $R^2 = 0.997$. L'application de ces coefficients au modèle de pile VPSTACK permet d'estimer leur validité. L'erreur observée dans la plupart des cas est de l'ordre de 10 mbars. Les fluctuations de la mesure de perte de pression peuvent elles-mêmes dépasser cette valeur (Figure VI-15). Sur cette figure, un essai au cours duquel la pression a fortement varié illustre l'adéquation du modèle. Le comportement du système en régime transitoire est décrit correctement, sauf au démarrage (jusqu'à t=2000s). Ce désaccord peut être lié à une incertitude sur le contenu en eau.

Aucune mesure n'a pu être effectuée concernant le contenu en eau du poreux. Les valeurs de $s_e$ obtenues restent donc seulement indicatives. Or, elles influent sur les résultats de simulation d'un groupe électrogène à pile à combustible, plus encore que les résultats de pertes de pression. Ainsi, pour valider complètement ce modèle, il est indispensable de réaliser des mesures de saturation sur un dispositif expérimental où les conditions de fonctionnement sont bien maîtrisées.

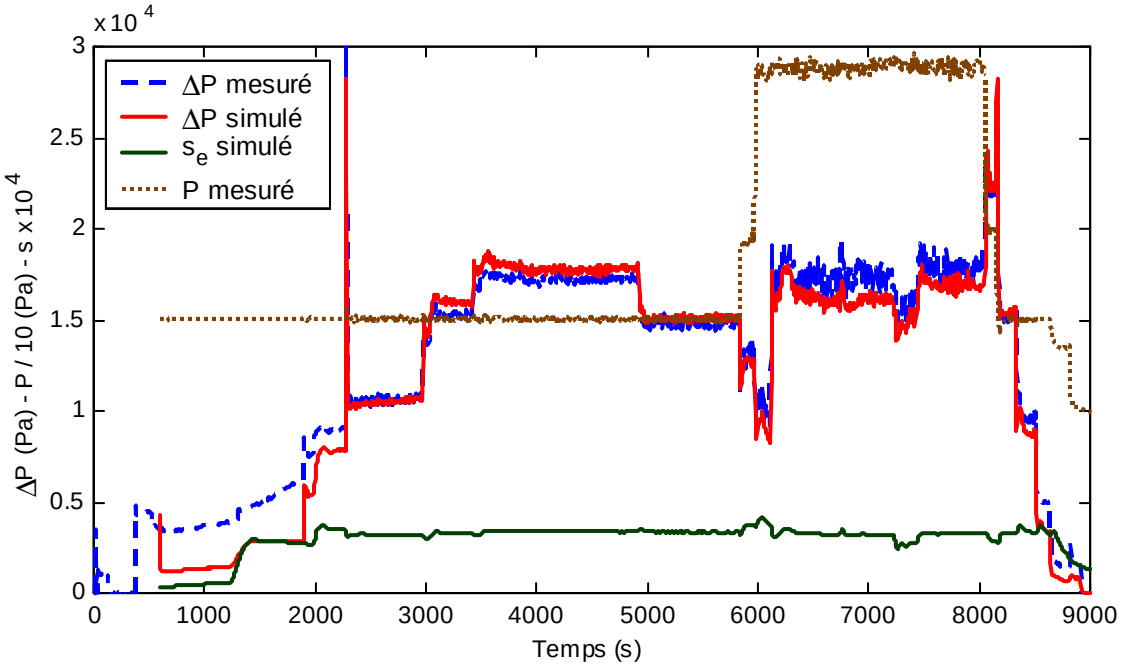



**Figure VI-15 : Validation de la loi de perte de pression sur un essai (25/10/1999)**

### *v )* *Calage de la saturation résiduelle*

La saturation résiduelle $s_r$ est la fraction volumique d'eau liquide restant dans le poreux sous l'effet de la pression capillaire lorsque que le débit d'entrée d'eau est nul. Celle-ci peut jouer un rôle si sa valeur est importante. Mais dans ce poreux, les effets capillaires semblent faibles (pas d'hystérésis observée sur la Figure VI-13).

Une méthode classique de détermination de $s_r$ consiste à faire circuler du gaz dans le poreux préalablement rempli d'eau. Lorsque l'eau ne s'écoule plus en sortie, la quantité recueillie est la différence entre le volume présent au départ et celui restant dans la poreux, qui est la saturation résiduelle. Aucune observation interne n'étant possible, l'application de cette méthode est impossible car le remplissage en eau du poreux ne peut être fait de façon fiable.

Une estimation basée sur des considérations relatives aux phénomènes thermiques (voir page 145) fournit malgré tout une valeur pour $s_r$ :

$$1.5 < s_r < 2.5\ \%$$

## *VI - 3 Réponse thermique*

L'étude de la réponse thermique de la pile n'est possible que par le suivi des températures mesurées autour de la pile et dans les flux gazeux en entrée et sortie. La chaleur produite par la réaction électrochimique est facilement mesurable, puisque les tensions de cellule et l'intensité totale sont mesurées. Mais les transferts de matière, la réponse hydraulique et les transferts de chaleur dans la pile influent également sur les températures mesurées. L'analyse de la réponse thermique expérimentale de la pile doit fournir des informations utiles à l'interprétation de ces phénomènes.

### VI - 3.1 Interprétation qualitative des résultats d'essais

L'objectif général de cette partie destinée à la thermique est la validation des lois et des paramètres physiques relatifs aux différents facteurs influant sur le comportement thermique :

→ la capacité thermique globale de la pile,

→ les échanges entre les différents éléments de la structure et avec l'extérieur (convection naturelle et rayonnement),

→ l'évaporation et l'écoulement diphasique.

#### *VI - 3.1.1 Observations générales et commentaires*

La première étape a été centrée sur l'étude de la capacité thermique globale des cellules, sa mesure permettant de simuler ensuite le temps de retard thermique lors du fonctionnement de la pile. Afin de maîtriser au mieux les échanges thermiques ayant lieu dans la pile et d'éviter les effets d'échanges mal connus, en particulier ceux dus à la présence d'eau liquide, l'essai suivant a été réalisé :

→ Montée en température à faible courant (10 % du maximum),

→ Stabilisation de la température pendant quelques minutes,

→ Arrêt du courant électrique et observation de la chute de température.

L'ensemble de la procédure s'effectue sans injection d'eau liquide, afin que celle-ci soit peu présente dans la pile, et n'interfère pas avec l'évolution des températures attendues. La stabilisation de température doit provenir d'un équilibre entre la puissance thermique produite par la réaction (mesurable) et celle évacuée par les gaz circulant et l'échange avec l'atmosphère au niveau des surfaces externes de la pile (inconnue). La capacité doit alors être calculable aussi bien lors de la montée en température que lors de la descente.

L'échec de ce type d'essai vis-à-vis de l'objectif fixé est manifeste. Le début de la montée présente différentes pentes selon les points de mesures sur la pile, et le palier de température recherché n'est pas stable à cause d'une baisse continue de la tension de pile. Ceci ne permet pas d'exploiter comme prévu la chute de température finale. L'absence d'injection d'eau est destinée à minimiser l'influence des phénomènes liés à l'eau liquide. Mais cette suppression de l'humidification entraîne une diminution progressive de la réponse électrique de la pile. Le courant doit même être diminué pour permettre la stabilisation thermique, tant les performances électriques chutent en engendrant une augmentation constante de la chaleur produite. Enfin, les hétérogénéités de température entre

les différents points de mesure sont flagrantes, et ne permettent pas une exploitation directe des résultats (voir Figure VI-16).

Néanmoins les apports qualitatifs de ce type d'essai sont importants, et constituent finalement une méthode de diagnostic pour certains points liés aux réponses hydraulique, électrique et aux transferts de matière.

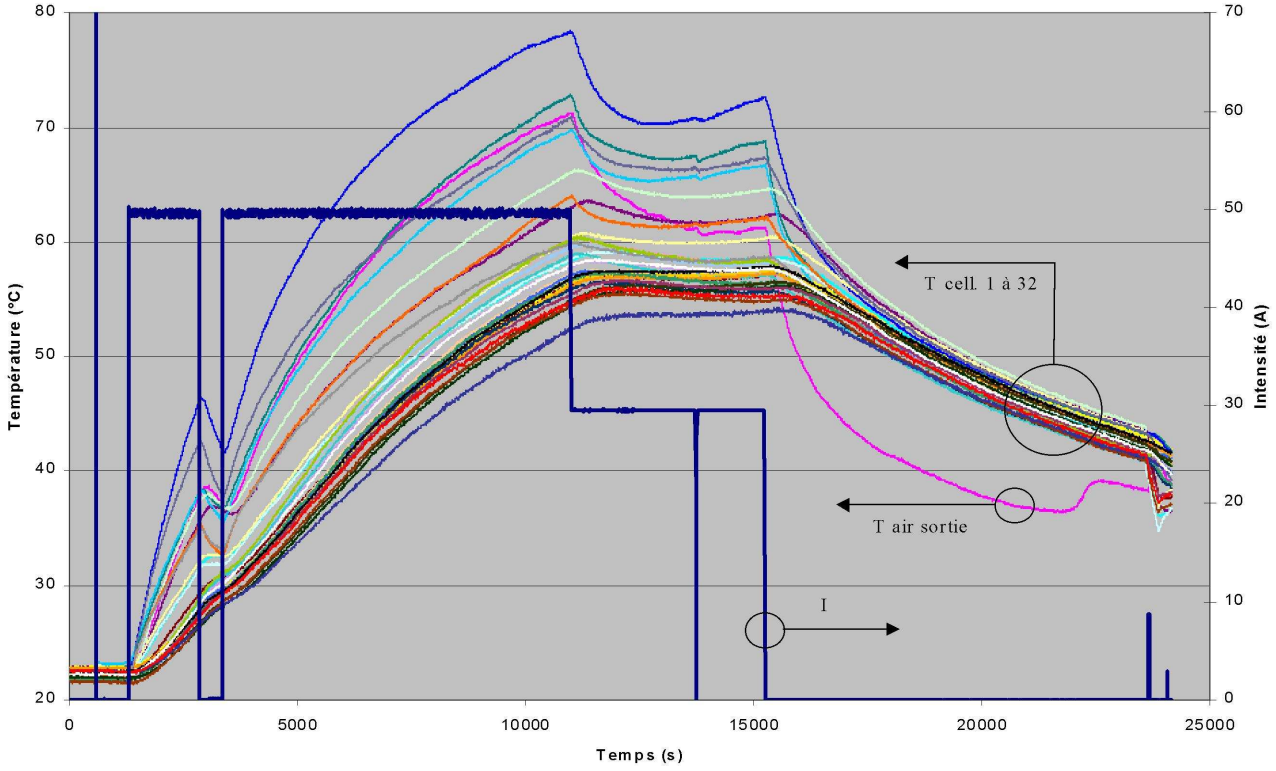



**Figure VI-16 : Profil des températures au cours d'un essai dédié (14/10/1999)**

### *VI - 3.1.2 L'interprétation qualitative des courbes de température*

L'analyse des courbes d'évolution des températures au cours d'un essai apporte dans la plupart des cas des informations qualitatives sur les phénomènes qui ont lieu dans la pile. Mais la lecture de ces renseignements n'est pas immédiate. Suite à l'étude de nombreux essais, le suivi des températures s'est révélé être un outil de diagnostic important, permettant une meilleure compréhension du fonctionnement de la pile. Les différents points pour lesquels cette technique apporte un soutien à l'analyse globale du fonctionnement de la pile sont présentés ici, appuyés par quelques exemples d'application.

#### a ) Relation entre la répartition du courant et l'évolution des températures

L'existence d'une répartition non-homogène de la production de courant dans une pile à combustible est prévue par les modèles de cellule ([102]) et a été montrée expérimentalement par Stumper et al. [129] à l'aide d'une cellule de test spécialement conçue à cet effet. Sur la pile De Nora, cette donnée n'est pas mesurable, aucun dispositif interne n'étant prévu au départ.

La Figure VI-17 (b) représente un essai destiné à l'étude de la stratification d'azote à l'anode (voir paragraphe VI - 5), suite à une coupure de la purge. L'effet attendu de ce phénomène est un étouffement progressif du fond des cellules (à l'opposé de l'entrée d'hydrogène). Cet exemple est représentatif de l'intérêt du suivi des températures.

Au cours d'un fonctionnement nominal de la pile dans des conditions d'alimentation stables, les températures de cellule se stabilisent autour d'une valeur fixe (cf. Figure VI-17 a). Dans le cas d'un étouffement du bas des cellules, l'évolution des températures est due à l'augmentation de production de chaleur en haut et au milieu, correspondant à une augmentation de la densité de courant locale. La production de chaleur accompagnant la production de courant diminue en bas, ce qui explique que la température stagne. Cette analyse sera reprise au paragraphe VI - 5.

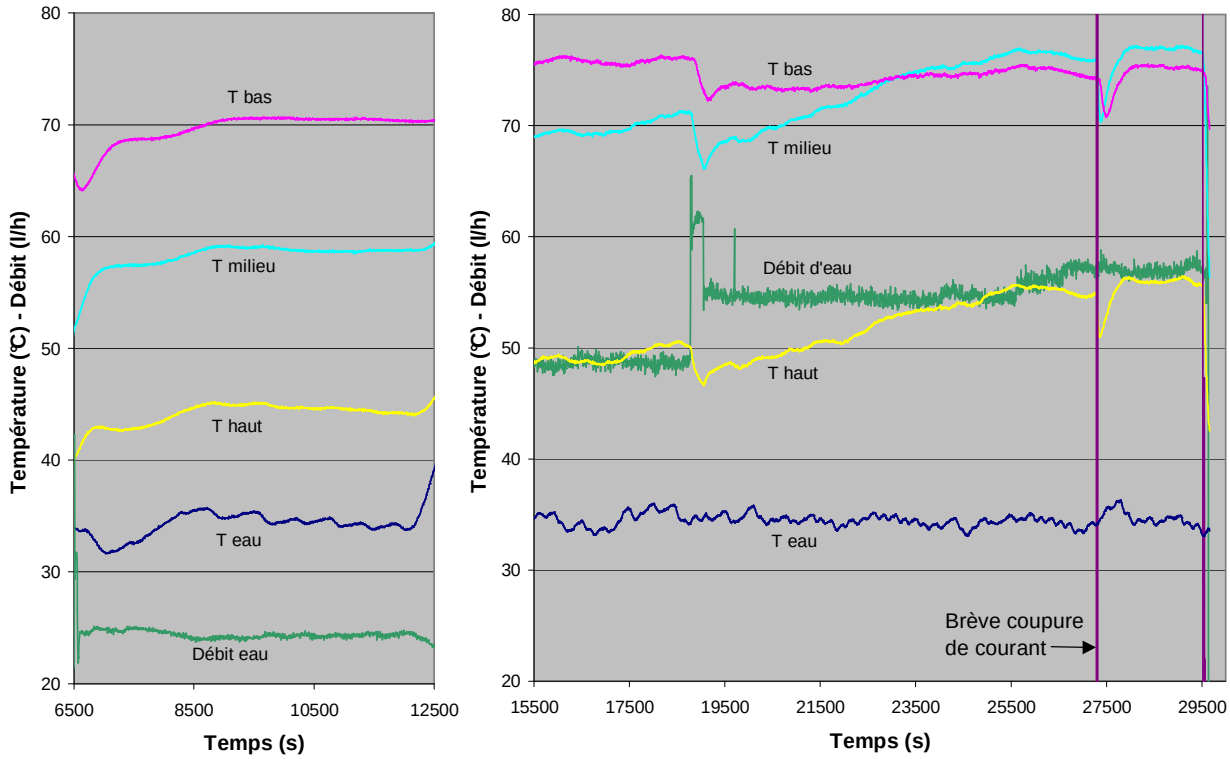



**Figure VI-17 : Evolution des températures en haut, milieu et bas de la cellule centrale, associées aux débits et températures d'entrée d'eau pour deux essais différents**

Cet exemple montre le lien entre densité de courant et température locale. L'application de cette méthode à différents essais montre que :

→ La répartition de densité de courant n'est pas toujours homogène le long d'une cellule entre l'entrée et la sortie des fluides (selon la hauteur), et que cette répartition varie dans le temps,

→ La répartition de densité de courant n'est pas homogène dans le sens de la largeur. La pile est constituée de deux demi-piles (voir Figure VI-4), qui sont indépendantes hydrauliquement. La mesure des températures de part et d'autre de la pile sur une cellule donnée fait apparaître que celles-ci sont rarement identiques. La Figure VI-18 illustre ce point : la différence entre les températures 12 et 15 change deux fois de signe au cours de l'essai du 28/03/2000.

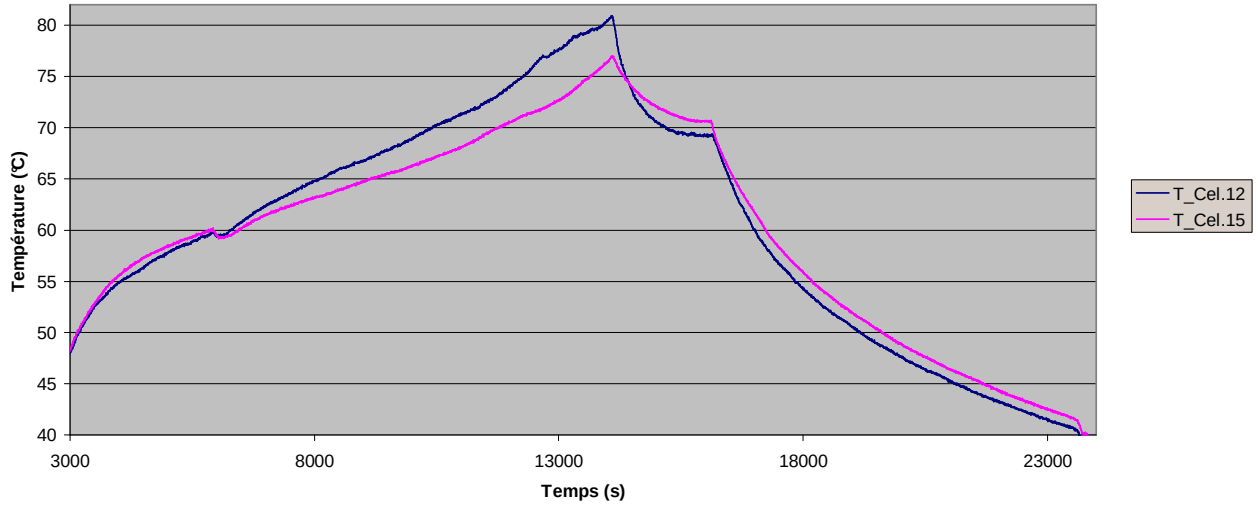



**Figure VI-18 : Température de part et d'autre de la pile (essai du 28/03/2000)**

### b ) Utilisation de la coupure temporaire du courant électrique

Cette technique est issue de l'étude (en particulier grâce au modèle dédié à la thermique présenté plus loin) de deux arrêts accidentels lors de l'essai présenté plus haut (Figure VI-16).

Au début de cet essai l'observation de pentes différentes selon la position du point de mesure sur la pile laisse supposer une répartition non-homogène de la densité de courant tout au long de l'écoulement des fluides. Cette affirmation est mise en évidence au cours des coupures de courant. La première, au cours la montée en température (vers 3000s) est longue de 500s. La seconde, vers 14000s, ne dure que 15 à 20s et ne perturbe que très peu le fonctionnement global de la pile. Les deux coupures (Figure VI-19) montrent bien que le bas des cellules produit plus de courant que le haut. En effet on constate qu'à la suppression de la production de courant et donc de chaleur, la chute est immédiate et la pente est forte en bas des cellules. En haut la chute est différée et la pente est plus faible. Ceci est le signe que le transfert thermique par conduction suivant la hauteur des plaques bipolaires devient à cet endroit plus important que la production de chaleur dans l'EME.

Pendant la première coupure, seules les températures du haut font apparaître un temps de retard significatif, et une réponse nettement moins marquée que les autres. Aucune différence notable n'est visible entre le bas et le milieu, qui réagissent de la même manière. Au cours de la deuxième coupure, seul le bas réagit immédiatement. On observe un temps de retard pour le milieu, et le haut ne semble pas affecté. Ainsi la répartition de la densité de courant le long de l'écoulement a évolué dans le temps.

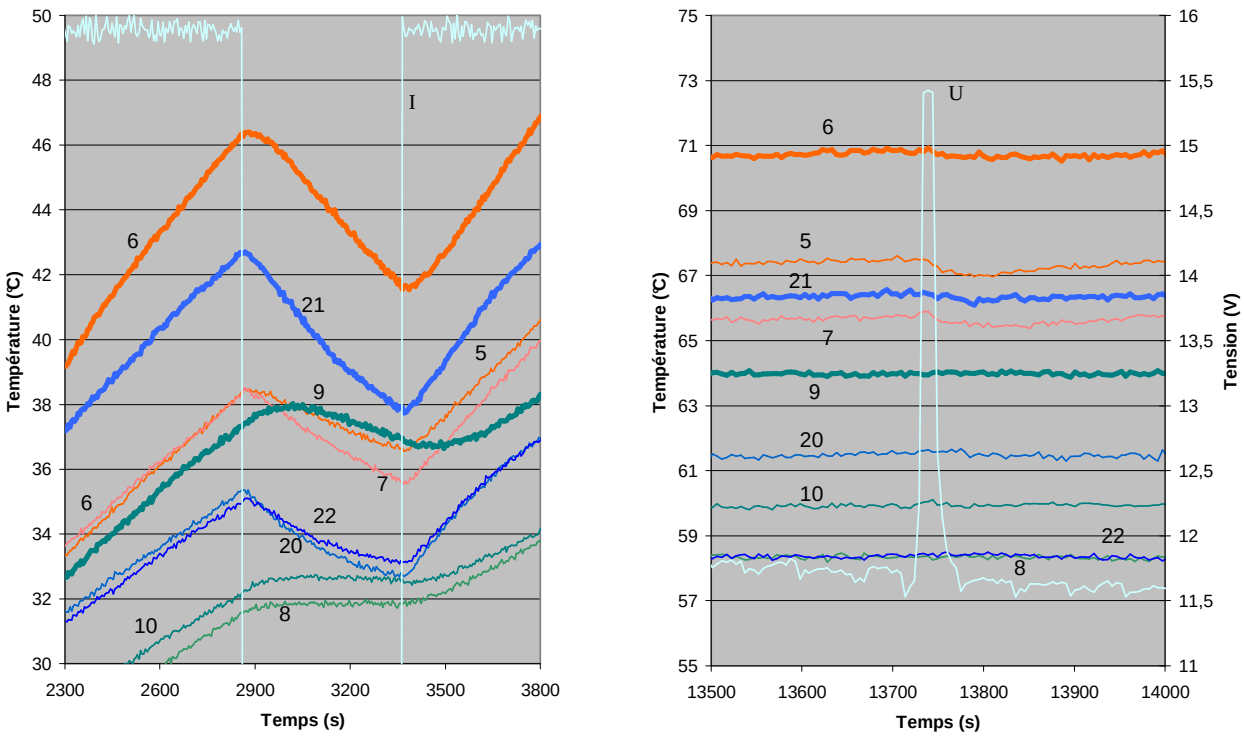



**Figure VI-19 : Détail des coupures de courant pour les températures de cellules (14/10/1999)**

Rappel : Les numéros de thermocouples correspondent au haut (8, 9, 10), au milieu (20, 21, 22) et au bas des cellules (5, 6, 7). Voir en annexe 6 pour plus de détails.

Du fait de la faible perturbation engendrée par une coupure de seulement 15 secondes, cette technique a été mise en œuvre au cours d'autres essais.

### c ) Etude de la température d'air sortant

Une hypothèse classique dans la modélisation des piles à combustible consiste à considérer la pile comme homogène en température, le gaz de sortie étant à cette même température. La Figure VI-16 a montré que l'homogénéité thermique n'était pas réaliste pour la pile complète. En ce qui concerne la deuxième affirmation, l'essai du 14/10/1999 apporte des éléments de réponse.

#### *i ) Observations expérimentales*

Au cours de l'essai considéré, la température de sortie des gaz $T_{air,s}$ varie comme les températures de cellules pendant la phase de chauffe (jusqu'à t = 10000 s). L'atteinte d'un palier a été ensuite constatée en suivant cette température, qui était la plus facile à suivre expérimentalement (du fait de la conception du contrôle-commande du banc). Mais l'allure de cette température est différente de celles de la pile (10000 < t < 15000 s). Cela devient flagrant pendant la descente finale (t > 15000 s), où toutes les températures de la pile convergent (la pile s'homogénéise en température). La température $T_{air,s}$ présente alors une différence de près de 10°C par rapport à toutes les autres.

Au voisinage de l'instant t = 23000s, une remontée progressive de $T_{air,s}$ réduit l'écart avec la température de pile, qui semble se stabiliser à une valeur inférieure.

Enfin, une injection d'eau a lieu pendant les dernières minutes, destinée à réhydrater la membrane asséchée par plusieurs heures de fonctionnement en gaz sec. La température $T_{air,s}$ rejoint alors les températures de pile, avec un léger temps de retard (Figure VI-20).

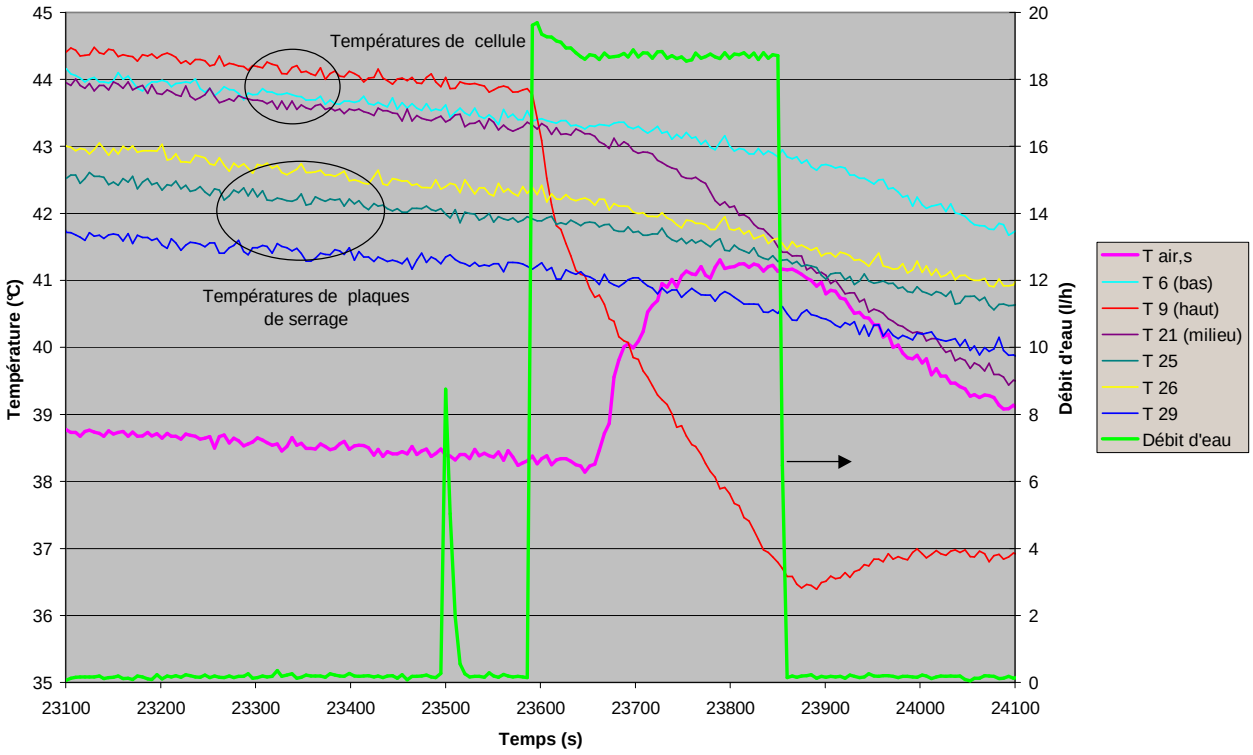



**Figure VI-20 : Injection d'eau finale dans l'essai du 14/10/1999**

### *ii ) Justification de l'écart observé tout au long de l'essai*

Au cours d'une première approche, cet écart a été interprété comme étant la preuve d'une diminution de l'efficacité de l'échange thermique entre fluide et poreux lorsque la fraction d'eau liquide devient faible. La remontée de température lors de l'injection d'eau finale semblait en outre montrer le retour à la situation normale : en présence d'eau liquide, l'échange est suffisamment efficace pour que l'air sorte à la température de la pile.

Cette interprétation est aujourd'hui écartée, sur la base de quelques constatations concernant les mesures :

→ Le coefficient d'échange en air sec calculé selon ces hypothèses prend une valeur aberrante (voir paragraphe v ),

→ Le temps de retard observé lors de l'injection d'eau finale (voir paragraphe iv ) correspond ici au temps de séjour du gaz dans la pile. Mais lors d'un autre essai du même type le 28/03/2000, le temps de séjour est nettement plus faible, et le temps de retard est le même.

Une autre constatation majeure est faite en observant le banc d'essai. La mesure de température de sortie d'air est effectuée environ 15 à 20 cm après la sortie de pile, à l'aide d'un thermocouple positionné au centre du flux de gaz, dans un petit tube. Lorsque de l'eau circule avec le gaz dans cette canalisation, la quantité de chaleur échangée avec le tube est suffisante pour que la température au point de mesure soit sensiblement la même qu'en sortie de pile. En revanche, lorsque le gaz est seul, les pertes thermiques perpendiculairement et surtout tangentiellement aux

parois ne peuvent plus être compensées par la chaleur apportée par le fluide, et la température observée devient inférieure à celle de sortie de pile.

**Figure VI-21 : Gradient de température sur le tube de sortie en gaz seul.**

Cet écart de température étant dû à l'absence d'eau liquide, il est intéressant d'estimer à quel moment celle-ci disparaît au cours de l'essai du 14/10/99. A basse température, le flux d'air est incapable d'évacuer sous forme vapeur l'eau produite par la pile fonctionnant à 50 A. Ce n'est que lorsqu'une température seuil est dépassée que l'air commence à assécher la mousse métallique. Cette température vérifie la relation :

$$F_{air,s}\frac{P_{sat}(T_{seuil})}{P-P_{sat}(T_{seuil})}=\frac{N_{cellules}I}{2\mathsf{F}} \qquad (\text{VI-24})$$

Pour $I$ = 50 A, cette température vaut environ 65°C. Par la suite lorsque $I$ = 30 A, celle-ci descend autour de 55°C. Ainsi, pendant les 8 à 9000 premières secondes de l'essai, la température d'air sortant, inférieure à 65°C, est voisine des températures du bas des cellules. Ensuite, la température d'air est toujours supérieure au seuil d'assèchement, et s'écarte progressivement des températures de cellules, avec une remontée partielle spontanée vers 22000s.

### *iii ) Interprétation de la modification spontanée de l'écart de température*

La réduction de l'écart de température vers t = 22000 s n'est pas imputable à une variation de l'un des paramètres de fonctionnement, qui sont tous stables (débits, pressions, températures d'entrée…). Le phénomène responsable est vraisemblablement l'assèchement total de la pile. Lorsque de l'air sec entre dans la pile, il se charge en vapeur d'eau dès qu'il entre en contact avec de l'eau liquide. Au début de l'essai, de l'eau liquide est présente dans le poreux, sans doute de manière uniforme (saturation résiduelle). Lorsque l'apport n'est plus suffisant (équation VI-24), la pile s'assèche. Il se crée alors un front d'assèchement, qui se déplace progressivement de l'entrée vers la sortie. Au voisinage de ce front, l'air est à une température inférieure à celle de la pile, du fait de la chaleur nécessaire à l'évaporation. Lorsque ce front atteint la sortie, la température chute ainsi progressivement, puis remonte brutalement dès que l'eau liquide disparaît. La pile est alors complètement sèche.

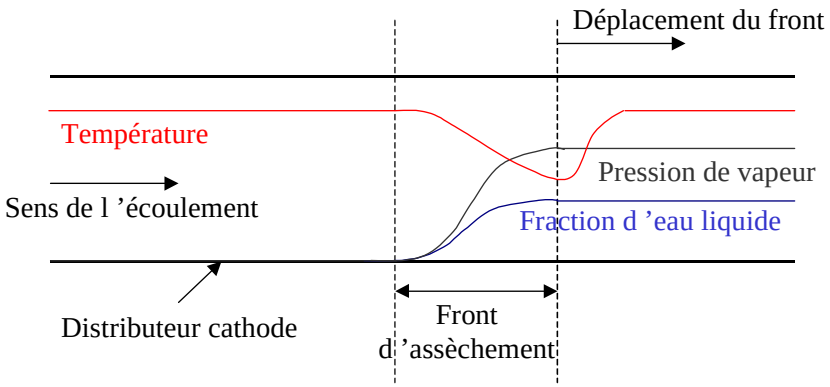



**Figure VI-22 : Profils de température, pression de vapeur et saturation pour un front d'assèchement**

Un seul saut a été constaté pendant l'essai du 14/10/1999. Un autre essai du même type révèle que ce phénomène peut avoir lieu en deux étapes (Figure VI-23). Cela peut s'expliquer par un assèchement séparé de chaque demi-pile, dont les comportements thermiques sont alors clairement découplés (voir les constatations expérimentales précédentes au paragraphe a ).

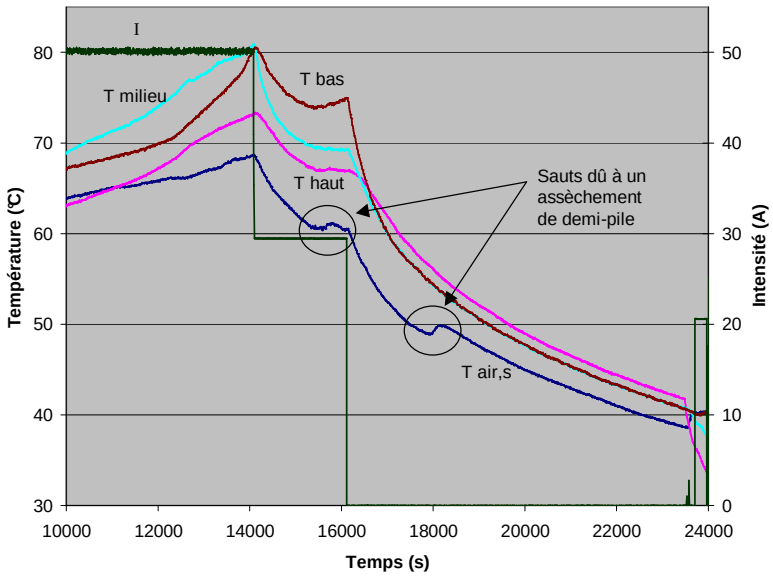



**Figure VI-23 : Visualisation de deux sauts de température spontanés (28/03/2000)**

La détection de l'assèchement complet de la pile peut être utilisée pour estimer de manière approximative la saturation résiduelle dans le poreux (voir la partie concernant l'hydraulique page 138). En faisant l'hypothèse que l'air sortant est saturé en vapeur d'eau, il est facile de connaître la quantité d'eau qui s'est vaporisée au cours de l'essai.

Supposons que la saturation résiduelle soit atteinte au moment où l'emport d'eau sous forme vapeur devient supérieur à l'apport d'eau liquide (injection et production confondues). Ainsi, à partir de l'instant où la température d'air sortant franchit $T_{seuil}$ (cf. paragraphe précédent), la quantité d'eau évaporée jusqu'à l'assèchement est égale à la saturation résiduelle du poreux $s_r$. Cela suppose que la saturation n'est pas nulle au départ de l'essai, ce qui est généralement le cas, puisque après un essai dans les conditions nominales de fonctionnement, la saturation au repos est logiquement égale à $s_r$.

Pour l'essai du 28/03, une injection préalable d'eau dans la pile est une source d'erreur conduisant à une surestimation de $s_r$. La moyenne entre les deux sauts donne une saturation résiduelle d'environ 2.5 %. Pour l'essai du 14/10, comme aucune injection d'eau n'a lieu, l'hypothèse disant que $s_r$ est

atteinte dès que l'équation (VI-24) est vérifiée semble raisonnable. Mais cette fois seul le premier saut est visible. Cela conduit à sous-estimer $s_r$ qui vaut alors environ 1.4 %.

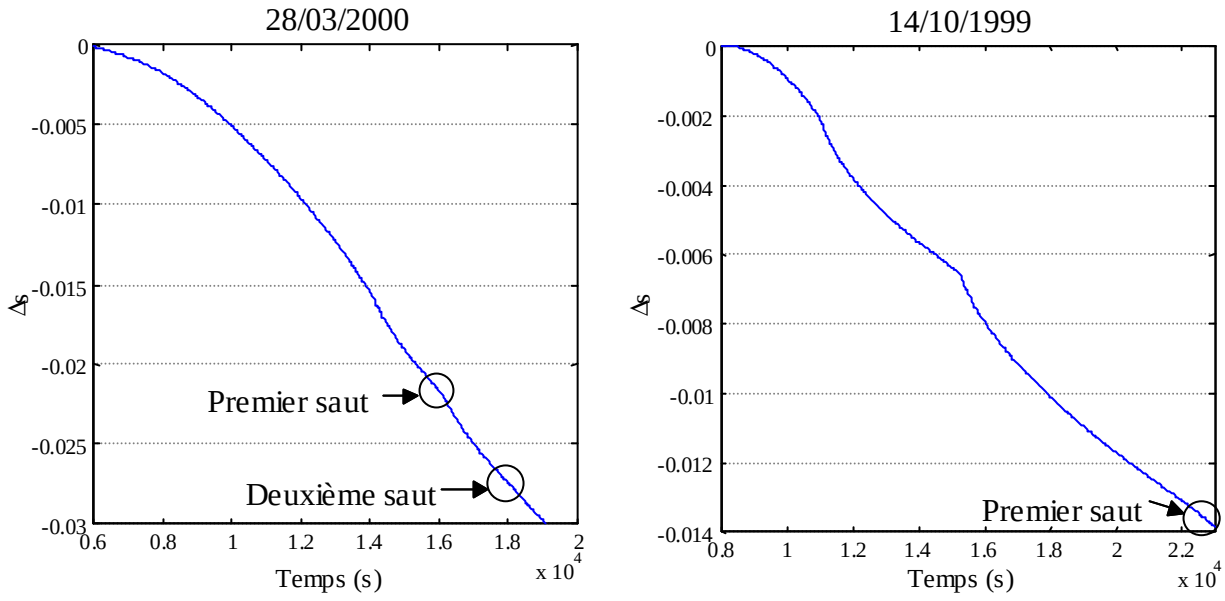



**Figure VI-24 : Evaporation de la saturation résiduelle du poreux**

### *iv ) Etude de l'effet de l'injection d'eau liquide en fin d'essai*

Sur la Figure VI-20, l'injection d'eau froide provoque la chute successive des températures du haut, du milieu puis du bas des cellules, et une remontée de la température d'air sortant. Celle-ci a lieu 70 secondes après l'injection d'eau. Cette valeur correspond au temps de séjour de l'air dans la pile au débit utilisé ici. La cause de ce phénomène a donc été interprétée dans un premier comme une amélioration de l'échange thermique due à l'injection d'eau. Mais lors d'un autre essai, le 28/03, l'injection d'eau a provoqué une remontée de la température d'air avec un temps de retard identique, alors que le débit d'air était nettement supérieur.

Le point commun entre les deux essais est en fait le débit d'eau injectée. Comme la saturation dans la pile n'est pas mesurable, le temps de séjour de cette eau n'est pas calculable. Il est donc impossible de prévoir l'instant où de l'eau liquide va commencer à sortir de la pile. Mais la remontée de température ne peut s'expliquer que par une arrivée d'eau dans la canalisation de sortie.

En supposant que l'eau entrant dans le poreux asséché commence par s'accumuler jusqu'à atteindre la saturation résiduelle, et ne s'écoule que lorsque celle-ci est dépassée, une estimation de la saturation résiduelle peut être obtenue, et vaut environ 1,6 %. La fiabilité de cette mesure n'est pas démontrée, car rien ne garantit que dans un fonctionnement transitoire comme celui-ci une saturation homogène soit obtenue dans la pile. Mais elle semble confirmée par une mesure effectuée à un débit d'eau trois fois plus grand le 15/09/2000, donnant une saturation résiduelle d'environ 1.7 %.

### *v ) Tentative de calcul du coefficient d'échange en air sec*

On suppose ici que la température mesurée $T_{air,s}$ est réellement la température en sortie de pile. L'écart observé avec les températures de cellules est alors exploitable lorsque la pile est complètement asséchée. D'une part, avant l'assèchement les températures sont encore inhomogènes

sur la pile, et d'autre part, l'influence du front d'assèchement lorsque celui-ci atteint la sortie perturbe la mesure.

Lorsque les températures mesurées sur la pile sont très proches les unes des autres et qu'elles varient lentement, l'équilibre thermique est atteint à tout instant dans la structure, et l'on peut considérer que l'échange avec l'air circulant est pseudo-stationnaire. Cela permet d'écrire que le long de l'écoulement (axe *z*), la température de l'air vérifie l'équation (bilan thermique sur une tranche de fluide de longueur *dz*) :

$$q_m c_p \frac{dT}{dz} = ka_{m.m.} \frac{n_{cell} V_{cat}}{h_{m.m.}} \left( T_{pile} - T \right) \qquad \text{( VI-25 )}$$

Avec $T_{pile}$ la température moyenne de la structure. L'intégration de cette équation différentielle sur la longueur du poreux permet d'exprimer le coefficient d'échange en fonction des températures d'entrée et de sortie de l'air :

$$ka_{m.m.} = -\frac{q_m c_p}{n_{cell} V_{cat}} \ln\left( \frac{T_{pile} - T_{air,s}}{T_{pile} - T_{air,e}} \right) \qquad \text{( VI-26 )}$$

Le tracé du terme de droite de cette équation à l'aide des mesures du 14/10 et du 28/03 fournit des valeurs de $ka_{m.m.}$ aberrantes : celle-ci vaut environ 0.35 à 1.7 $Nm^3/h$, et 0.9 à 2.5 $Nm^3/h$. Or les estimations de $a_{m.m.}$ et $k$ basées sur les mesures hydrauliques et des données de la littérature laissent présager des valeurs pour leur produit situées autour de $10^4$ à $10^5$.

<u>Conclusion</u> : ces valeurs prévues ne peuvent conduire qu'à une différence de température indétectable entre l'air sortant et la pile. La différence observée ici ne peut donc pas être imputée à l'échange thermique dans la pile, mais à un échange ayant lieu après la sortie (voir paragraphe ii ).

## VI - 3.2 Réalisation d'un modèle dédié à l'interprétation des essais thermique

Devant l'hétérogénéité des mesures de températures, due en particulier aux dimensions des cellules (de très grande surface active), un modèle détaillant au maximum la structure de la pile a été envisagé.

### *VI - 3.2.1 Principe et hypothèses de base*

#### a ) <u>Hypothèses</u>

La simplification majeure dans ce modèle spécifique est la suppression du calcul de la réponse électrique de la pile, qui est remplacé par des données mesurées sur l'expérience.

Le fluide à l'anode est constitué d'hydrogène et de vapeur d'eau, et d'un peu d'eau liquide. Le flux thermique correspondant à l'hydrogène entrant froid est négligeable, et le fonctionnement en sortie fermée implique que l'équilibre eau liquide – vapeur est toujours atteint : il n'y a pas d'évaporation notable. L'influence des phénomènes ayant lieu à l'anode est donc négligée dans ce modèle thermique.

A la cathode, l'azote et l'oxygène sont assimilés : on considère simplement de l'air, les propriétés physiques des deux composants étant proches.

En revanche, aucune partie solide de l'empilement de cellules n'est négligée. On distingue :

→ les plaques de serrage,

→ les isolants latéraux,

→ les goujons et leur isolant,

→ les plaques bipolaires,

→ les mousses métalliques,

→ les assemblages EME.

Les hétérogénéités de température ne peuvent pas toutes être simulées, car elles peuvent provenir de défauts de conception de la pile, ou de problèmes ponctuels dans le fonctionnement. C'est le cas des variations entre demi-pile et plus généralement selon l'axe *x*, pour lesquelles le calcul fournira des valeurs moyennes. En revanche les variations selon *y* (perpendiculairement aux cellules) et *z* (direction de l'écoulement) sont prises en considération (voir Figure V-2).

### b ) Constitution du modèle

La pile étant un empilement de cellules identiques, ce modèle est bâti sur la répétition de « motifs » élémentaires. Deux motifs principaux ont été identifiés : un ensemble plaque de serrage + plaque isolante, et une cellule unitaire (Figure VI-25).

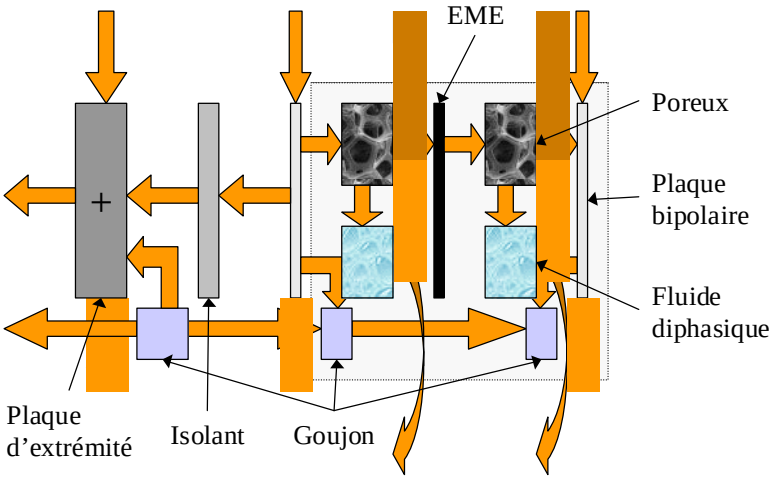



**Figure VI-25 : Schéma des échanges au sein d'un motif élémentaire (cellule et extrémité)**

Ces motifs sont répétés 3 fois selon l'axe *z*, principalement pour une raison liée à l'expérience : la température est mesurée en 3 points sur cet axe. Selon l'axe *y*, le motif est répété un nombre de fois au maximum égal au nombre de cellules de la pile testée (16). Dans la pratique, il s'agira toujours d'un multiple de 2, ce qui permet de rassembler les cellules par groupe de 2, 4, 8 ou 16 en une seule cellule équivalente (Figure VI-26). Ceci permettra d'étudier l'influence du nombre de cellules prises en compte dans la modélisation.

Un motif élémentaire de cellule contient : un poreux métallique anode, le fluide à l'anode, un assemblage EME, un poreux métallique à la cathode, une plaque bipolaire, et un morceau des goujons de serrage. Le motif élémentaire de plaques d'extrémité contient une plaque de serrage et une plaque isolante, ainsi qu'un morceau des goujons. A l'une des extrémités du groupe de cellules, il est nécessaire d'ajouter une plaque bipolaire finale, intercalée entre la cellule et la plaque d'extrémité.

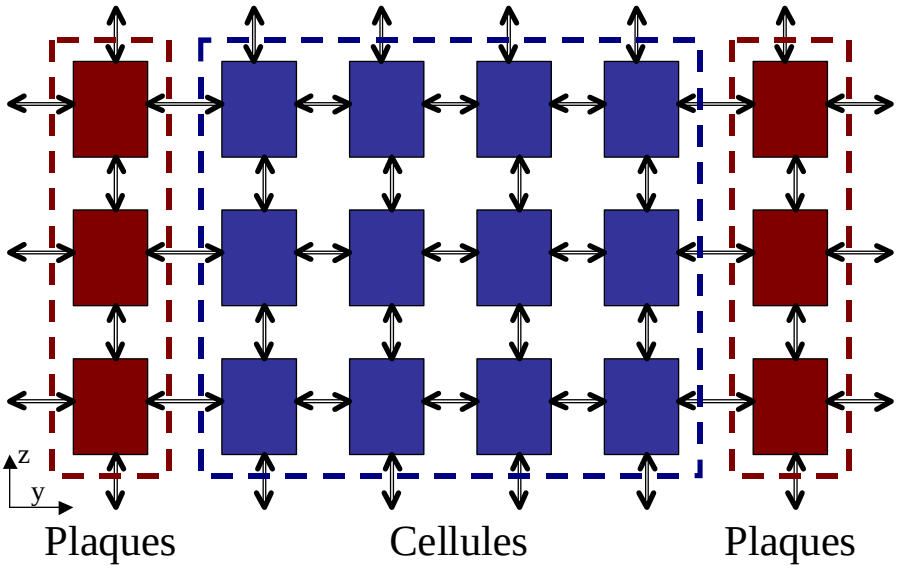



**Figure VI-26 : Schéma de la discrétisation de la pile (cellules rassemblées 4 par 4)**

Toute la partie thermique associée à la structure est traitée à l'aide du pseudo-bond-graph du motif élémentaire. La principale difficulté dans la réalisation de ces bond-graphs est le respect de la cohérence dans la causalité et le sens des flux de puissance. Ceci conditionne la possibilité d'associer les blocs entre eux, une fois ces motifs traduits en schémas-blocs.

Les pseudo bond-graphs sont présentés en annexe 7. La seule partie du modèle qui n'est pas représentée par un bond-graph est celle concernant l'écoulement du fluide diphasique à la cathode et l'évaporation d'eau à l'intérieur de celui-ci. Le traitement est le même que pour le modèle VPSTACK.

### *VI - 3.2.2 Exploitation de ce modèle*

Ce modèle a été utilisé avec en entrée des données issues de l'expérience : débits d'entrée, pressions d'entrée, températures d'entrée, température ambiante, intensité du courant fourni par la pile, tension de chaque cellule. La vérification de la validité du modèle est effectuée par comparaison sur la durée de l'essai simulé entre les températures mesurées et calculées.

Remarque : certains effets ne sont pas modélisables (ex : stratification à l'anode, assèchement), et la majeure partie des essais est effectuée en mesurant la température d'une seule demi-cellule (voir annexe 6). Ceci ne permet pas de disposer d'une mesure précise de ces températures. De plus, on estime que les mesures faites en surface des cellules, le long de la tranche, présentent un écart avec la réalité qui peut atteindre 1 à 2°C dans les périodes transitoires. Enfin, la température de sortie d'air mesurée n'est pas toujours la température de sortie réelle (voir paragraphe VI - 3.1.2c ).

#### a ) Etude des hétérogénéités et vérification de la capacité thermique de la structure

La capacité thermique supposée de chacun des éléments a été appliquée au modèle, les 16 cellules étant modélisées séparément. Les résistances thermiques ont également été estimées en fonction des propriétés physiques des matériaux. Tous ces calculs reposent sur les dimensions de la pile mesurées à l'extérieur de celle-ci.

La simulation à l'aide de ce modèle a été un précieux outil pour la compréhension des phénomènes mis en jeu. La comparaison entre simulation et expérience n'a pas été satisfaisante dès les premiers

essais. Il a fallu tenir compte de phénomènes négligés au premier abord : l'échange avec les collecteurs d'entrée et de sortie dans le cas d'une injection d'eau liquide (influence sur la plaque de serrage concernée et les cellules proches), et la répartition non uniforme de la densité de courant sur l'électrode (voir paragraphe suivant). En effet, cet aspect n'est pas apparu comme évident dès le départ sur les essais présentés précédemment (page 140 à 143). C'est l'impossibilité d'une simulation correcte qui a conduit à émettre cette hypothèse, vérifiée par la suite.

De nombreux essais ont été simulés, et le modèle dans sa version actuelle donne des résultats satisfaisants du point de vue de la comparaison simulation – expérience. Cet accord est illustré ci-dessous à l'aide d'un exemple, l'essai du 8/11/1999. Les caractéristiques de l'essai sont d'abord présentés, puis les résultats obtenus à l'aide du modèle, et enfin leur comparaison avec l'expérience.

### *i )* *Conditions de l'essai simulé*

Il s'agit ici d'un fonctionnement à faible courant (50 A), dans les conditions standards (pression d'air 1.5 bars, d'hydrogène 2 bars, stœchiométrie 2 à la cathode et fonctionnement avec purges pour l'anode). Initialement la pile est à température ambiante. Dès les premières minutes de l'eau est injectée pour assurer l'humidification. Sa température est voisine de 40 à 50°C. Le maintien du débit à 10 l/h est difficile pour une raison liée au dimensionnement de la pompe, ce qui explique les fluctuations de débit observées (DR). Après 1 heure de fonctionnement environ, la température d'eau de refroidissement est abaissée. La température de sortie d'air passe alors par un maximum, puis commence à diminuer.

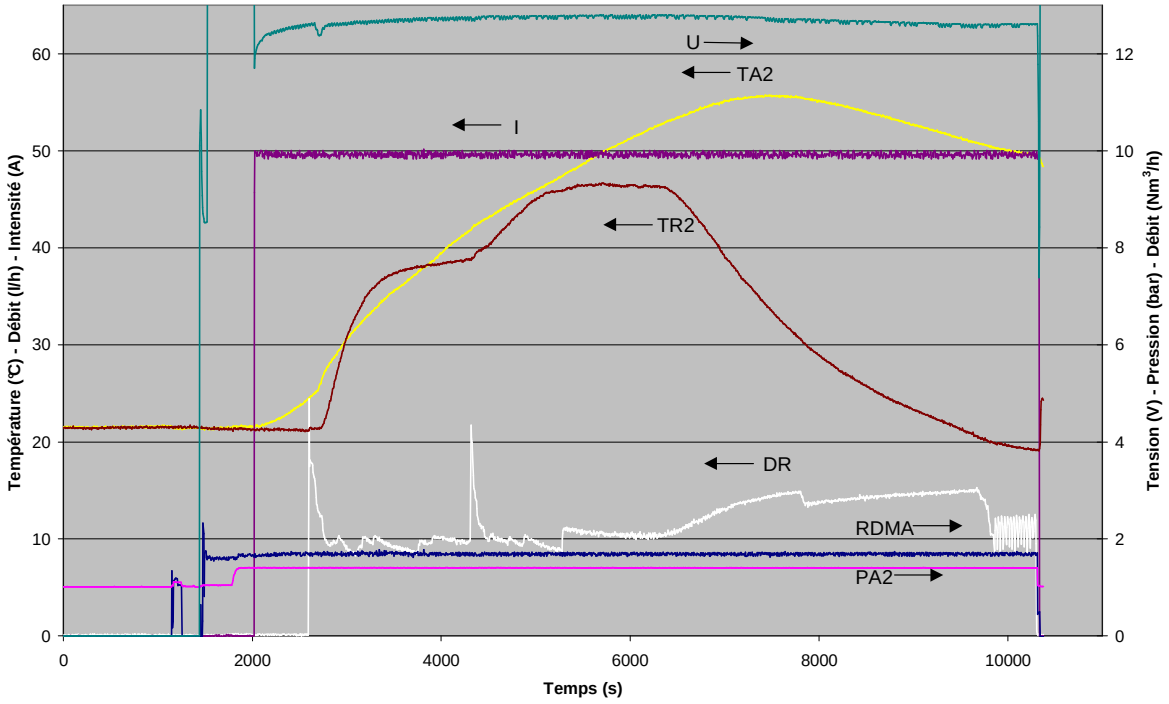



**Figure VI-27 : Conditions de l'essai du 08/11/1999**

### ii ) *Résultats de la simulation*

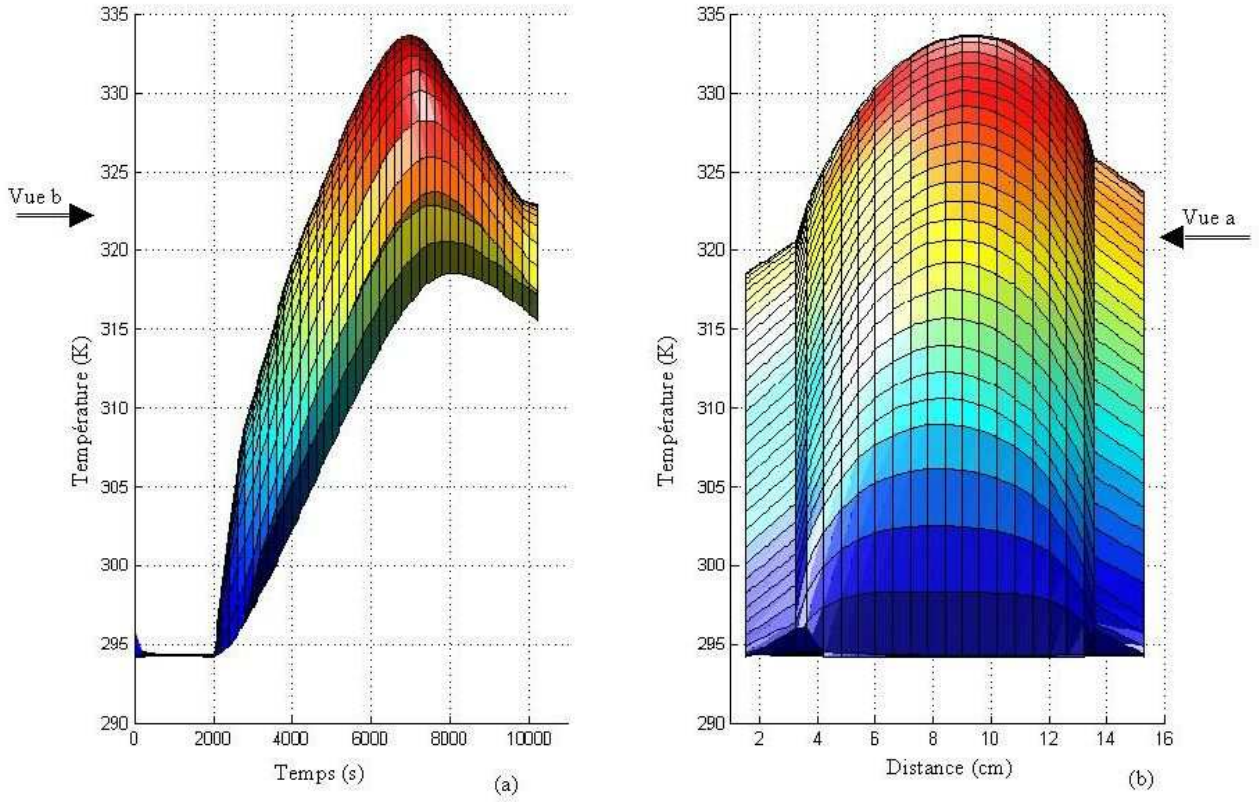



**Figure VI-28 : Température en fonction de la position sur l'axe y au cours du temps, en bas de la pile**

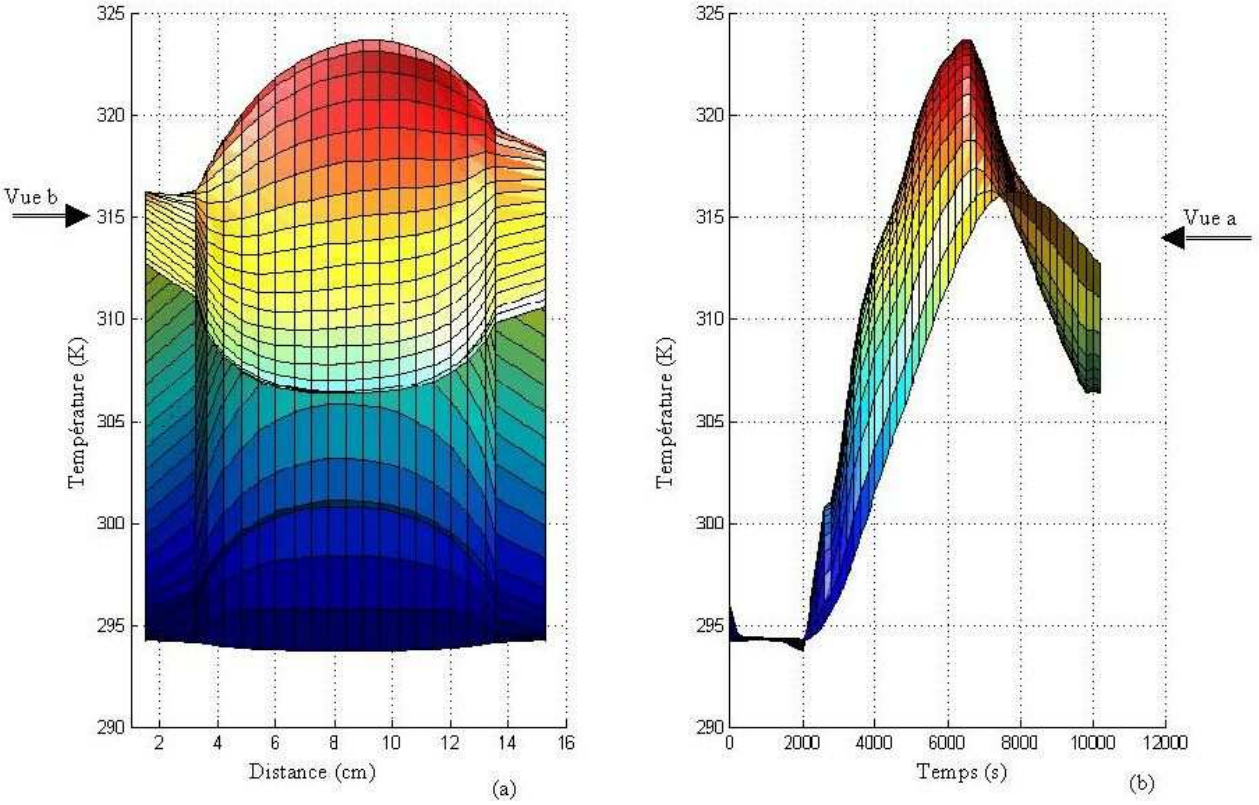



**Figure VI-29 : Température en fonction de la position sur l'axe y au cours du temps, en haut de la pile.**
**<u>Remarque</u> : les vues (a) et (b) sont les projections l'une de l'autre selon les axes représentés**

Sur ces deux figures sont représentées les températures des 17 plaques bipolaires, entourées des températures d'isolants et de plaques de serrage, associées à leur position (on considère le milieu de chaque élément). On voit apparaître ici la différence très nette entre le haut et le bas de la pile (selon *z*). La plaque de serrage « + » est positionnée de 0 à 2.9 cm, et la plaque « – » de 12.5 à 15.4 cm. Les entrées de fluides sont situées sur la plaque « – », et une différence apparaît de ce fait entre les plaques de serrages. Elle se répercute au niveau des cellules (dissymétrie visible).

### *iii )* *Comparaison simulation – expérience*

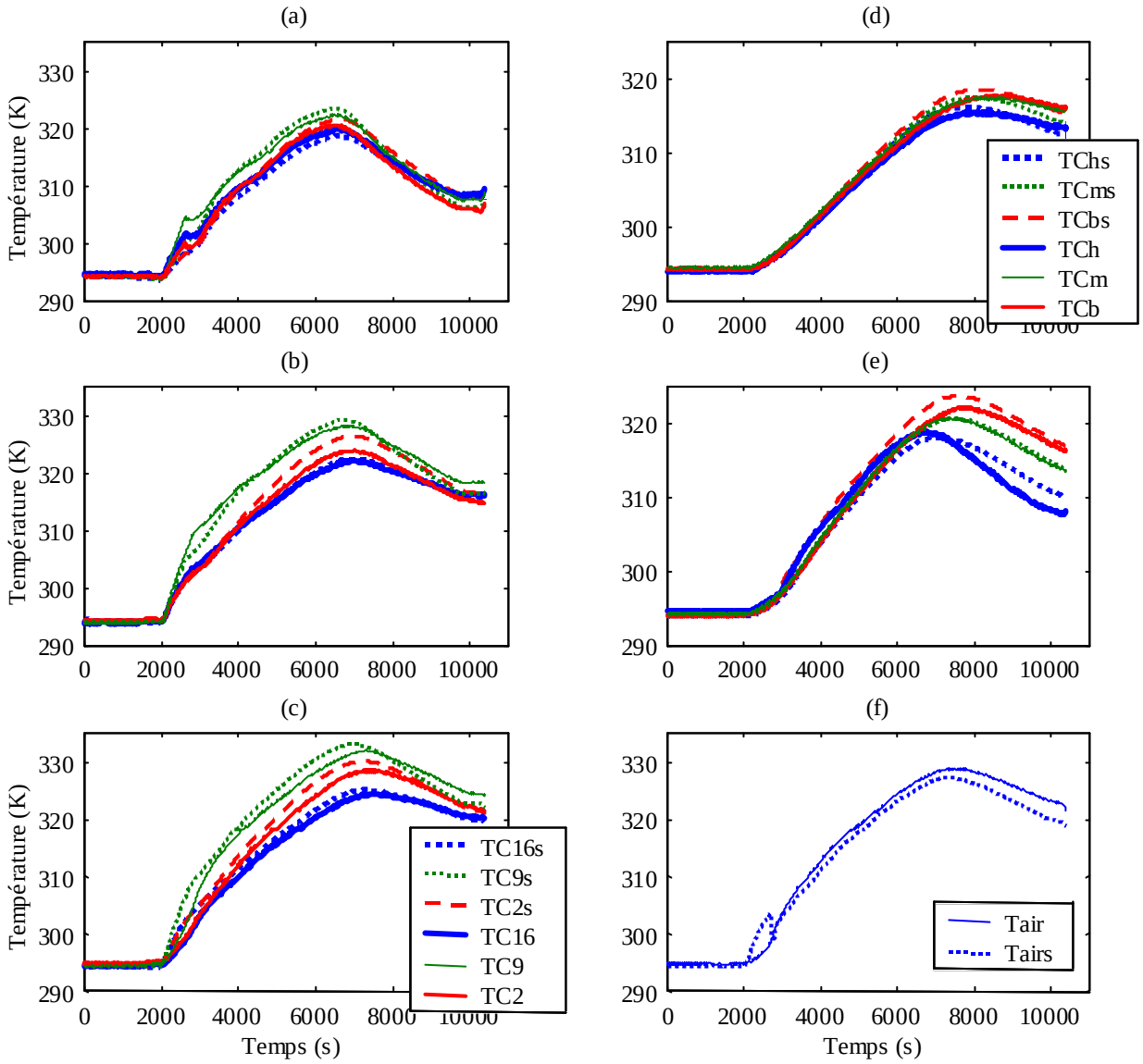



**Figure VI-30 : Comparaison simulation – expérience**

La Figure VI-30 représente les températures de cellules mesurées (TC2, TC9 et TC16) comparées à celles simulées (TC2s, TC9s, TC16s) sur les graphiques a, b et c. Les températures TCh, TCm et TCb sont mesurées sur les plaques de serrage côté cellule 2 (d) et cellule 16 (e). Les températures simulées correspondantes sont TChs, TCms et TCbs. Enfin, les températures de sortie d'air mesurée (Tair) et simulée (Tairs) sont comparées sur le graphique f.

Dans ce modèle thermique, le seul paramètre ajustable est la répartition du courant entre les trois tronçons. Dans la plupart des essais, la répartition de courant varie au cours du temps (voir VI - 3.1.2a ). L'intérêt de l'essai présenté ici est une relative stabilité de cette répartition, due en partie à

un fonctionnement nominal de la pile, et à une courte durée d'expérience. Cela facilité le calage qui est effectué par tâtonnements, car une méthode itérative n'est pas envisageable ici étant donné le temps de calcul nécessaire pour une seule simulation.

L'erreur relative est toujours inférieure à 2 %, même dans les périodes transitoires. Ceci permet en particulier d'affirmer que le calcul de la capacité thermique de la pile en fonction des propriétés physiques des matériaux et des dimensions mesurées est valable.

Remarque : la répartition de la densité de courant pour cet essai est environ : haut : 18 %, milieu et bas : 41 %.

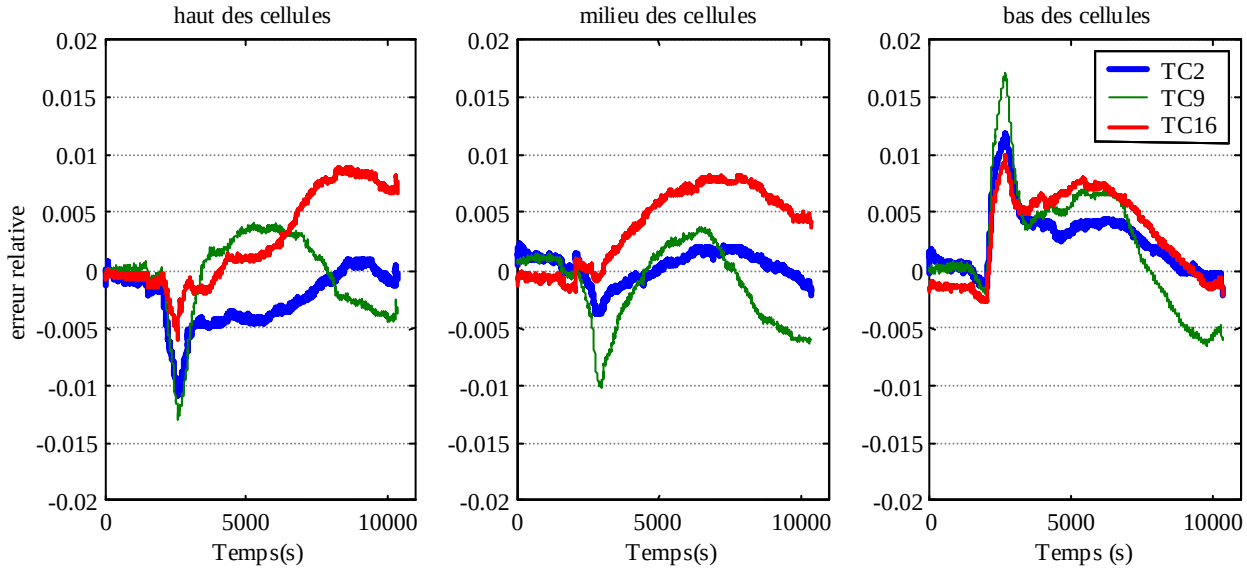



**Figure VI-31 : Erreur relative sur les températures de cellules**

### b ) Mise en évidence de la répartition de la densité de courant

La non-homogénéité de la densité de courant à la surface des électrodes est visible directement par l'observation des courbes de températures en fonction du temps. Mais l'interprétation initiale des essais était rendue difficile par la forte hétérogénéité des valeurs de températures à la surface de la pile, et c'est surtout grâce au modèle dédié à la thermique que ce phénomène a été formellement identifié.

En effet, il a été observé au cours des premiers tests de ce modèle partiel une impossibilité à décrire correctement les températures de cellules. Même en modifiant les propriétés des matériaux ou les dimensions jusqu'à des valeurs parfois aberrantes, la simulation ne parvenait pas à retrouver simultanément les températures en haut, au milieu et en bas des cellules.

Ce n'est qu'en introduisant une répartition de la densité de courant ajustable que le modèle a pu être rendre compte des effets mesurés. Comme la répartition évolue au cours du temps, il est possible d'introduire dans le modèle une répartition variable. Mais le calage devient alors très fastidieux. Il est facilité lorsque l'évolution est prévisible : c'est le cas lors d'un essai de stratification de l'anode à l'azote, où le bas des cellules s'éteint progressivement. La première figure montre l'écart entre les températures de cellule mesurées et simulées dans le cas où la répartition est uniforme. La seconde montre le résultat d'un calage avec une répartition de courant variant au cours du temps.

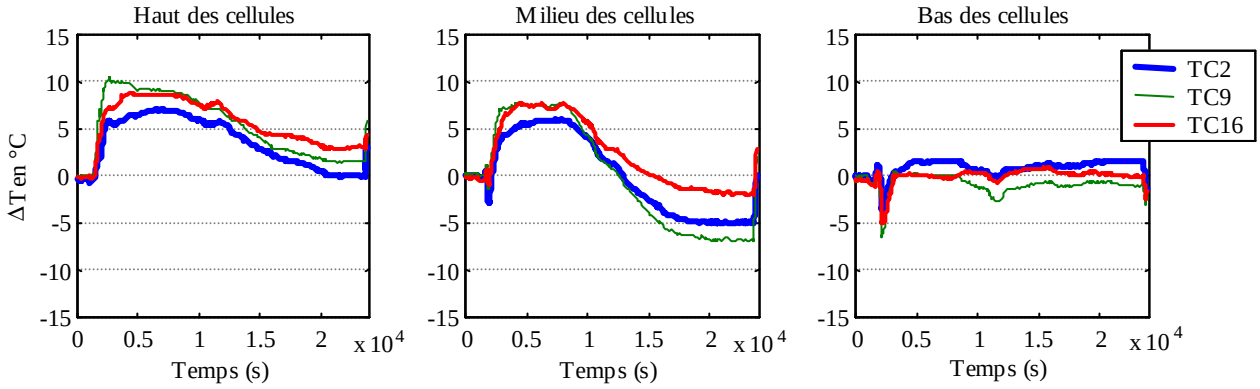



**Figure VI-32 : Erreur absolue sur les températures de cellule – répartition fixe et homogène du courant**

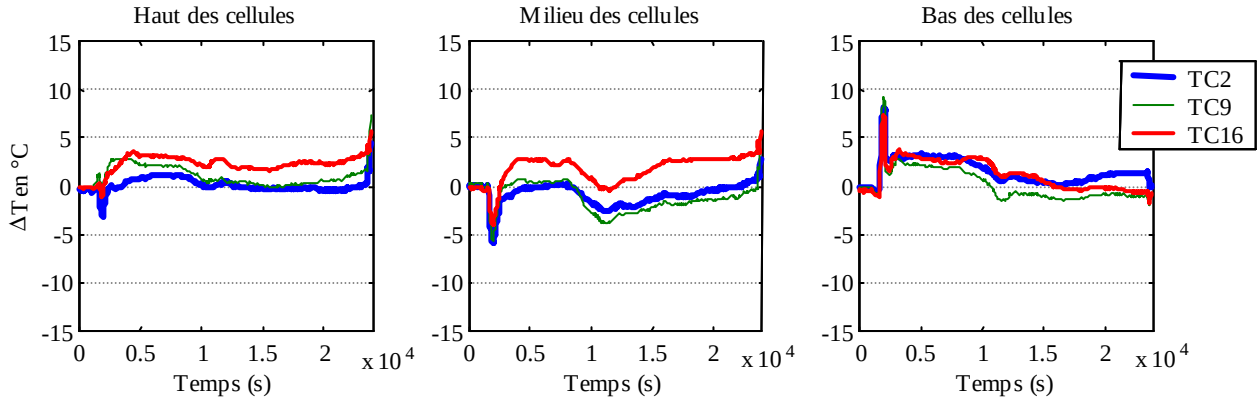



**Figure VI-33 : Erreur absolue sur les températures de cellules – répartition variable**

L'allure de la répartition du courant entre les trois tronçons au cours du temps est représentée sur la figure suivante.

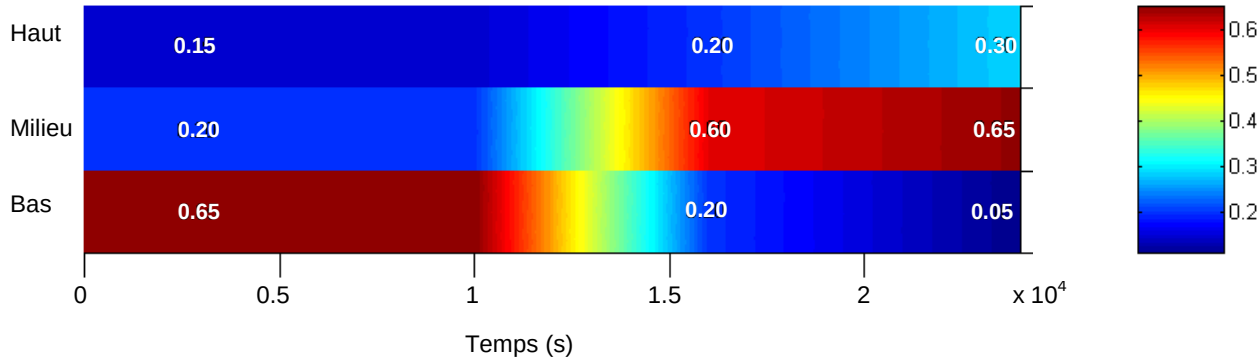



**Figure VI-34 : Evolution de la répartition du courant imposée au cours du temps**

## VI - 3.3 Validation du modèle de pile VPSTACK pour la thermique

La validation du calcul de la capacité thermique a été effectuée à l'aide du modèle partiel dédié à la thermique. Il reste à vérifier qu'il s'applique correctement au modèle complet de pile. La pile étant ramenée à une seule cellule, la température obtenue doit être la moyenne des seize cellules réelles. Seules trois températures de cellule sont mesurées en haut, au milieu et en bas. On utilise donc une moyenne approchant la moyenne des seize, au vu du profil de température calculé par le modèle dédié à la thermique. Celui-ci n'est pas fixe, et l'on observe dans certains cas une légère

dissymétrie. Comme il est impossible de deviner l'allure exacte du profil, le calcul le plus approprié et le plus simple pour la moyenne est :

$$T_{moyenne} = \frac{TC2 + 2 \cdot TC9 + TC16}{4} \qquad \text{( VI-27 )}$$

La simulation de nombreux essais a été effectuée à l'aide du modèle VPSTACK. Le résultat obtenu est typiquement le suivant :

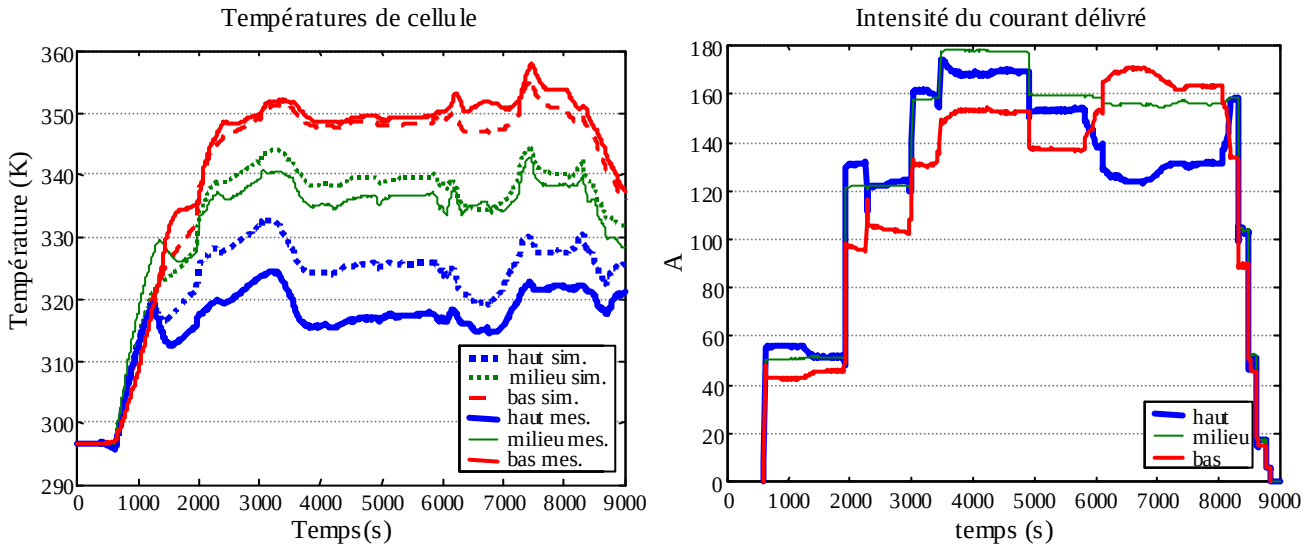



**Figure VI-35 : Températures de cellule mesurées et simulées – répartition de l'intensité (25/10/1999)**

La simulation ne permet de retrouver de manière satisfaisante que la température du bas des cellules. La répartition de l'intensité produite sur l'électrode ne correspond pas au calage effectué à l'aide du modèle dédié à la thermique. Il ne s'agit donc pas d'un problème lié à la partie thermique du modèle VPSTACK, mais plutôt à sa partie électrique : le haut des cellules présente expérimentalement des performances électriques inférieures aux prévisions. L'une des hypothèses pour expliquer cet écart est un assèchement excessif de la membrane en haut des cellules, dû à l'injection d'hydrogène sec (et pas d'eau liquide comme à la cathode). Ce phénomène est difficilement modélisable avec le modèle VPSTACK. Il est étudié plus en détail au paragraphe VI - 5.

Il est possible également que l'influence de la température sur la réponse électrique soit sous-estimée (voir paragraphe VI - 4). Pour vérifier l'origine « électrique » de l'écart observé, une simulation a été effectuée en pénalisant de manière artificielle le haut des cellules (affectation d'un coefficient ¼ au contenu en eau en haut des cellules dans la membrane $\lambda$). On observe bien un rapprochement entre les températures mesurées et simulées.

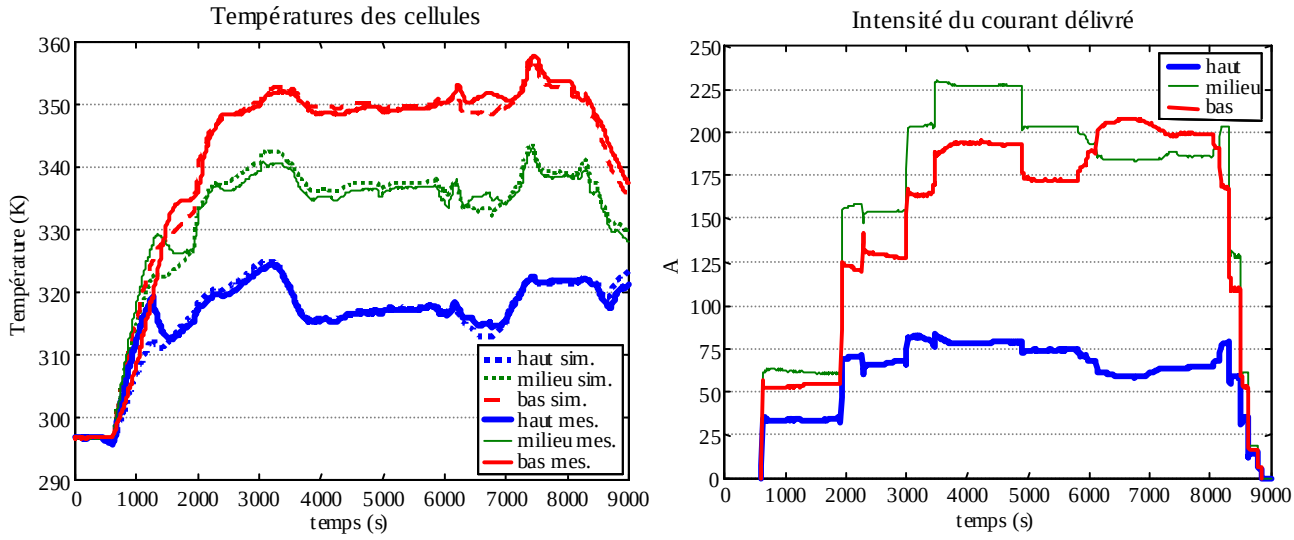



**Figure VI-36 : Idem Figure VI-35 après correction de $\lambda$ en haut des cellules**

## *VI - 4 Calage du modèle électrique*

### VI - 4.1 Identification des paramètres de la loi semi-empirique

La forme de la loi établie pour la simulation de la réponse électrique de la pile se prête bien à une identification paramétrique à l'aide d'un plan d'expériences.

Rappel de la loi semi-empirique pour la réponse électrique (voir paragraphe V - 4.2) :

$$U = E_{rev} + \eta_{activation} + \eta_{ohmique} \qquad \text{( VI-28 )}$$

avec

$$E_{rev} = 1.4824 - 1.593 \cdot 10^{-3} T + 2.1542 \cdot 10^{-5} T \ln\left(P^*_{O_2}\right) + 4.3085 \cdot 10^{-5} T \ln\left(P^*_{H_2}\right) \qquad \text{( VI-29 )}$$

$$\eta_{act} = \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T \ln\left(c^*_{O_2}\right) + \beta_4 T \ln(i) + \beta_5 T \ln\left(c^*_{H_2}\right) \qquad \text{( VI-30 )}$$

$$\eta_{ohmique} = \frac{ie_{mb}}{\sigma} \qquad \text{( VI-31 )}$$

et $$\sigma = C(33.75\lambda - 21.41)\exp\left(-\frac{1268}{T}\right) \qquad \text{( VI-32 )}$$

Les pressions $P^*$ et concentrations $c^*$ sont prises au niveau de la zone active. La valeur de la tension réversible est calculée directement à partir de la température $T$ et des pressions d'oxygène et d'hydrogène, et la surtension ohmique dépend de la conductivité protonique de la membrane, qui est calée à des mesures réalisées séparément. Il reste la surtension d'activation, qui fait l'objet d'un plan d'expérience.

#### *VI - 4.1.1 Etablissement du plan d'expériences*

La technique du plan d'expérience est une méthode permettant de minimiser le nombre d'expériences à réaliser pour l'identification paramétrique d'un modèle. Il s'agit ici d'un modèle linéaire avec interactions. Les facteurs sont au nombre de 4 : $T$, $\ln(c^*_{O2})$, $\ln(i)$ et $\ln(c^*_{H2})$.

Pour déterminer un modèle polynomial comprenant les effets linéaires de 4 facteurs et toutes leurs interactions, le nombre d'expériences à réaliser est $2^4$. Lorsque certaines interactions sont négligées, le nombre d'expériences peut être réduit. Ainsi, la forme de la loi utilisée ici permet d'utiliser un plan factoriel fractionnaire $2^{4-1}$, car seulement 3 interactions sont à prendre en compte. Ainsi la loi sur laquelle s'appliquera le plan est :

$$\eta_{act} = a_0 + a_1 T + a_2 \ln\left(c^*_{O_2}\right) + a_3 \ln(i) + a_4 \ln\left(c^*_{H_2}\right) + a_{12} T \ln\left(c^*_{O_2}\right) + a_{13} T \ln(i) + a_{14} T \ln\left(c^*_{H_2}\right) \quad \text{( VI-33 )}$$

La résolution du plan doit en principe conduire à l'élimination des facteurs 2, 3 et 4.

Le plan prévoit de réaliser 8 expériences avec des valeurs aux frontières du domaine étudié pour chacun des facteurs. On utilise alors les variables centrées réduites *x* correspondant aux variables réelles *X* :

$$x = \frac{2X - \left(X_{\min} + X_{\max}\right)}{X_{\max} - X_{\min}} \quad \text{( VI-34 )}$$

Dans le plan d'expérience, *x* vaut alors +1 ou –1.

La méthode de construction de la matrice d'expérience D permet d'obtenir une matrice du modèle M d'ordre 8 inversible telle que, si R est le vecteur des résultats expérimentaux et A le vecteur des paramètres $a_i$, on a :

$$A = M^{-1} R \quad \text{( VI-35 )}$$

**Tableau VI-3 : Matrice du modèle**

| **Expérience** | $\mathbf{a_0}$ | $\mathbf{a_1}$ | $\mathbf{a_2}$ | $\mathbf{a_3}$ | $\mathbf{a_4}$ | $\mathbf{a_{12}}$ | $\mathbf{a_{13}}$ | $\mathbf{a_{14}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | $T$ | $\ln(c^*_{O2})$ | $\ln(i)$ | $\ln(c^*_{H2})$ | $T\ln(c^*_{O2})$ | $T\ln(i)$ | $T\ln(c^*_{H2})$ |
| 1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 |
| 2 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 |
| 3 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 |
| 4 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 |
| 5 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 |
| 7 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 |
| **8** | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 |

### *VI - 4.1.2 Interprétation des résultats du plan*

#### a ) Mesures de résistance interne

Cette mesure est réalisée de façon discrète. Le principe utilisé est celui de l'interruption de courant, qui consiste à réaliser une variation brutale du courant appelé par la charge électronique et à mesurer dans la remontée de tension de la pile la partie verticale initiale.

En effet, le courant traversant chaque électrode est la somme de deux courants :

$$i(t) = i_f(t) + C_{dc} \frac{dE(t)}{dt} \quad \text{( VI-36 )}$$

où *E(t)* est le potentiel de l'électrode concernée, $C_{dc}$ est la capacité de double couche et $i_f$ est le courant faradique concernant la demi-réaction :

$$i_f(t) = nFv(t) \quad \text{( VI-37 )}$$

*v(t)* étant la vitesse de réaction ou vitesse de consommation ou de production d'électrons.

Du fait du terme impliquant la capacité de double couche dans l'équation (VI-36), lors d'un changement instantané de l'intensité totale *i(t)*, le potentiel de chaque électrode atteint un équilibre seulement après un certain temps (de quelques millisecondes à quelques secondes).

Or la tension totale de la cellule ne dépend pas que des potentiels de chaque électrode, mais aussi de la chute ohmique (dans l'électrolyte, et éventuellement aussi dans les conducteurs électroniques) :

$$U_{cellule}(t) = E_{cathode}(t) - E_{anode}(t) - Ri(t) \qquad \text{( VI-38 )}$$

Ainsi, la mesure de $\Delta U_{cellule}$ lors d'un changement brutal $\Delta i$ fait apparaître une partie quasiment verticale ayant la valeur $R\Delta i$. Cette méthode permet de mesurer $R$.

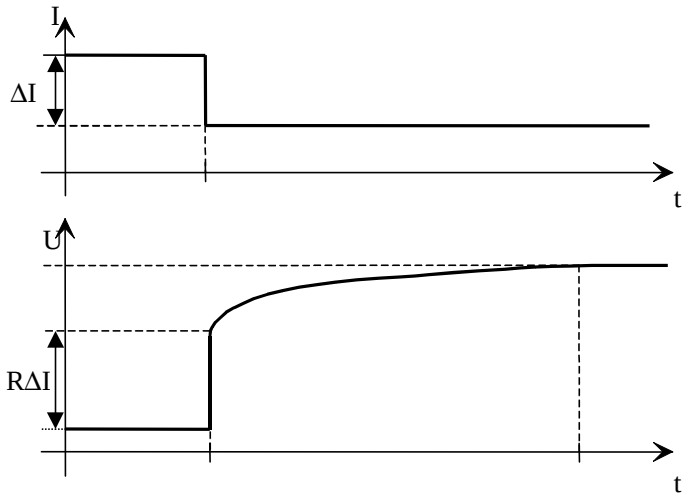



**Figure VI-37 : Réponse théorique de la tension de cellule à une variation brutale d'intensité**

Sur le banc de test PACMOD, une coupure totale du courant est effectuée au niveau de la charge. L'intensité est mesurée par l'ampèremètre de la charge, la tension est mesurée aux bornes de 8 cellules en série (la totalité des cellules ne peut pas être prise en compte pour une question de position de la masse). Un oscilloscope détecte la coupure de courant et enregistre l'allure de la tension au moment de cette coupure. Les valeurs de résistance mesurées sont reportées dans le Tableau VI-4. L'erreur de mesure est estimée à 0.5 mV pour ΔU et 1 A pour ΔI, ce qui fait une erreur relative sur la résistance inférieure à 1 % à 150 A, décroissant avec l'intensité.

**Tableau VI-4 : Résultat des mesures de résistance de cellule.**

| I (A) | Rcellule (Ω.cm²) | Upile (V) | RDMA (Nm3h) | PA2 (bar) | TA2 (°C) | RDMH (Nm3h) | PH1 (bar) | DR (lh) | TR2 (°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 0.133 | 12.8 | 3.2 | 1.5 | 63 | S.f[3],purge | 2 | 0 | 35 |
| 150 | 0.148 | 12.4 | 4.8 | 1.5 | 63 | S.f, purge | 2 | 31 | 34 |
| 200 | 0.143 | 12.1 | 6.4 | 1.5 | 74 | S.f, purge | 2 | 32 | 35 |
| 300 | 0.146 | 11.5 | 9.6 | 1.5 | 72 | S.f, purge | 2 | 50 | 37 |
| 400 | 0.143 | 11.0 | 14.3 | 1.5 | 73 | S.f, purge | 2 | 64 | 35 |
| 450 | 0.138 | 10.9 | 14.3 | 1.5 | 76 | S.f, purge | 2 | 72 | 40 |

[3] Sortie fermée avec purge automatique de période 30 secondes et de durée 0.3 secondes.

La relation entre la résistivité de l'électrode et la température n'est pas visible dans ce tableau. L'influence du contenu en eau de la membrane est sans doute un élément perturbateur à ce niveau.

Pour une épaisseur de membrane de 100 microns, la résistance de cellule calculée à l'aide de l'équation (V-113) donne des valeurs de résistance (Figure VI-38) proche des valeurs mesurées (avec $\lambda = 14$ et $C = 0.7$). Cette expression est utilisée par la suite dans le plan d'expérience.

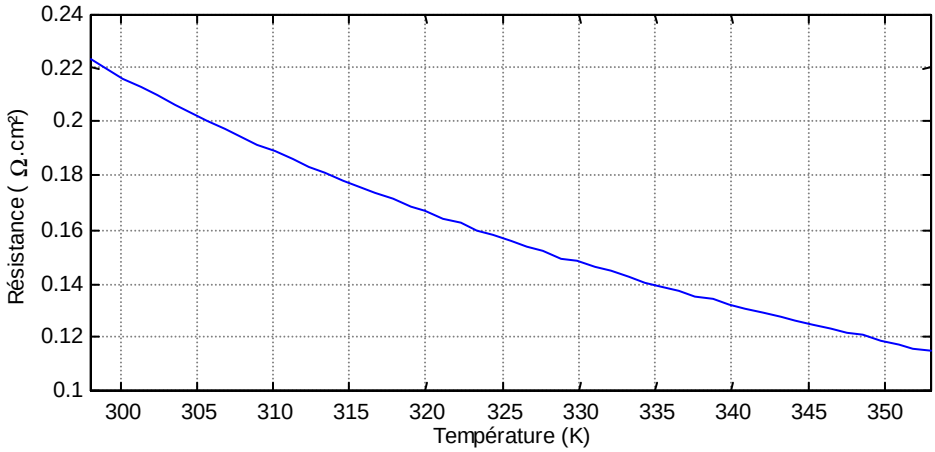



**Figure VI-38 : Evolution de la résistance de cellule calculée en fonction de la température**

### b ) Autres travaux préliminaires

Préalablement à la réalisation des essais du plan d'expérience, leur reproductibilité a été vérifiée. Cette étude (comme le plan d'expérience) suppose un conditionnement de la pile, dont le comportement peut varier en fonction de son « historique » (essai effectué précédemment). Ce conditionnement consiste en un fonctionnement à puissance maximale (à 500 A) pendant une durée de 30 minutes. Appliqué à deux essais réalisés à quelques jours d'intervalle, ce test indique une bonne reproductibilité. En revanche, les performances de la pile évoluent dans le temps et l'on observe une chute progressive de la tension au fil des mois (au bout de 12 mois, écart de 10 à 15 % à pleine puissance, décroissant en même temps que l'intensité fournie). Le résultat sur un an permet d'affirmer que la chute de performances sur un mois (durée du plan d'expérience) est négligeable.

**Tableau VI-5 : Reproductibilité d'un essai.**

| Date | RDMA | PA2 | TA2 | RDMH | PH2 | Dr | TR2 | I | Utot |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Nm3h | Bar | °C | Nm3h | bar | lh | °C | A | V |
| 25/10/99 | 24.2 | 2.9 | 79 | S.f + purge | 2.77 | 74 | 44 | 450 | 11.73 |
| 27/10/99 | 24.2 | 2.9 | 74 | S.f + purge | 2.77 | 69 | 34 | 450 | 11.69 |

La dispersion entre les seize cellules a également été étudiée, car le modèle VPSTACK se ramène à une seule cellule. L'observation de l'écart type entre les cellules montre que ce dernier augmente lorsque la tension de cellule devient anormalement basse pour une intensité donnée. C'est en particulier le cas lorsque l'on fonctionne à basse pression ou sans humidification (début d'assèchement). Ces conditions sont hors du fonctionnement nominal de la pile, et hors des frontières fixées pour le plan d'expérience.

L'écart type moyen relevé sur la série d'essais présenté sur la Figure VI-39 vaut 7.1 mV.

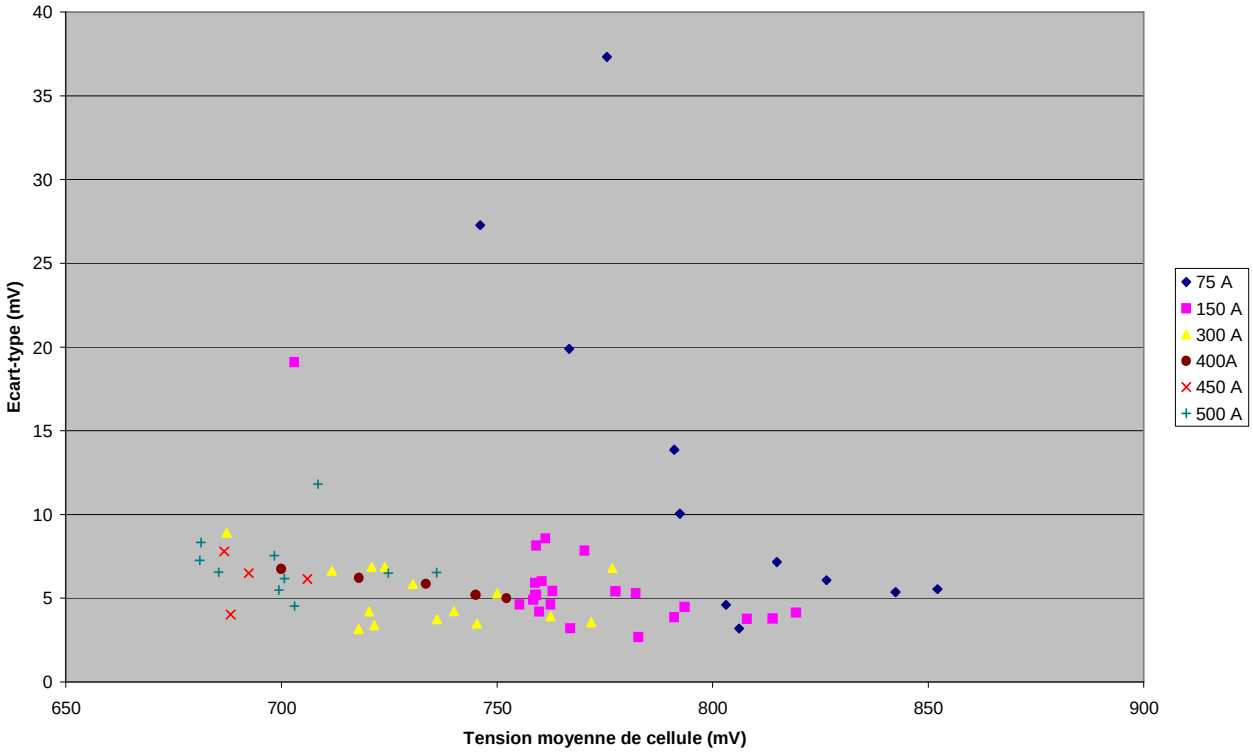



**Figure VI-39 : Ecart-type des tensions de cellules en fonction de l'intensité**

### c ) Résultats du plan d'expériences

Chaque essai du plan a été réalisé deux fois. Les essais prévus correspondant au Tableau VI-3 avec les niveaux haut et bas pour chaque facteur sont présentés dans le tableau suivant.

**Tableau VI-6 : Condition de fonctionnement demandée par le plan d'expérience et réalisée (2x).**

| Essai | T théor. (K) | T réel (K) | $c^*_{O2}$ théor. (mol/m$^3$) | $c^*_{O2}$ réel (mol/m$^3$) | i théor. (A/m²) | i réel (A/m²) | $c^*_{H2}$ théor. (mol/m$^3$) | $c^*_{H2}$ réel (mol/m$^3$) | U (V) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 323 | 314 | 0,20 | 0,23 | 333 | 331 | 1,0 | 0,94 | 12,93 |
| | | 322 | | 0,19 | | 331 | | 0,80 | 12,85 |
| 2 | 353 | 338 | 0,20 | 0,27 | 333 | 331 | 2,0 | 1,73 | 13,55 |
| | | 338 | | 0,27 | | 331 | | 1,78 | 13,62 |
| 3 | 323 | 320 | 0,40 | 0,42 | 333 | 331 | 2,0 | 1,76 | 13,32 |
| | | 323 | | 0,46 | | 331 | | 1,85 | 13,68 |
| 4 | 353 | 341 | 0,40 | 0,43 | 333 | 322 | 1,0 | 0,87 | 13,62 |
| | | 327 | | 0,48 | | 331 | | 0,95 | 13,50 |
| 5 | 323 | 312 | 0,20 | 0,20 | 3000 | 3000 | 2,0 | 1,91 | 10,44 |
| | | 313 | | 0,20 | | 3000 | | 1,90 | 10,52 |
| 6 | 353 | 331 | 0,20 | 0,23 | 3000 | 3000 | 1,0 | 0,96 | 10,93 |
| | | 331 | | 0,23 | | 3000 | | 0,95 | 10,75 |
| 7 | 323 | 313 | 0,40 | 0,40 | 3000 | 3000 | 1,0 | 0,96 | 10,78 |
| | | 311 | | 0,41 | | 3000 | | 0,96 | 10,95 |
| 8 | 353 | 331 | 0,40 | 0,42 | 3000 | 3000 | 2,0 | 1,87 | 10,71 |
| | | 333 | | 0,41 | | 3000 | | 1,84 | 10,68 |

Les conditions spécifiées sont rarement atteintes avec précision. Deux raisons viennent principalement expliquer ces écarts :

→ La pression côté air est régulée par une vanne pilotée. Les paramètres de régulation PID de la vanne correspondent à un fonctionnement nominal de la pile à 1.5 bars. En revanche, pour des pressions plus élevées, la vanne est inefficace tant qu'un débit minimum n'est pas atteint. Ceci rend difficiles les essais n° 2 et 3.

→ La température n'est pas uniforme sur la pile, et la seule valeur que l'expérimentateur puisse suivre au cours du temps sur le banc PACMOD est celle de sortie d'air. Les essais donnant des résultats difficiles à interpréter sont alors nombreux : à faible courant il est difficile d'atteindre 80°C (essais n° 2 et 4), et à fort courant c'est la température 50°C qui pose un problème (essais n° 5 et 7).

La température choisie est la moyenne de celles des cellules (équation VI-27 + moyenne des relevés haut, milieu et bas). La résistance de la membrane est calculée à partir de cette température. La régression non linéaire sur les 16 résultats du plan fourni les valeurs des coefficients $a_i$ pour les variables centrées réduites dans la loi (VI-33) :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\mathbf{a_0} = -4{,}07\cdot10^{-1}$ | $\mathbf{a_1} = 2{,}50\cdot10^{-2}$ | $\mathbf{a_2} = 1{,}74\cdot10^{-2}$ | $\mathbf{a_3} = -4{,}03\cdot10^{-2}$ |
| $\mathbf{a_4} = 2{,}98\cdot10^{-3}$ | $\mathbf{a_{12}} = 8{,}01\cdot10^{-3}$ | $\mathbf{a_{13}} = -1{,}46\cdot10^{-3}$ | $\mathbf{a_{14}} = 1{,}24\cdot10^{-2}$ |

Au vu de ces résultats et de l'écart type sur les mesures de tension, le facteur 4 et l'interaction 12 sont négligeables. Cela contredit l'attente initiale d'une élimination des facteurs 2, 3, et 4. Ceci s'explique par la faible variation de $T$ sur le domaine étudié : +/- 5 % par rapport à la valeur moyenne sur le domaine. Par rapport aux incertitudes de mesures (sur $U$, $c^*_{O2}$, $c^*_{H2}$ et même sur $T$), cet écart est trop faible pour qu'une différence entre un facteur et son interaction avec $T$ soit déterminée de manière fiable.

### *VI - 4.1.3 Calage des paramètres sur un plus grand nombre d'expériences*

Un calage plus précis a été réalisé sur une trentaine de points de fonctionnement (dont ceux du plan d'expérience) réalisés sur une période d'environ 50 jours. A cela s'ajoutent 13 points réalisés plus tard : l'injection d'azote en plus de l'hydrogène à l'anode n'était pas possible au départ.

La loi utilisée pour le calage est la suivante :

$$U - ri = b_1 + b_2 T + b_3 T \ln\left(c^*_{O_2}\right) + b_4 T \ln(i) + b_5 T \ln\left(c^*_{H_2}\right) \qquad \text{( VI-39 )}$$

$U$ étant la tension d'une cellule, et $r$ la résistance calculée à partir de la température $T$.

A partir de l'équation (VI-39), on retrouve les coefficients $\beta_1,\ldots,\beta_5$ de l'équation (VI-30) grâce à l'expression de $E_{rev}$ (VI-29) et à la relation entre $c^*$ et $p^*$ :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\beta_1 = b_1 - 1.475$ | $\beta_2 = b_2 + 8.102\cdot10^{-4}$ | $\beta_3 = b_3 - 2.1542\cdot10^{-5}$ | $\beta_4 = b_4$ | $\beta_5 = b_5 - 4.308\cdot10^{-5}$ |

Une régression linéaire est réalisée sur les essais de différentes manières :

→ Sur les 30 points de fonctionnement collectés initialement,

→ Sur les 43 points incluant les essais avec injection d'azote à l'anode,

| | $b_1$ | $b_2$ | $b_3$ | $b_4$ | $b_5$ | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 points | $5.343 \cdot 10^{-1}$ | $1.751 \cdot 10^{-3}$ | $1.408 \cdot 10^{-4}$ | $-1.144 \cdot 10^{-4}$ | $5.955 \cdot 10^{-5}$ | 0.974 |
| 43 points | $5.130 \cdot 10^{-1}$ | $1.795 \cdot 10^{-3}$ | $1.466 \cdot 10^{-4}$ | $-1.108 \cdot 10^{-4}$ | $6.895 \cdot 10^{-5}$ | 0.973 |

Le coefficient $R^2$ obtenu semble acceptable dans les trois cas. La comparaison observations – valeurs calées est représentée ci-dessous pour les 43 points :

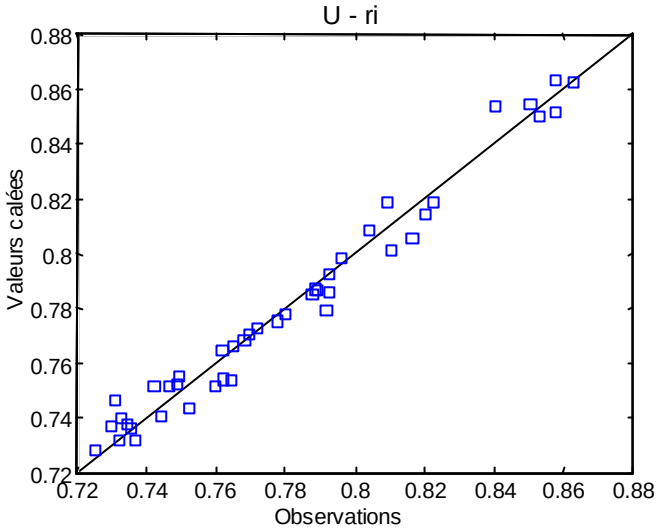



**Figure VI-40 : Comparaison expérience - valeur calée pour 43 points**

Les coefficients obtenus pour les 43 points sont retenus et donnent les valeurs suivantes :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\beta_1 = -9.620 \cdot 10^{-1}$ | $\beta_2 = 2.605 \cdot 10^{-3}$ | $\beta_3 = 1.251 \cdot 10^{-4}$ | $\beta_4 = -1.108 \cdot 10^{-4}$ | $\beta_5 = 2.587 \cdot 10^{-5}$ |

Malgré le bon accord entre valeurs mesurées et calculées, ce modèle reste empirique. En effet les valeurs de $\alpha_a$ et $\alpha_c$ peuvent être calculées, et l'on obtient :

$$\alpha_c = \frac{4\beta_3 F}{R + 4\beta_3 F} = 0.85 \ ; \ \alpha_a = \frac{R}{R + 2\beta_5 F} = 0.62 \qquad \text{( VI-40 )}$$

Mais avec ces coefficients et d'après l'équation (V-99), on devrait trouver $\beta_4 = -3{,}5 \cdot 10^{-4}$, ce qui n'est pas le cas.

Cela peut s'expliquer par la principale approximation de ce calage : la valeur de la résistance interne dans la membrane. Sa mesure aurait été un élément important pour ce travail. Mais celle-ci nécessite des équipements spéciaux n'existant pas à l'heure actuelle dans le commerce, et la procédure d'interruption de courant perturbe trop le fonctionnement de la pile pour être utilisé au cours de ces essais.

### VI - 4.2 Validation du modèle VPSTACK pour l'électrique

Les coefficients $\beta_1, \ldots, \beta_5$ sont utilisés dans le modèle VPSTACK, et les résultats obtenus sont acceptables : l'écart relatif entre la tension mesurée et celle calculée dépasse rarement 2 % sur les essais simulés. L'exemple choisi pour l'hydraulique et la thermique est repris ici (25/10/1999). Les simulations comparées à l'expérience sont les mêmes que celles réalisées pour la thermique (voir Figure VI-35 et Figure VI-36). La simulation dite « corrigée » prévoit une résistance de membrane supérieure à la prévision ($\lambda$ divisé par 4) en haut des cellules, permettant de retrouver une

répartition de la densité de courant en accord avec le modèle dédié à la thermique, et des températures de cellules correspondant à l'expérience.

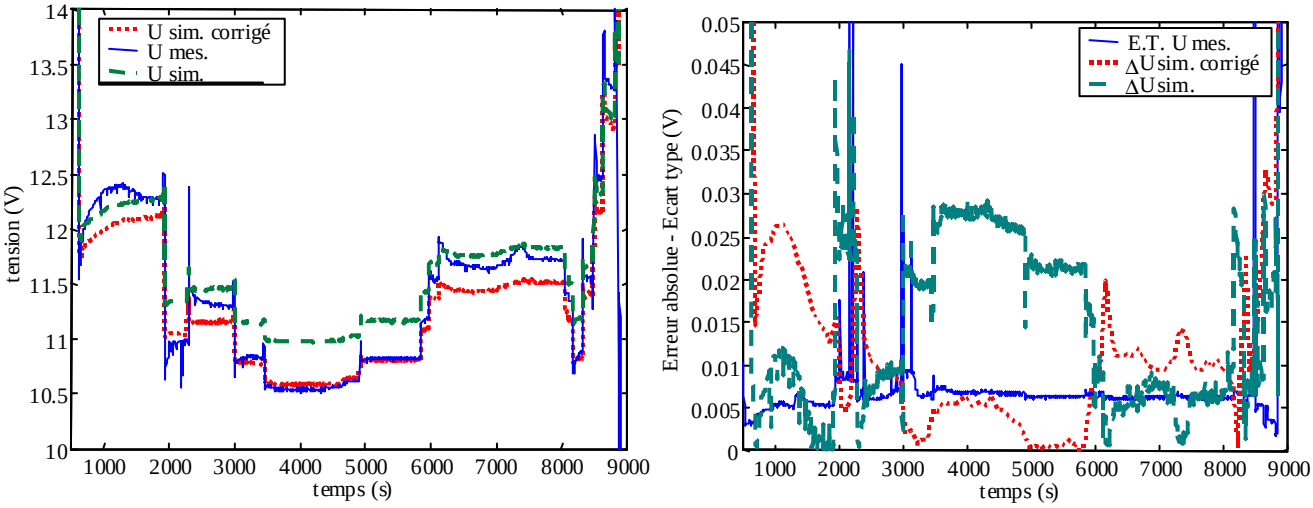



**Figure VI-41 : Tension de pile simulée et mesurée – Comparaison entre écart type (E.T.) et erreur (ΔU)**

L'effet de la correction de $\lambda$ sur la tension simulée est peu important par rapport aux effets constatés sur les températures et la répartition de courant (page 157). Même si l'erreur moyenne est plus faible avec $\lambda$ corrigé, la différence est faible.

## *VI - 5 Transferts de matière*

Cette partie est dédiée à deux transferts de matières liés au cœur de pile : le transfert d'eau dans la membrane et la perméation d'azote, ainsi que leur impact sur le compartiment anode.

### VI - 5.1 Transfert de l'eau liquide

#### *VI - 5.1.1 Résultats expérimentaux*

Les seules mesures accessibles sont les quantités d'eau sortant des compartiments anode et cathode (eau liquide + vapeur). La précision de la mesure est de 0.02 l. La plupart des mesures a été effectuée sur une durée de 10 à 15 mn, ce qui correspond à une précision à 0.1 l/h près. Seuls les essais des 06/09, 15 et 18/10 correspondent à plusieurs heures d'essais, avec une précision à 0.01 l/h environ. Pour certaines mesures, la quantité totale produite (anode + cathode) se trouve en dessous de la valeur théorique attendue. Cette erreur, sans doute liée à une erreur de manipulation, n'a pas été clairement expliquée. Ainsi, ces mesures sont très délicates, et la marge d'erreur calculée est parfois largement dépassée.

**Tableau VI-7 : Eau recueillie en sortie d'anode (H2) et de cathode (Air)**

| Date | H2 (l/h) | Air (l/h) | I (A) | Total produit | Total théorique |
|---|---|---|---|---|---|
| 06/09/1999 | 0,13 | 0,11 | 75 | 0,24 | 0,40 |
| 23/08/1999 | 0,26 | 0,62 | 150 | 0,88 | 0,81 |
| | 0,23 | 0,62 | 150 | 0,85 | 0,81 |
| | 0,11 | 0,63 | 150 | 0,74 | 0,81 |
| | 0,29 | 0,40 | 150 | 0,69 | 0,81 |
| **Moyenne** | **0,22** | **0,57** | **150** | **0,79** | **0,81** |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 31/08/1999 | 0,24 | 1,25 | 300 | 1,49 | 1,61 |
| | 0,46 | 1,43 | 300 | 1,89 | 1,61 |
| | 0,17 | 0,97 | 300 | 1,14 | 1,61 |
| **Moyenne** | **0,29** | **1,22** | **300** | **1,51** | **1,61** |
| 02/09/1999 | 0,29 | 2,17 | 450 | 2,46 | 2,42 |
| Essais avec anode fonctionnant en sortie complètement fermée | | | | | |
| 15/10/1999 | 0,21 | | 150 | | 0,81 |
| 18/10/1999 | 0,21 | | 300 | | 1,61 |

Ces mesures ont toutes été effectuées aux même pressions (1,5 bars à la cathode, 2 bars à l'anode). L'influence des paramètres de fonctionnement (débits d'air, d'eau, purges à l'anode ou non, température…) n'est pas détectable. L'intensité ne semble pas non plus avoir d'impact notable.

Ainsi, la constance des débits observés pourrait témoigner de l'absence d'électro-osmose (dont l'influence serait visible avec les changements d'intensité). Finalement, on observe une diffusion d'eau selon un débit moyen de 0.24 l/h, à + ou – 0.10 l/h près.

### *VI - 5.1.2 Validation du modèle VPSTACK*

Le modèle du transfert d'eau dans la membrane intégré à VPSTACK ne permet pas de retrouver les résultats expérimentaux exposés ci-dessus. La simulation donne souvent des débits d'eau supérieurs à ceux mesurés (ex : 0.6 l/h pour la simulation de l'essai du 25/10).

Deux raisons expliquent ces écarts :

→ Le modèle est basé sur des résultats de la littérature, concernant des membranes Nafion. La membrane utilisée dans la pile De Nora est semble-t-il une membrane Gore, d'épaisseur environ 100 µm. Il n'a pas été possible dans le temps de la thèse d'étudier séparément un échantillon de cette membrane. Devant ce manque d'information, il semble préférable pour l'instant d'en rester à un modèle validé par des résultats de la littérature.

→ Comme cela a déjà été évoqué dans les paragraphes précédents, il est probable que la membrane soit anormalement asséchée au voisinage de l'entrée d'hydrogène, sur une portion non négligeable de la surface des électrodes. Ce phénomène ne peut pas être simulé par le modèle VPSTACK du fait du découpage de la pile en tronçons homogènes. Cela expliquerait que le débit d'eau simulé soit supérieur à celui mesuré, puisqu'un assèchement fait considérablement chuter la diffusivité de l'eau dans la membrane.

La solution consistant à imposer un flux d'eau constant correspondant à l'expérience ne semble pas appropriée. En effet, deux problèmes se posent : premièrement, comment répartir ce flux entre les tronçons ? Deuxièmement, lorsque la quantité d'eau produite devient inférieure à cette mesure, l'anode « pompe de l'eau à la cathode », même si celle-ci est asséchée ! Ces deux problèmes sont couplés : la répartition non homogène de la densité de courant peut créer localement un déficit d'eau produite. Beaucoup de questions sont ici aussi laissées sans réponse par manque d'information sur cette membrane.

Le transfert d'eau n'est pas négligeable vis-à-vis de la gestion globale de l'eau dans le système. Il nécessite une étude approfondie de la membrane utilisée dans la pile.

## VI - 5.2 Calage du coefficient de perméation d'azote

En fonctionnement normal (sortie d'anode fermée + purges) la perméation d'azote n'est pas détectable : l'ordre de grandeur de ce flux est le litre par heure, à comparer à la quantité

d'hydrogène consommée (1 $Nm^3/h$ à 150 A). Son effet ne peut se sentir que lorsque le mélange ne sort pas de l'anode, ou à un très faible débit.

Lorsque l'anode peut fonctionner en mode de recirculation, l'azote se concentre petit à petit dans le circuit, la circulation assurant un mélange homogène des constituants. Des prélèvements réguliers permettent alors de suivre l'évolution de la concentration en azote et de remonter ensuite au coefficient de perméation.

Sur le banc PACMOD, seul le mode « dead-end » est possible. La seule manière d'accéder à cette information est l'analyse du gaz sortant de la pile avec un débit du même ordre de grandeur que le flux de perméation. Dans ce cas, le flux d'azote est mesurable, mais la concentration en azote n'est pas homogène dans le compartiment. La détermination du coefficient de perméation est alors rendue peu précise par l'existence de ce gradient de pression partielle entre l'entrée et la sortie, le flux de perméation étant fonction de cette pression partielle.

Suite à un arrêt dû à un problème technique, le dispositif d'analyse des gaz du banc n'a pas été utilisé, au vu des incertitudes attendues sur ces mesures.

C'est l'analyse d'essais d'étouffement par stratification à l'anode qui permet alors d'obtenir une approximation du coefficient de perméation $P_e$. Ce phénomène a lieu lorsque la sortie d'anode reste fermée pendant plusieurs heures de fonctionnement. L'anode se remplit petit à petit d'azote (c'est la stratification), « poussé » vers le fond des cellules par l'hydrogène consommé venant de l'entrée de la cellule (Figure VI-42). L'augmentation de la pression partielle d'azote au fond des cellules peut, selon le cas, mener à un retournement du flux d'azote à cet endroit. Ainsi, lorsque le rapport entre les pressions totales à l'anode et à la cathode est favorable, le mécanisme tend vers un équilibre. A ce moment, les cellules ne fonctionnent plus que dans leur partie supérieure, et la partie étouffée, pleine d'azote, occupe une fraction du volume total qui est principalement fonction du rapport des pressions totales.

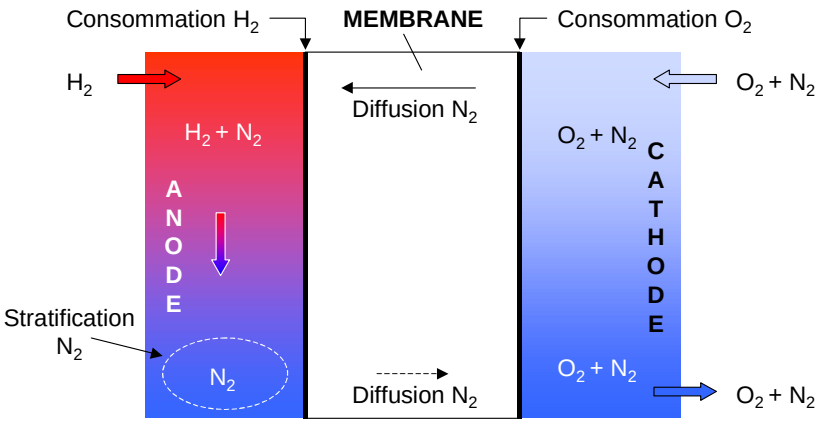



**Figure VI-42 : Stratification de l'azote à l'anode (échanges avec la cathode)**

Un modèle simplifié de la stratification permet de calculer une valeur approchée du coefficient de perméation. On suppose que la diffusion de l'azote dans l'hydrogène est négligeable, et donc qu'un front d'épaisseur nulle sépare deux volumes : l'un en bas ne contient que de l'azote et de la valeur d'eau, et l'autre en haut ne contient que de l'hydrogène et de la vapeur d'eau (Figure VI-43). La fraction de vapeur est supposée constante et uniforme. La pression partielle d'azote à la cathode est supposée uniforme.

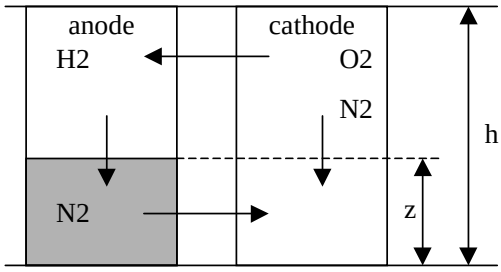



**Figure VI-43 : schéma simplifié du front de stratification**

L'écriture des flux de perméation pour chaque volume est la suivante :

$$F_{N_2,haut} = \frac{h-z}{h} S \frac{Pe}{e_{mb}} \left( P_{N_2,haut} - P_{N_2,cat.} \right) \qquad \text{( VI-41 )}$$

$$F_{N_2,bas} = \frac{z}{h} S \frac{Pe}{e_{mb}} \left( P_{N_2,bas} - P_{N_2,cat.} \right) \qquad \text{( VI-42 )}$$

*S* est la surface totale d'échange, $e_{mb}$ l'épaisseur de la membrane. On a par hypothèse :

$P_{N_2,haut} = 0$ ; $P_{N_2,bas} = P_{anode} - P_{vapeur}$ ; et $P_{N_2,cath.} = 0.85\left(P_{cathode} - P_{vapeur}\right)$

Le bilan d'azote sur le volume bas à l'anode est :

$$\frac{\left(P_{anode} - P_{vapeur}\right) V_{anode}}{RTh} \frac{dz}{dt} = F_{N_2,haut} - F_{N_2,bas} \qquad \text{( VI-43 )}$$

La résolution de cette équation différentielle donne :

$$\frac{z}{h} = \frac{0.85\left(P_{cathode} - P_{vapeur}\right)}{P_{anode} - P_{vapeur}} \left( 1 - \exp\left( -\frac{SPeRT}{e_{mb} V_{anode}} t \right) \right) \qquad \text{( VI-44 )}$$

Lorsque l'équilibre est atteint, l'expression de *z/h* n'est fonction que des pressions à l'anode et à la cathode. Avant cela, le déplacement du front de stratification est le même quelles que soient les pressions et l'intensité.

La mesure permettant de détecter l'avancement de la stratification est la tension de cellule. La progression du front réduit la surface où a lieu la réaction, ce qui a pour effet d'augmenter la densité de courant locale. Ainsi, il existe une proportion limite de surface d'électrode en fonction du courant total demandé, au-delà de laquelle la densité de courant locale devient impossible à fournir. Dans ce cas la tension s'écroule. Mais pour des intensités moyennes, et en choisissant une pression plus élevée à l'anode qu'à la cathode, un équilibre est souvent possible pour la tension. Les perturbations dues à la fluctuation de certains paramètres de fonctionnement permettent rarement d'observer précisément l'atteinte d'un équilibre. On peut tout de même estimer qu'il est atteint à 90 ou 95 % sur la Figure VI-44.

Le temps de chute de la tension est de 12000 secondes. Un autre essai à 300 A fournit la même valeur (l'intensité n'intervient pas ici). Le coefficient de perméation correspondant vaut :

→ $Pe = 1.7 \cdot 10^{-14}$ mol.m$^{-1}$.Pa$^{-1}$.s$^{-1}$ si l'équilibre est atteint à 95 %,

→ $Pe = 1.3 \cdot 10^{-14}$ mol.m$^{-1}$.Pa$^{-1}$.s$^{-1}$ s'il est atteint à 90 %.

Ces estimations sont en accord avec les valeurs disponibles dans la littérature [66].

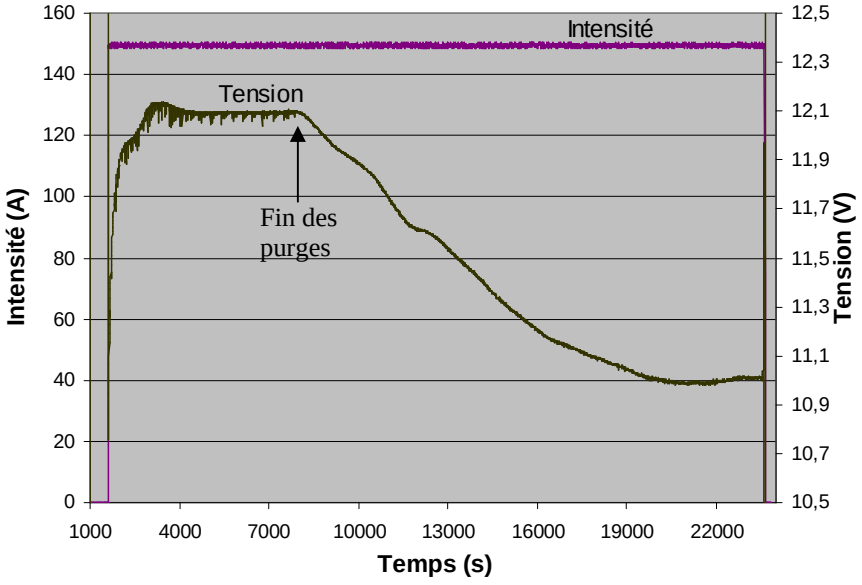



**Figure VI-44 : Essai de stratification de l'anode avec équilibre final**

## VI - 5.3 Retour sur les transferts de matière à l'anode et évaluation de leur effet sur la réponse électrique

Les transferts d'eau et d'azote au travers de la membrane ont un impact important sur ce qui se passe à l'anode au cours du fonctionnement de la pile. Un modèle détaillant les phénomènes mis en jeu permet de se rendre compte de l'influence de la diffusion en phase gazeuse dans ce compartiment, et de la répartition des différentes espèces (hydrogène, azote, eau liquide et vapeur) entre l'entrée et la sortie. Ce modèle est encore sommaire, mais les premiers résultats de simulation fournissent des renseignements intéressants pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

### *VI - 5.3.1 Construction du modèle*

Comme le modèle dédié à la thermique, ce modèle spécifique utilise une grande part du modèle complet VPSTACK. Ici, la simplification est importante au niveau de la structure, du compartiment cathode et du cœur de pile :

→ Structure : la structure est quasiment absente de ce modèle, puisque le fluide à l'anode est à une température constante fixée au départ, qui est aussi la température du reste de la pile.

→ Compartiment cathode : Sa température étant fixée, la composition du mélange gazeux évolue seulement en fonction de la densité de courant locale le long de l'écoulement. Ni le contenu en eau, ni les pertes de pression ne sont calculées (la pression est uniforme).

→ Cœur de pile : La réponse électrique est modélisée comme dans VPSTACK. Les transferts de matière sont soit calculés (azote), soit imposés (eau).

La pression est constante tout au long de l'écoulement. La diffusion de l'azote dans l'hydrogène est prise en compte. Ce modèle n'a pas pu être développé en totalité dans le temps de la thèse : l'influence de la présence de vapeur d'eau dans le mélange gazeux sur les phénomènes de diffusion, a été négligée ici. La pression partielle de vapeur est simplement retranchée à la pression totale comme dans le modèle développé au paragraphe précédent, et le mélange gazeux à l'anode est assimilé à un mélange binaire azote/hydrogène. Ce modèle devra donc être complété pour être

parfaitement valable. Malgré cela, il permet de se faire une idée de l'allure du front de stratification de l'anode en sortie fermée.

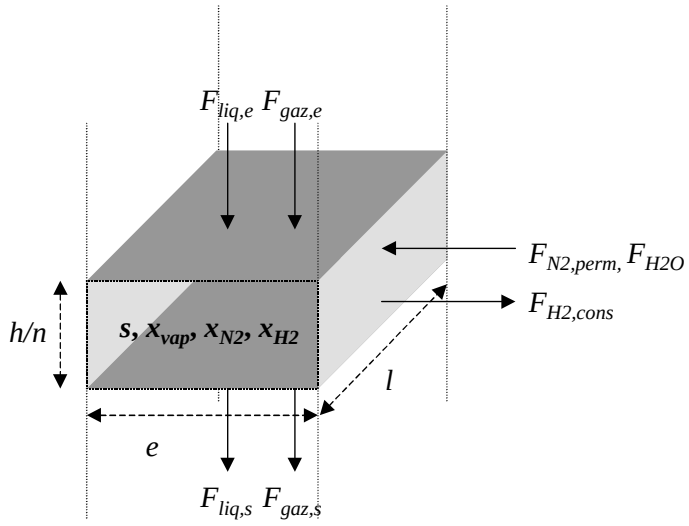



**Figure VI-45 : schéma d'un tronçon à l'anode**

Le modèle consiste à établir le bilan de matière pour chaque espèce sur le tronçon, considéré comme un volume homogène. Les équations de ce modèle sont détaillées en annexe 8.

### *VI - 5.3.2 Simulation plus précise de la stratification d'azote*

La stratification d'azote entraîne souvent un étouffement et la chute complète des performances des cellules. Mais lorsque la pression est plus forte à l'anode qu'à la cathode, un équilibre est souvent atteint au bout de quelques heures. Si l'intensité est suffisamment faible, la densité de courant locale aux endroits où les cellules sont restées actives se situe dans le domaine étudié lors de la validation de la réponse électrique.

Ainsi, il est possible de simuler la chute de tension observée au cours d'un essai avec sortie d'anode complètement fermée (15/10/1999). L'intensité vaut ici 150 A, les pressions sont de 2 bars à l'anode et 1,5 bars à la cathode. La température moyenne de la pile est d'environ 70°C. D'après l'équation (VI-44), la fraction de pile fonctionnant encore une fois l'équilibre atteint est d'environ 40 %. La densité de courant locale à l'équilibre correspond alors à un fonctionnement à 375 A dans des conditions normales de fonctionnement, ce qui est largement inférieur à 500 A (limite du domaine étudié pour la réponse électrique).

La comparaison entre simulation et expérience est présentée sur la Figure VI-46 pour la tension de cellule. La cellule équivalente à la pile a été découpée en 21 tronçons selon *z*. Le tronçon 1 correspond au haut des cellules (entrée d'hydrogène), et le 21 au bas (sortie). L'adéquation entre les deux courbes est bonne. Le tracé de la fraction molaire d'azote le long de la cellule en fonction du temps montre l'évolution du front de saturation.

L'équilibre ne semble pas encore tout à fait atteint à la fin de la simulation, alors que la tension expérimentale semble bien stabilisée. Ceci pourrait indiquer que le coefficient de perméation utilisé ici est trop faible ($1.3 \cdot 10^{-14}$). Mais il est difficile d'affirmer que cette stabilisation expérimentale est réelle et non pas due à une perturbation extérieure (fluctuation de débit ou de température ailleurs dans la pile).

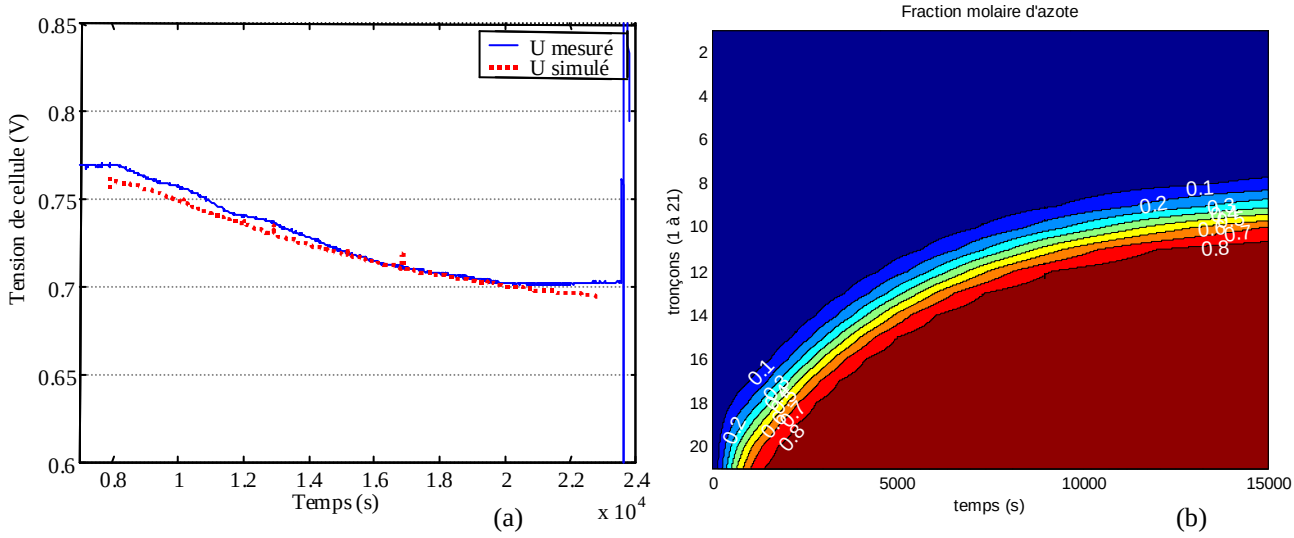



**Figure VI-46 : Comparaison simulation – expérience pour la tension de cellule (a) – Allure du front de saturation simulé (b)**

### *VI - 5.3.3 Simulation de l'assèchement en entrée de pile*

Cette étude n'est destinée qu'à apporter un élément de réponse dans la recherche des causes de dysfonctionnement de la pile. En effet, les hypothèses simplificatrices faites dans ce modèle sont nombreuses :

→ L'absence de diffusion de la vapeur dans le mélange pourrait exagérer l'ampleur d'un assèchement de l'entrée. Mais avec un fonctionnement comprenant une purge toutes les 30 secondes, la cinétique de l'évaporation est prédominante sur la diffusion.

→ L'écoulement diphasique et la cinétique d'évaporation sont modélisés de la même façon qu'à la cathode, sans qu'aucune vérification expérimentale ne soit possible. Ce manque donne à cette étude un aspect uniquement qualitatif.

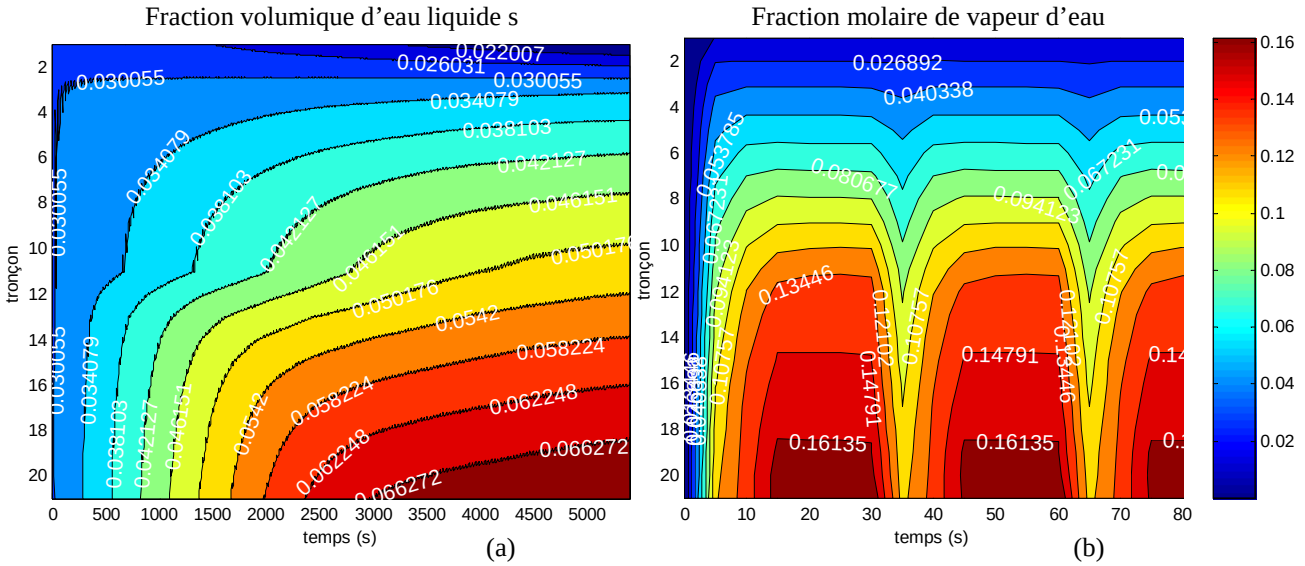



**Figure VI-47 : Evolution de la saturation le long de l'écoulement pendant 1h30 (a), et de la fraction de vapeur d'eau sur 80 secondes (b)**

Remarque sur la Figure VI-47 (a) : les variations brusques observées sur les courbes iso-saturation au niveau du tronçon n°11 correspondent à une rupture de pente sur la courbe de température imposée à la cellule (croissance rapide du haut au milieu, puis croissance plus lente du milieu jusqu'en bas).

La fraction de vapeur proche de l'entrée d'hydrogène est faible, et éloignée de la fraction de saturation. Les purges aggravent encore le phénomène en évacuant régulièrement une grande partie de la vapeur. A ceci s'ajoute un assèchement progressif du poreux, puisque la saturation chute lentement sur les premiers tronçons. Il est donc probable que la pile s'assèche progressivement à cause de l'injection d'hydrogène sec.

S'il n'est pas tenu compte de la diffusion qui aurait tendance à limiter légèrement ce phénomène, il n'est pas non plus tenu compte d'une réduction de l'arrivée d'eau liquide par la membrane en haut de la pile. En effet, en l'absence de données expérimentales, le flux d'eau entrant dans chaque tronçon depuis la membrane est considéré constant et homogène du haut en bas de la pile. Dans la réalité, un assèchement de la membrane aurait pour effet de réduire, voire d'annuler ce flux de diffusion par la chute du coefficient de diffusion (qui dépend de $\lambda$). De plus, la production de courant étant plus faible en haut des cellules, la production d'eau l'est aussi.

Ces arguments sont en faveur d'un assèchement anormal de la membrane au voisinage de l'entrée d'hydrogène. Tout comme la stratification, cet assèchement n'est pas modélisable dans un modèle tel que VPSTACK. De même, le modèle utilisé ici reste incomplet. Une étude plus approfondie de ce phénomène est nécessaire pour valider ces premiers résultats.

# Chapitre VII - Exploitation du modèle

Table des Matières

VII - 1 SIMULATION DU FONCTIONNEMENT D'UN GROUPE ELECTROGENE ..... 174

*VII - 1.1 La mise en œuvre du modèle sous Matlab/Simulink..... 174*

*VII - 1.2 Exemple de simulation ..... 176*

VII - 2 ANALYSE DE RESULTATS DE SIMULATION ..... 178

*VII - 2.1 Influence de la température initiale de la pile – gestion thermique ..... 179*

*VII - 2.2 Suivi du contenu de la réserve d'eau – gestion hydrique ..... 181*

*VII - 2.3 Impact du comportement dynamique du compresseur ..... 183*

Ce travail de thèse est centré sur la réalisation du modèle de pile et sur sa validation expérimentale. Les modèles de composants auxiliaires n'ont pas été validés, et ils restent parfois très sommaires. Il est néanmoins possible d'obtenir avec ce modèle des informations intéressantes quant au fonctionnement dynamique d'un groupe électrogène à pile à combustible.

L'application du simulateur de groupe électrogène obtenu n'a fait l'objet que d'une étude rapide, qu'il conviendra de compléter par la suite. L'objectif de cette partie est plus d'illustrer les possibilités offertes par le modèle de groupe électrogène que de présenter l'interprétation de résultats de simulation.

## *VII - 1 Simulation du fonctionnement d'un groupe électrogène*

### VII - 1.1 La mise en œuvre du modèle sous Matlab/Simulink

Il a peu été question jusqu'ici de l'aspect numérique du problème, à savoir l'utilisation du logiciel Matlab/Simulink pour exécuter la simulation du système modélisé.

Matlab est un environnement de programmation et de calcul mathématique. Il sert de base à un certain nombre d'interfaces dédiées à diverses utilisations (ex. : traitement du signal). L'une des principales est Simulink, dédiée à la modélisation dynamique des systèmes. Cette interface graphique de Matlab utilise principalement les ressources concernant la résolution des équations différentielles ordinaires en fonction du temps.

L'originalité de ce type de programmation est l'utilisation d'une interface graphique. Celle-ci permet de dessiner à l'écran la représentation d'un système comme on le ferait sur le papier. Un système complet est constitué sous Simulink d'un certain nombre de boîtes, dans lesquelles sont modélisés les phénomènes. Les échanges d'information entre les boîtes ou sous-systèmes sont matérialisés par des flèches. Chaque sous-système contient ce même type de représentations en boites reliées entre elles, jusqu'à ce que l'on atteigne la loi physique ou mathématique représentant un phénomène élémentaire. Cette loi est représentée par des blocs élémentaires qui réalisent des opérations simples sur les variables véhiculées par des flèches (Figure VII-1). On trouve par exemple des blocs additionneurs, multiplicateurs, intégrateurs… L'ensemble de ces boites imbriquées les unes dans les autres donne une construction hiérarchique du modèle, correspondant à la décomposition réalisée au cours de l'analyse système.

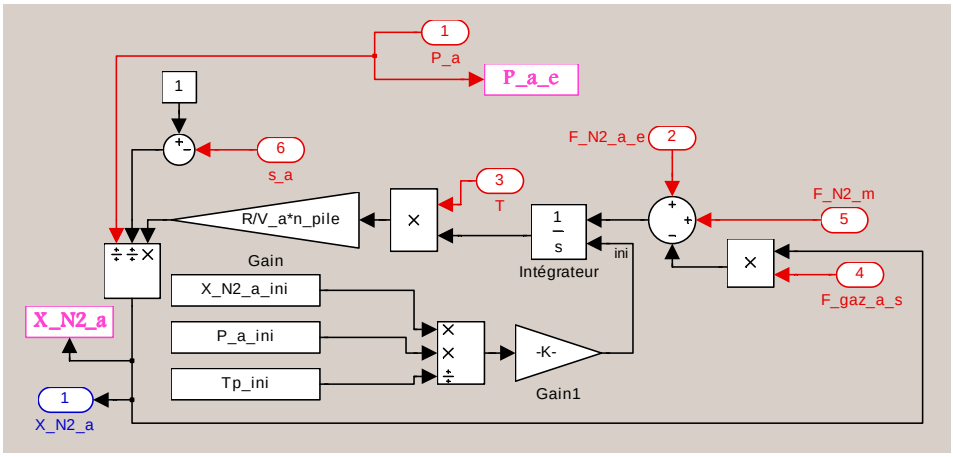



**Figure VII-1 : Exemple de sous-système élémentaire : bilan d'azote à l'anode**

Dans le modèle de groupe électrogène, la pile est donc une boite possédant des entrées et des sorties. Comme pour tous les autres blocs du modèle de groupe électrogène, celles-ci ont été définies à partir de l'analyse système. A partir de cela, il sera toujours possible de remplacer ce

modèle particulier par un autre modèle représentant une autre pile. Il suffira que ce dernier ait les mêmes entrées et sorties.

Le modèle de groupe électrogène est présenté sur la figure suivante. Certains sous-systèmes identifiés lors de l'analyse système y apparaissent en deux parties. C'est le cas des conditionnements entrée-sortie anode et cathode, qui sont séparés en deux pour une question de lisibilité du modèle (Figure VII-2). Le système simulé a été décrit au chapitre IV - 2, et certains points ont été détaillés en annexe 5, en particulier les stratégies de régulations utilisées, que l'on retrouve dans les blocs « Superviseur ».

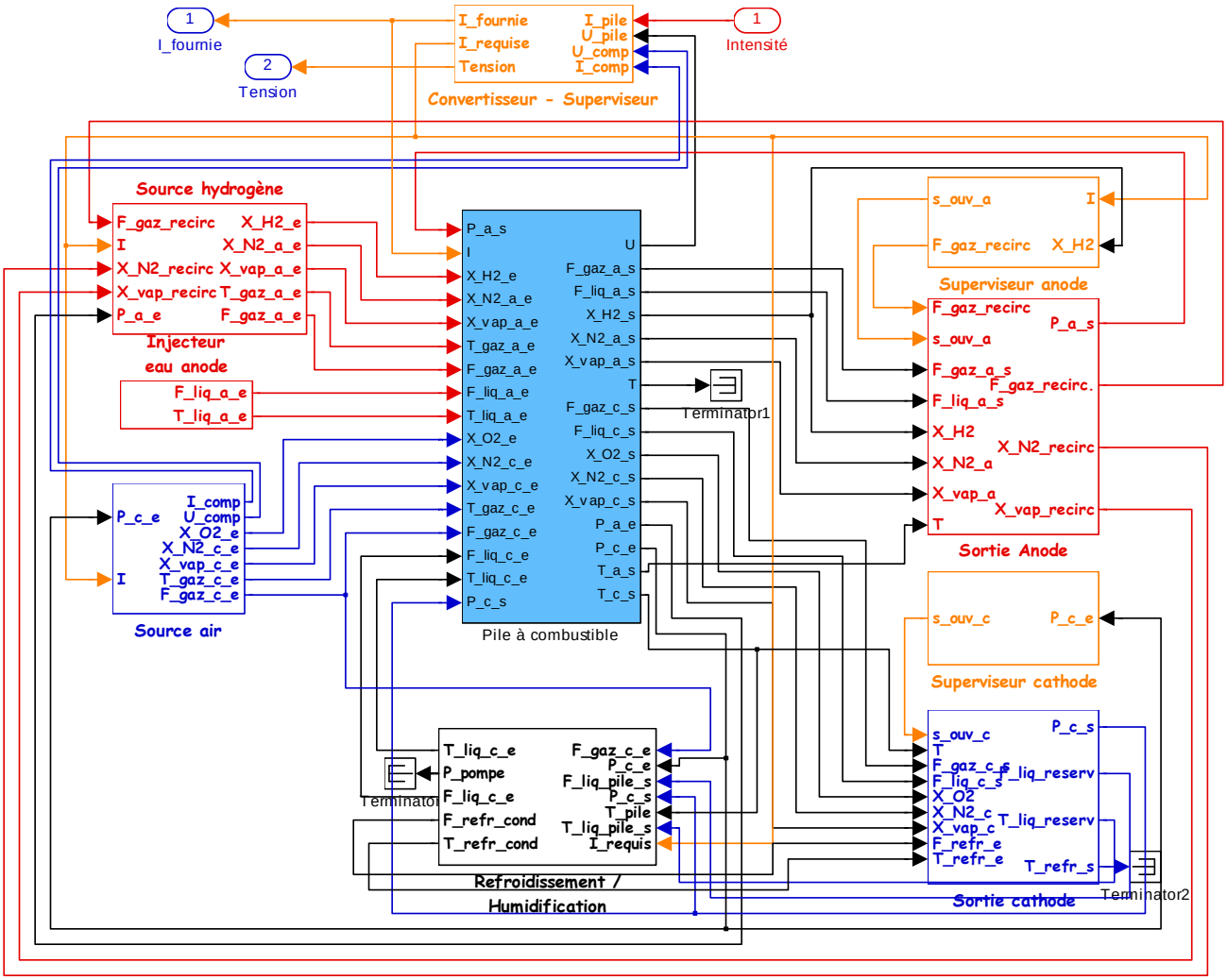



**Figure VII-2 : Le modèle de groupe électrogène**

Une fois le modèle construit graphiquement, il ne reste qu'à fournir au solveur les états initiaux du système. La résolution numérique est alors transparente pour l'utilisateur, qui a le choix entre plusieurs algorithmes. La principale différence entre ces algorithmes est l'évolution du pas de temps en cours de simulation. Certains d'entre eux ne permettent pas de fortes variations du pas, et sont donc applicables à des phénomènes dont les constantes de temps sont proches les unes des autres. En contrepartie, ces solveurs sont généralement les plus robustes et précis. D'autres solveurs supportent d'importantes variations du pas de temps, correspondant à des systèmes où les constantes de temps peuvent être différentes. C'est précisément le cas dans la pile, où les phénomènes hydrauliques ont des constantes de temps de l'ordre de la seconde voire inférieures, et les phénomènes thermiques de l'ordre de l'heure.

## VII - 1.2 Exemple de simulation

Le groupe électrogène modélisé étant destiné à l'application automobile, une simulation de son fonctionnement au cours d'un cycle de conduite normalisé présente un intérêt tout particulier. Le modèle n'étant pas encore intégré à un modèle de chaîne de traction électrique à pile à combustible, on se contente ici de mesurer l'impact d'une demande de puissance représentative de la puissance à fournir au véhicule au cours du cycle. Le groupe motopropulseur est alors un simple convertisseur d'énergie électrique en énergie mécanique dont le rendement est supposé constant. La figure suivante montre la partie du modèle traduisant le profil de vitesse en demande de puissance, où apparaît le cycle utilisé :

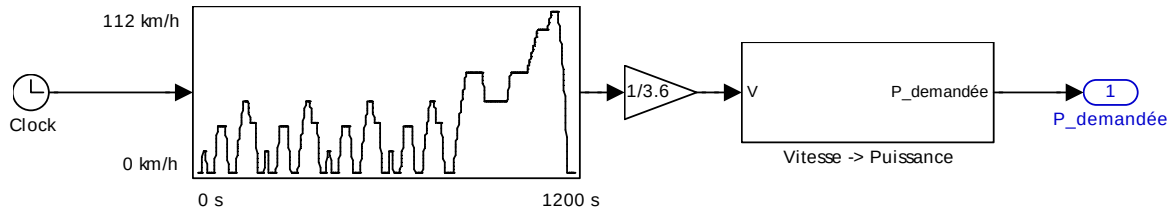



**Figure VII-3 : Modélisation de la puissance demandée au groupe électrogène**

La pile incluse dans ce groupe électrogène comprend six fois plus de cellules (96). Pour tenir compte de la consommation d'éventuels équipements auxiliaires dans le véhicule (phares, essuie-glaces…), une puissance donnée (ici 2 kW) est ajoutée à celle nécessaire à la traction. On peut alors suivre en fonction du temps l'évolution de tous les paramètres du système calculés dans le modèle : pressions, débits, concentrations, températures… L'objectif premier est de vérifier que le groupe électrogène est capable de répondre à la demande de puissance. Le calcul de la demande de puissance en fonction de la vitesse *v* du véhicule (ex : Berlingo électrique) est le suivant :

$$P_{véhicule} = v\left(\frac{1}{2}\rho_{air} v^2 C_X A_X + M_{véhicule} g(\sin\varphi + C_r \cos\varphi) + M_{véhicule} g \frac{dv}{dt}\right) \qquad \text{( VII-1 )}$$

avec $M_{véhicule}$ : masse du véhicule = 1550 kg

$C_X$ : coefficient de pénétration dans l'air = 0.37

$A_X$ : aire frontale du véhicule = 2.63 m²

$Cr$ : Coefficient de frottement au roulage = 0.01

$\varphi$ : angle de la pente = 0°

La demande de puissance est transmise à un bloc de contrôle-commande du groupe électrogène qui détermine une consigne d'intensité du courant produit en fonction de la tension du courant délivré. Cette régulation est réalisée à l'aide d'un régulateur PI. Dans le cas présenté ici (Figure VII-4), la différence entre les puissances demandées et mesurées reste faible et l'on observe surtout une différence au moment des transitoires de puissance, sur une durée inférieure à 1 seconde. Le GE est donc capable ici de fournir la puissance demandée.

Les paramètres de fonctionnement utilisés ici correspondent aux conditions standards pour la pile : pression de 2 bars à l'anode et de 1.5 bars à la cathode, stœchiométrie 2 à la cathode et purges régulières à l'anode. Le débit d'eau injecté est proportionnel à l'intensité du courant, mais n'est mis en route qu'à partir du moment où la pile atteint une température seuil de 330 K.

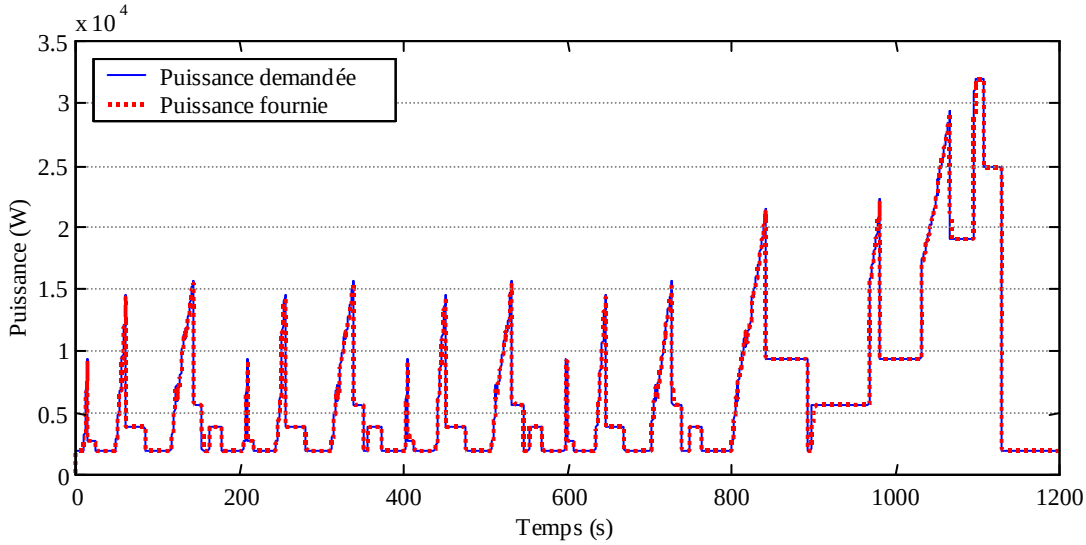



**Figure VII-4 : Comparaison puissance demandée – puissance fournie**

L'élément issu de la simulation le plus important pour une analyse de la valeur est le rendement du groupe électrogène complet (Figure VII-5). Ce rendement est calculé en ne considérant que le compresseur d'air parmi les auxiliaires de la pile consommateurs d'énergie. Comme c'est traditionnellement le cas dans l'automobile, on utilise comme référence de Pouvoir de Combustion Inférieur (voir annexe 1) :

$$\rho_{GE} = \frac{U_{pile} I_{pile} - P_{compresseur}}{F_{H_2,e} \Delta H_{PCI}} \qquad \text{( VII-2 )}$$

La puissance « chimique » fournie au groupe électrogène est proportionnelle au débit d'hydrogène injecté. Ceci explique les pics apparaissant sur la Figure VII-5, qui correspondent soit à des purges du compartiment anode, soit à une rupture dans la demande de puissance. Les purges sont loin d'être négligeable pour le système simulé ici et engendrent une chute du rendement global qui n'est pas directement visible sur cette figure.

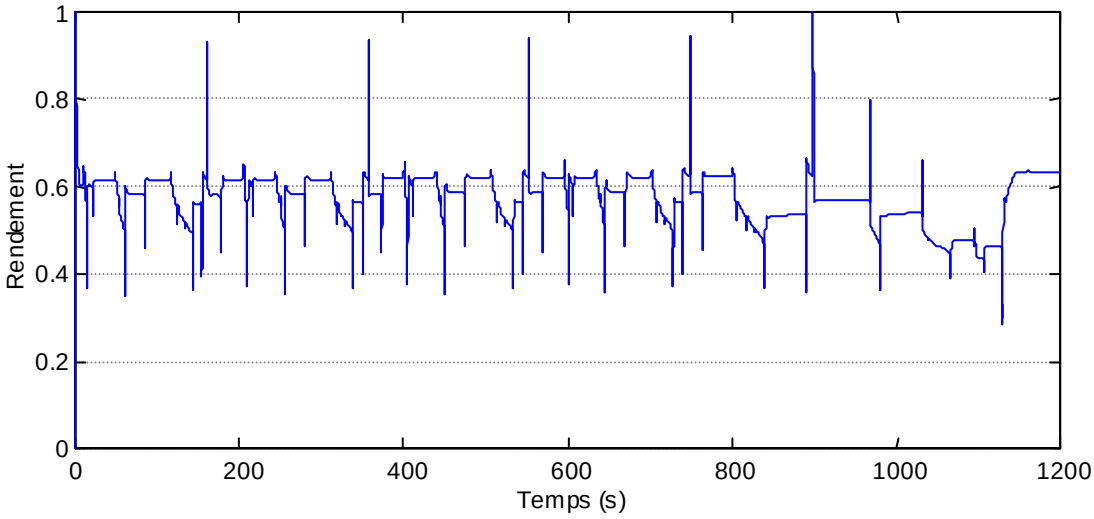



**Figure VII-5 : Rendement instantané du groupe électrogène**

En dehors de ces deux paramètres essentiels à l'étude des performances du système, d'autres grandeurs sont suivies au cours du temps, et donnent des informations importantes sur le

fonctionnement de la pile et de ses auxiliaires. Une interface de visualisation a été développée grâce à Simulink afin d'analyser en une seule fois tous les paramètres importants pour chaque sous-système de la décomposition hiérarchique du modèle (exemple pour le compartiment cathode Figure VII-6).

Sur cette interface graphique apparaît l'évolution :

→ des concentrations pour les trois tronçons (X_vap_c, X_N2_c, X_O2 pour les fractions molaires dans la phase gazeuse, et pour l'eau liquide s_c la fraction volumique et N_liq_c le nombre de mole),
→ des pressions (P_c_e pour l'entrée des trois tronçons, P_c_s pour la sortie de pile, dP_c pour la perte de pression sur chaque tronçon),
→ des débits (F_liq_c_e et s pour l'eau liquide, F_gaz_c_e et s pour le mélange gazeux),
→ des températures (T_gaz_c_e pour le gaz en entrée des trois tronçons, T_c pour le mélange diphasique dans chaque tronçon).

Ceci est utile non seulement au cours du débogage lors du développement du simulateur, mais aussi pour l'interprétation rapide de résultats de simulation.

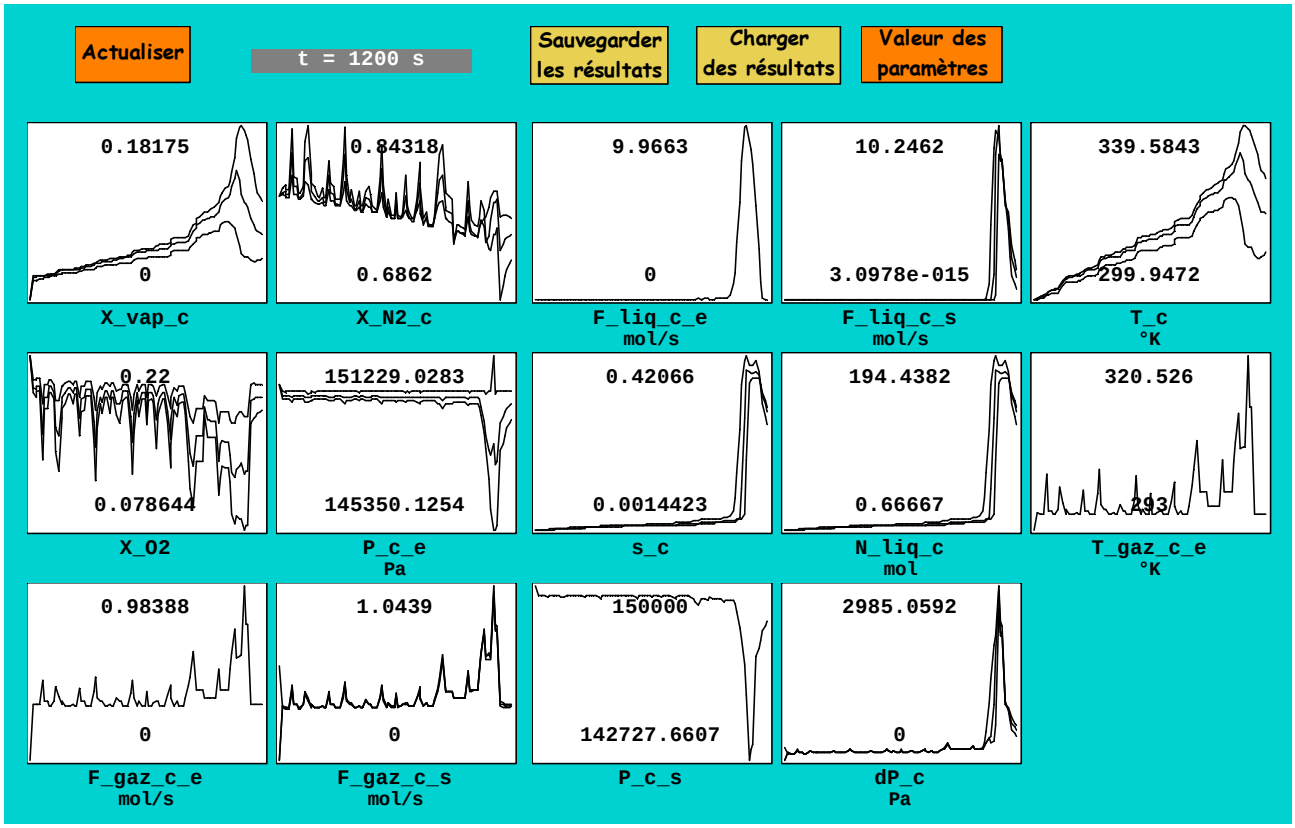



**Figure VII-6 : Interface graphique de visualisation des résultats (ici pour le compartiment cathode)**

## *VII - 2 Analyse de résultats de simulation*

Cette partie présente l'étude de quelques résultats particuliers issus de la simulation du cycle de conduite présenté plus haut, ainsi que d'autres types de fonctionnement d'allure plus simple. Les points critiques du fonctionnement du groupe électrogène soulevés au chapitre II sont en partie repris ici. Leur étude complète nécessite encore un travail de développement du modèle de groupe électrogène, en particulier au niveau du compresseur et du circuit de refroidissement.

## VII - 2.1 Influence de la température initiale de la pile – gestion thermique

L'état initial du groupe électrogène se caractérise par :

→ Les pressions initiales dans les différents volumes accessibles aux gaz.

→ Les concentrations initiales en différentes espèces dans les mélanges gazeux et la quantité d'eau liquide présente aussi bien dans les compartiments de la pile que dans la réserve d'eau ou dans le condenseur.

→ Les températures de toutes les phases (solide, liquide, gaz).

L'étude de l'influence de la pression initiale présente peu d'intérêt, si ce n'est pour tester l'efficacité d'un compresseur au démarrage. Lorsqu'il existe un déséquilibre des pressions dans le système au démarrage, la phase de retour à l'équilibre s'effectue sur une durée généralement inférieure à la seconde. En revanche la simulation de cette phase peut demander beaucoup de temps de calcul. De ce fait, les pressions initiales sont fixées en général à la pression atmosphérique.

L'influence des températures initiales est plus marquée.

La température ambiante étant fixée à 300 K, la première simulation du groupe électrogène sur le cycle de conduite est effectuée en prenant cette même température comme condition initiale. Le résultat de la simulation indique que l'inertie thermique de la pile permet tout juste d'atteindre la température de déclenchement du refroidissement, c'est-à-dire 330 K.

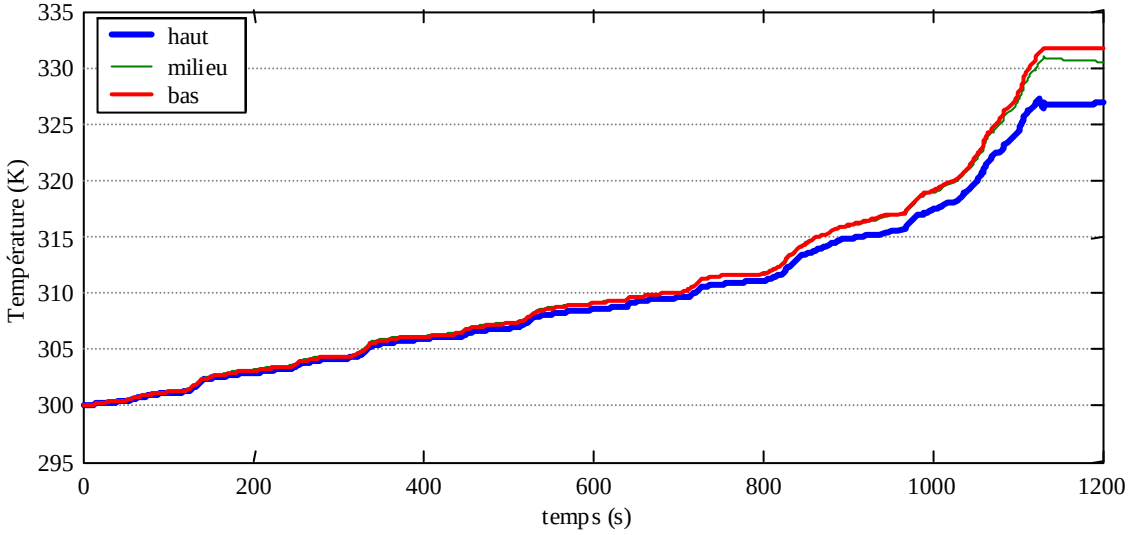



**Figure VII-7 : Evolution des températures de cellule pour chaque tronçon**

Il est clair qu'un régime stabilisé n'a pas été atteint au cours du cycle qui dure pourtant une vingtaine de minutes. Ceci provient des nombreuses phases d'arrêt (il s'agit d'un cycle urbain). L'augmentation de la puissance en fin de cycle s'accompagne d'une augmentation de la chaleur apportée par l'air comprimé, ce qui donne une forte accélération de la montée en température.

L'allure de l'évolution des températures dans le cas d'un démarrage à chaud (330 K) est très différente (Figure VII-8). L'injection d'eau indexée sur l'intensité du courant délivré accentue la différence de température entre les trois tronçons modélisés. L'augmentation en fin de cycle de la puissance fournie s'accompagne même d'une baisse de la température du haut des cellules.

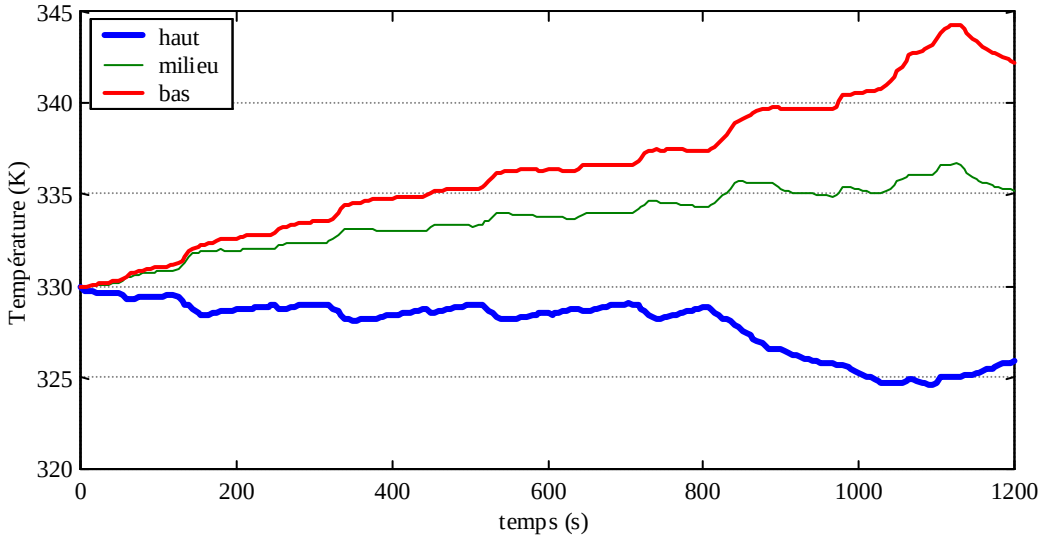



**Figure VII-8 : Evolution des températures de cellule pour chaque tronçon**

Cette différence très forte entre les températures au cours d'un démarrage à chaud ou à froid a un impact sur le rendement du groupe électrogène. Il est principalement du au rôle joué par la température sur la réponse électrique, et en particulier sur l'évolution de la résistance de la membrane.

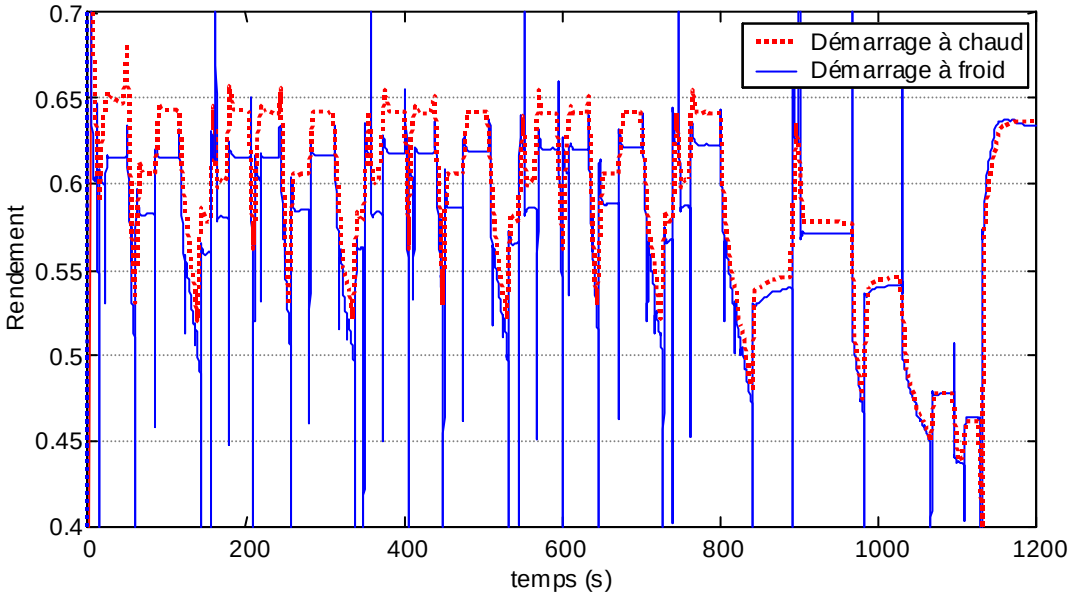



**Figure VII-9 : Rendement du GE sur un cycle avec démarrage à chaud ou à froid**

La fraction de vapeur étant fonction de la température, son évolution au cours du temps est très différente selon qu'il s'agit d'un démarrage à chaud ou à froid. Ceci a un impact :

→ sur la concentration en oxygène à la cathode (légère influence sur les performances électriques)

→ sur la quantité d'eau récupérée en sortie de cathode.

Dans le cas d'un démarrage à froid, non seulement la fraction de vapeur dans le courant gazeux est faible, mais de plus l'injection d'eau pour le refroidissement n'a pas lieu. Ceci préserve le système d'une perte importante d'eau, ce qui n'est pas le cas lors d'un démarrage à chaud.

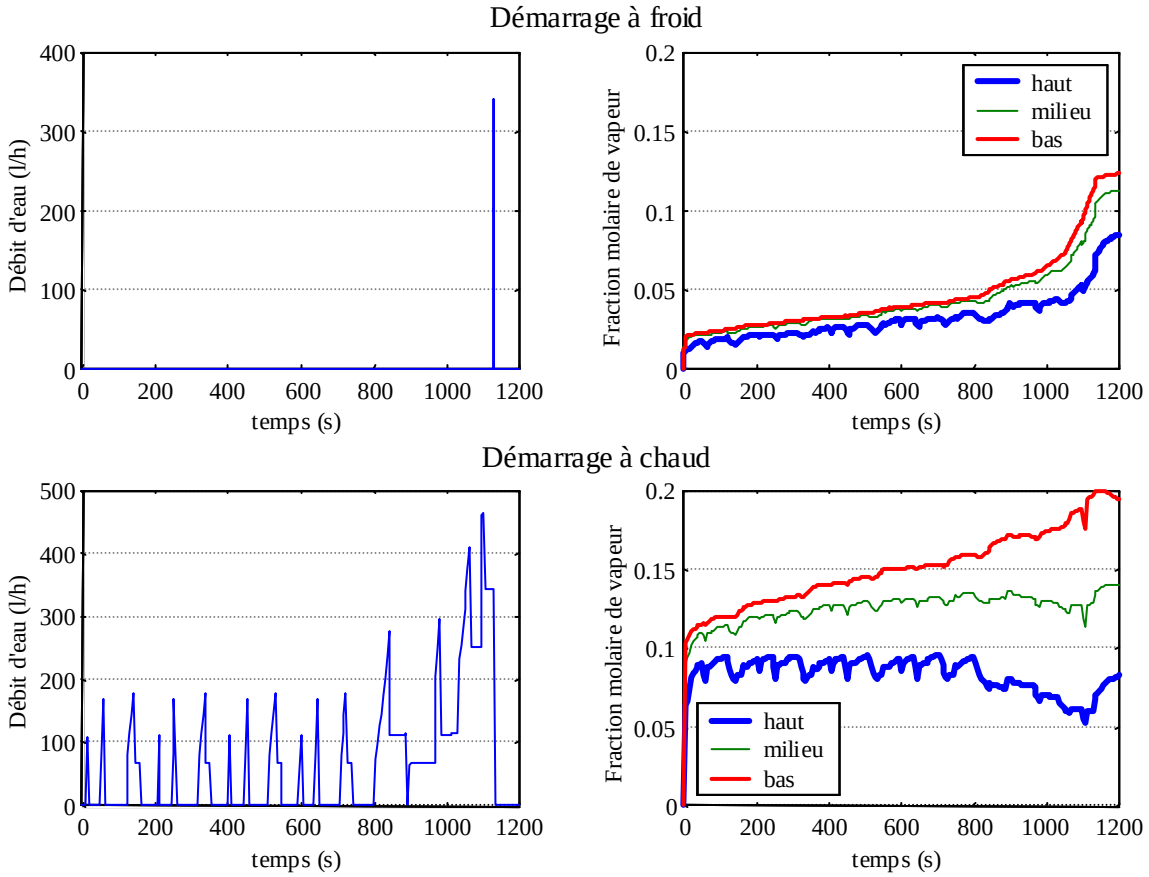



**Figure VII-10 : Débit d'injection d'eau (à gauche) et fraction de vapeur à la cathode (à droite)**

## VII - 2.2 Suivi du contenu de la réserve d'eau – gestion hydrique

Dans le cas d'un démarrage à froid et d'un fonctionnement suivant le cycle de conduite utilisé ici, le contenu de la réserve d'eau ne varie pratiquement pas sur la durée de la simulation. En revanche, lors d'un démarrage à chaud, la variation est importante et son ampleur doit être prise en compte au moment du dimensionnement du GE.

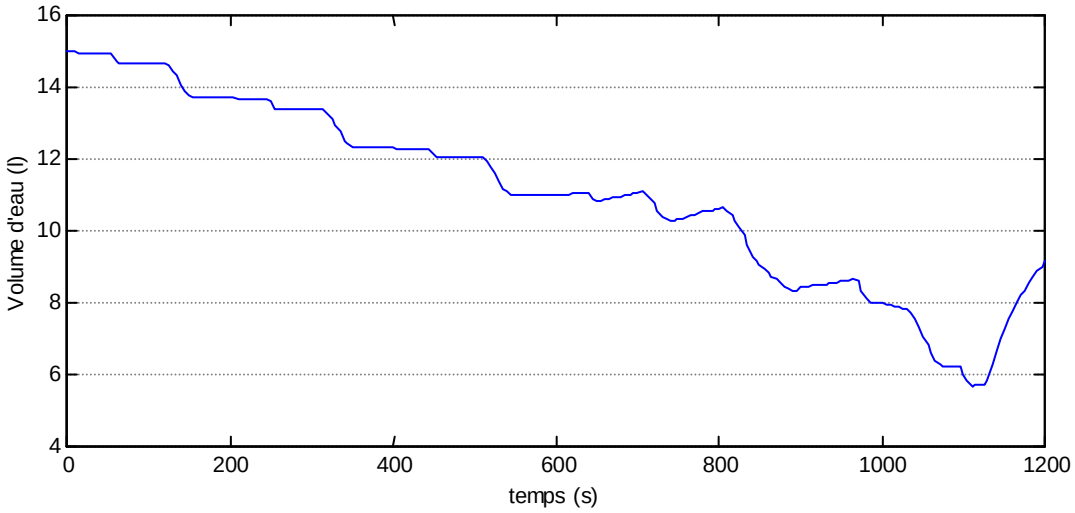



**Figure VII-11 : Evolution du volume d'eau dans la réserve**

Dans le groupe électrogène simulé ici, la réserve doit contenir au moins 10 litres d'eau au départ. Si cette condition n'est pas respectée, la réserve se vide complètement avec pour conséquence principale un sous-refroidissement. Ceci mène rapidement à une surchauffe de la pile (et à sa destruction si un arrêt de sécurité n'est pas prévu).

Au cours d'un fonctionnement suivant un cycle urbain, les périodes où la puissance fournie reste faible permettent une bonne récupération d'eau. L'apparition d'un déficit dans la réserve paraît alors peu probable. En revanche, dans le cas d'un fonctionnement stabilisé à puissance élevée (du type autoroutier), un éventuel déficit dans la récupération d'eau mènerait à terme à un épuisement de la réserve. La simulation en fonctionnement stabilisé permet de prévoir ce phénomène.

Un essai à 300A stabilisé à été simulé (Figure VII-12), donnant une puissance d'environ 22 kW sur une durée de 10000 secondes. La détection du niveau de la réserve a été désactivée ici. L'assèchement du groupe électrogène est évident, et l'automobiliste est forcé de faire le plein en eau avant d'avoir vidé son réservoir de combustible !

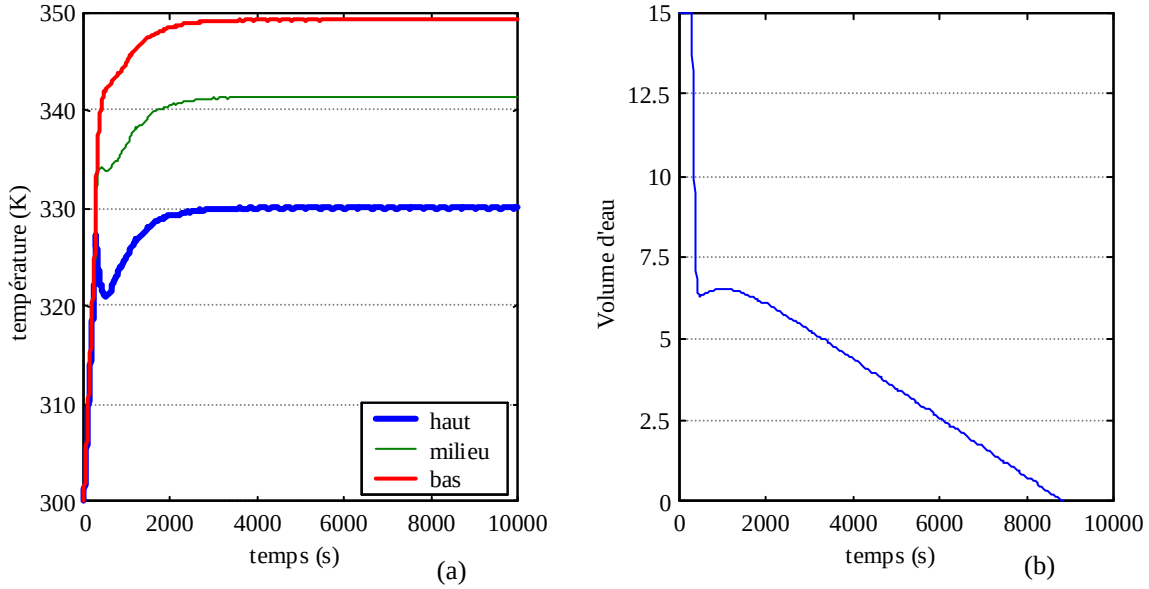



**Figure VII-12 : Température de pile (a) et volume d'eau dans la réserve (b) – essai à 300A.**

Ceci peut être corrigé en augmentant l'efficacité du condenseur. C'est ce qui a été fait sur la Figure VII-13, en augmentant le débit de liquide de refroidissement dans le condenseur (approximativement d'un facteur 10, mais les valeurs utilisées dans le modèle de condenseur n'étant pas validées, ceci n'est qu'indicatif). Le surplus d'eau en fin d'essai est alors important. Si le volume présent au départ dans la réserve est le maximum admissible, un arrêt de la pile après cet essai conduit à un débordement. En effet la pile contient environ 9 litres d'eau en fin d'essai, qui retourneront progressivement dans la réserve par gravité. Deux solutions sont envisageables pour que le système soit parfaitement autonome et sans débordement de la réserve :

→ L'arrêt de la circulation du fluide de refroidissement dans le condenseur en fonction du contenu de la réserve permettrait d'éviter son engorgement. Il faut alors tenir compte de la quantité d'eau contenue dans la pile (saturation *s*).

→ La purge régulière de la réserve est la solution la plus simple techniquement. Mais dans le cadre de l'application automobile, elle engendre un rejet d'eau liquide sur la chaussée qui peut être gênant.

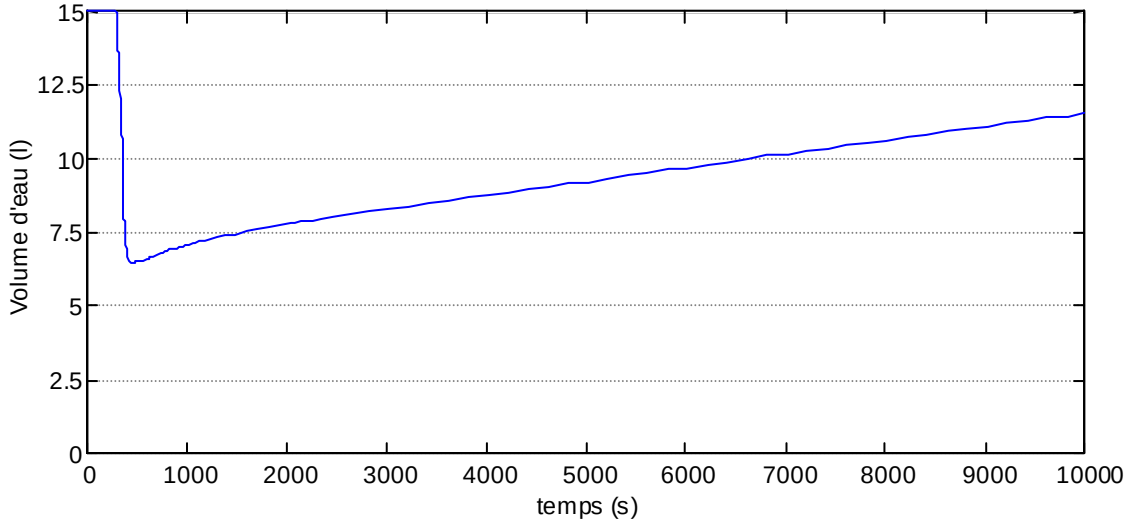



**Figure VII-13 : Contenu de la réserve d'eau avec un condenseur efficace**

## VII - 2.3 Impact du comportement dynamique du compresseur

Le modèle de compresseur intégré au groupe électrogène simulé ici n'a pas été validé sur l'expérience. De même, sa commande est réalisée à l'aide d'un régulateur PID dont les paramètres ont été fixés de manière arbitraire. Ceci ne permet pas une étude quantitative de l'impact de ce sous-système sur le comportement du système complet en fonctionnement dynamique, mais un aperçu qualitatif est intéressant.

La commande simulée ici, associée à l'inertie du compresseur, donne un débit d'air en entrée de pile qui suit avec un temps de retard le débit demandé (Figure VII-14a). Cela provoque au cours des montées en puissance du GE une chute de la fraction molaire d'oxygène à la cathode (Figure VII-14b). Cette chute est ici largement acceptable, puisque $x_{O_2}$ atteint au minimum 7% dans le dernier tronçon, ce qui est encore suffisant pour assurer des performances acceptables pour la pile.

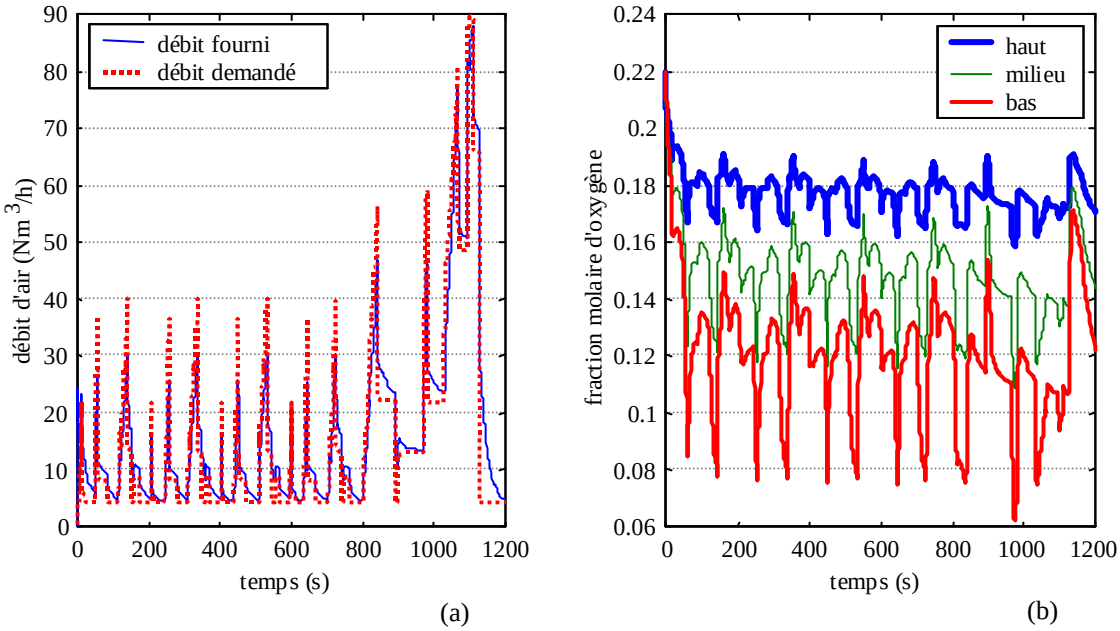



**Figure VII-14 : Comparaison débit fourni – demandé (a), fraction d'$O_2$ au cours du cycle (b)**

A l'inverse, lors des faibles demandes de puissance, le débit fourni est supérieur au débit demandé et la fraction d'oxygène est forte (supérieure à 12 % dans le dernier tronçon).

La pression est régulée en sortie par une vanne pilotée. Sa commande est simulée par un régulateur PID dont les paramètres ont été fixés ici arbitrairement. L'optimisation de cette commande, comme de celle du compresseur, peut être effectuée à l'aide de ce simulateur de GE (Figure VII-15).

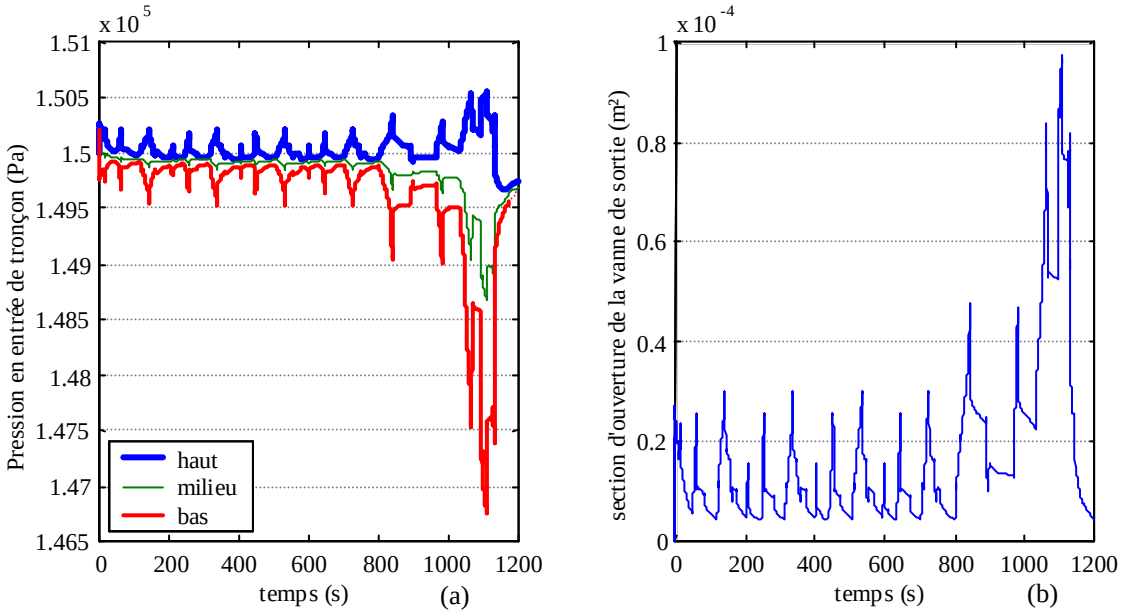



**Figure VII-15 : Pression en entrée de tronçon à la cathode (a), section d'ouverture de vanne (b)**

Sur ce cycle urbain, le compresseur modélisé ici fonctionne à un faible taux de charge. Son rendement est alors relativement faible, et il consomme nettement plus d'énergie que nécessaire.

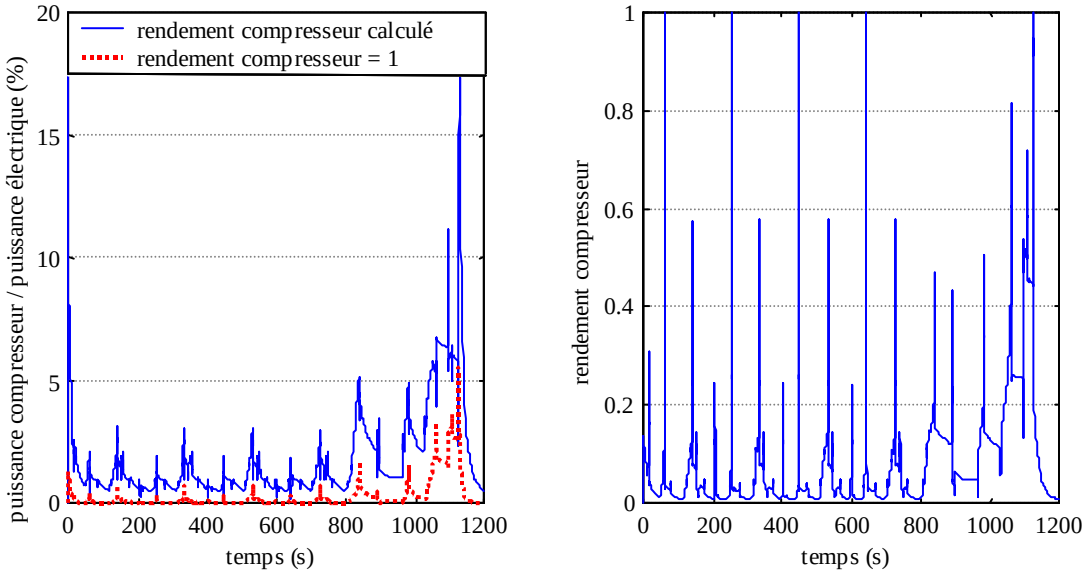



**Figure VII-16 : Importance de la compression vis-à-vis de la puissance électrique produite**

Le rendement dit « de compresseur » sur la Figure VII-16 intègre en fait du moteur électrique d'entraînement du compresseur, ainsi que les rendements isentropique et volumétrique. Dans les meilleures conditions de fonctionnement, un compresseur réel atteint des rendements de 0.7 à 0.8. Une optimisation du dimensionnement du compresseur est donc envisageable avec cet outil de simulation.

## Conclusion et perspectives

La modélisation du groupe électrogène à pile à combustible réalisée au cours de cette thèse s'est articulée autour de 3 préoccupations principales :

→ La modélisation dynamique. Une étude préliminaire du fonctionnement du groupe électrogène en régime permanent a pointé les dysfonctionnements possibles du système. L'étude de ces principaux points critiques passe alors par une simulation en régime transitoire, en particulier pour l'application visée : le véhicule.

→ La mise en place d'une architecture modulable et la prise en compte de l'application finale : le véhicule et sa modélisation. Le cadre général de cette modélisation est l'analyse de la valeur du véhicule propre et économe. Les groupes électrogènes existants étant des prototypes, leurs composants et leur architecture sont amenés à évoluer. Dans cette optique, le modèle doit pouvoir être facilement adapté aux différentes configurations techniques possibles pour le groupe électrogène. Ainsi, la démarche utilisée en analyse de la valeur est reprise ici. Elle consiste à décomposer le véhicule selon ses différentes fonctions. Elle aboutit à une décomposition hiérarchique de celui-ci, puis du groupe électrogène, puis de la pile à combustible elle-même. Le contexte général, le véhicule, est alors toujours pris en compte.

→ Le développement d'un outil de *compréhension* et de *prédiction* du fonctionnement du système. La construction d'un modèle dépend de l'utilisation que l'on veut en faire. Celui-ci peut selon le cas s'adresser aux chercheurs étudiant les phénomènes physiques dans la pile, aux concepteurs de piles, ou de groupes électrogènes, ou encore de véhicules. L'outil développé ici s'adresse plutôt aux chercheurs et aux concepteurs de piles, avec un modèle détaillé de la pile, pris comme sous-système principal d'un groupe électrogène modélisé plus sommairement. Le caractère prédictif du modèle est obtenu par l'utilisation à chaque fois que cela s'est avéré possible de lois physiques de comportement, décrivant les transferts de matière et de chaleur dans le système, plutôt que de lois empiriques.

La modélisation des phénomènes hydrauliques, thermiques et électriques a été réalisée par l'assemblage de modèles élémentaires décrivant chacun un ou plusieurs phénomènes particuliers. Ces modèles sont couplés, comme les phénomènes qu'ils décrivent. La construction globale du modèle s'inspire de la méthodologie « approche système », Φ-graph et bond-graph développée à l'origine dans le domaine de l'automatisme. Sans aller jusqu'à une application stricte de la méthode, la notion de causalité et sa mise en place dans les bilans de matière et d'énergie ont été un apport essentiel.

La validation de ce modèle de pile a été réalisée en calant séparément les modèles élémentaires (hydraulique, thermique, électrique, transferts de matière dans la membrane). La campagne d'essais destinée au calage a été menée sur une pile à combustible de 5 kW à distributeur de gaz poreux. La plupart des paramètres du modèle ont été déduits du comportement de l'empilement, celui-ci n'étant pas démontable. L'exploitation des résultats de mesures a été effectuée de deux manières différentes :

→ par la réalisation d'essais spécifiques, dans lesquels l'influence de certains phénomènes a été minimisée pour en privilégier d'autres, que l'on a pu alors analyser (exemple de l'hydraulique),

→ par la simulation du comportement de la pile testée à l'aide de modèles spécifiques fortement détaillés sur certains points (exemple de la thermique).

Le manque de renseignements concernant la composition exacte de la pile a rendu difficile cette exploitation des résultats expérimentaux. Une étude d'objets séparés aurait été une source d'informations plus fiables (poreux seul pour l'hydraulique, cellule élémentaire pour l'électrique). Malgré cela, la comparaison des résultats du modèle de pile avec l'expérience est satisfaisante.

A partir d'une demande de courant imposée au groupe électrogène le modèle du système complet fournit l'évolution au cours du temps :

→ de la réponse en tension de la pile,
→ de la consommation des auxiliaires (en particulier le compresseur d'air)
→ des températures en divers points du système et de ses sous-systèmes (dans la pile et sur le circuit de refroidissement)
→ des pressions en divers points sur tous les circuits de fluide,
→ des concentrations en espèces dans les gaz,
→ des contenus en eau dans la pile et le reste du système.

Les limites du modèle de pile ont été identifiées. Elles sont liées à :

→ la zone de validité du modèle de réponse électrique, qui correspond à la zone testée expérimentalement sur une pile donnée,

→ la stratification d'azote à l'anode qui ne peut être simulée de manière réaliste sans des modifications importantes du modèle,

→ le mauvais fonctionnement de la pile au niveau de l'entrée des gaz, dont l'origine est mal connue,

→ le transfert d'eau dans la membrane, dont l'étude expérimentale sur une pile de grande taille est difficilement exploitable,

L'utilisation du modèle de pile et le travail lié à sa validation expérimentale ont mis en évidence des problèmes liés au concept de pile à poreux associée à une humidification et un refroidissement par injection directe d'eau liquide. Ce concept introduit a priori une simplification du système par la réalisation conjointe de deux fonctions. Mais cela a finalement une incidence néfaste sur les performances de la pile : certaines zones de la surface d'électrode deviennent très peu actives du fait de la distribution du courant. La conception des assemblages EME ne peut être mise en cause dans ce dysfonctionnement : le mode de refroidissement crée des gradients thermiques importants, et l'humidification est elle aussi imparfaite. Il en résulte une répartition hétérogène de la densité de courant sur les électrodes, engendrant une mauvaise utilisation du platine, dont le coût représente une part importante du coût total du système.

D'autre part la simplification du système n'est qu'apparente, puisque le sous-système « Refroidissement / Humidification » du groupe électrogène reste complexe et encombrant (condenseur, réserve d'eau, résines de déionisation…). Ainsi, face aux avantages affichés de la pile à poreux (simplicité de sa construction, possibilités de réduction des coûts de l'assemblage) associée à l'humidification et au refroidissement internes (absence d'humidificateur dans le système), ce travail a permis d'en détecter les principaux inconvénients. Les pertes de performances liées au principe de fonctionnement, engendrant un surcoût pour le système, sont des arguments en faveur de l'utilisation d'autres concepts de pile, en particulier pour l'application automobile.

L’évolution de cet outil de simulation peut maintenant prendre différentes directions :

→ Vers une meilleure compréhension des phénomènes physiques, et la conception de piles plus performantes : Une étude détaillée de certains phénomènes au niveau de la pile serait souhaitable, en testant une seule cellule élémentaire. C’est le cas en particulier pour les écoulements diphasiques dans la mousse métallique (une étude est en cours au CEA), et également pour les transferts d’eau dans la membrane.

→ Vers la conception de groupes électrogènes : L’architecture générale du modèle étant fixée, il reste à développer d’autres modèles de pile (par exemple de pile à canaux), et de composants auxiliaires pour réaliser le travail d’optimisation inscrit dans la démarche d’analyse de la valeur. Ainsi le développement d’un modèle de conditionnement entrée-sortie anode incluant un reformeur d’hydrocarbure serait sans doute souhaitable dans le cadre de l’application automobile.

→ Vers la conception de véhicules : La simplification du modèle de groupe électrogène, et plus particulièrement du modèle de pile serait souhaitable pour son utilisation au sein d’un modèle plus large de chaîne de traction électrique. Cette simplification est possible sur certains points sans que la plage de validité du modèle soit réduite de manière importante. Ainsi, il est clair qu’une description très détaillée du compartiment anode est inutile dès lors que l’on n'envisage pas de fonctionner en mode dead-end. A la suite de cela la modélisation du transfert d’azote dans la membrane devient inutile. Enfin, la densité de courant maximale prescrite par le constructeur de la pile testée ici est suffisamment faible pour envisager de négliger la diffusion des espèces dans la couche de diffusion à la cathode (voir la partie « cœur de pile » du modèle).

Ce sont là les premières pistes pour la simplification. D’autres sont sans doute envisageables, en fonction du mode de fonctionnement de la pile. La simplification du modèle devrait mener à une utilisation possible dans un modèle de véhicule.

Ainsi, l’outil de simulation réalisé permet d’envisager un travail d’optimisation d’un groupe électrogène à pile à combustible appliqué au véhicule et de la pile associée, incluant des considérations concernant le coût, l’encombrement et le rendement de ce système.

## Nomenclature

| | | |
|---|---|---|
| $a_i$ | : Surface spécifique d'échange de l'élément *i* | [$m^2.m^{-3}$] |
| $c^*_i$ | : Concentration de l'espèce *i* dans l'électrolyte au voisinage du catalyseur | [$mol.m^{-3}$] |
| $c_{p,i}$ | : Capacité thermique massique à pression constante | [$J.kg^{-1}.K^{-1}$] |
| $d_i$ | : Diamètre de l'élément *i* | [m] |
| $D_{i,j}$ | : Coefficient de diffusion binaire de *i* dans *j* | [$m^2.s^{-1}$] |
| $E$ | : Tension de pile | [V] |
| $e_i$ | : Epaisseur de l'élément *i* | [m] |
| $E_{rev}$ | : Tension réversible d'une cellule | [V] |
| $F$ | : Nombre de Faraday = 96485 C | [C] |
| $F_i$ | : Débit molaire de l'espèce *i* | [$mol.s^{-1}$] |
| $F_{évap}$ | : Flux d'eau s'évaporant | [$mol.s^{-1}$] |
| $G$ | : Enthalpie libre | [J] |
| $g$ | : Accélération de la pesanteur | [$m.s^{-2}$] |
| $H$ | : Enthalpie | [J] |
| $h_i$ | : Hauteur de l'élément *i* | [m] |
| $h$ | : Coefficient de transfert thermique | [$W.m^{-2}.K^{-1}$] |
| $i$ | : Densité de courant | [$A.m^{-2}$] |
| $I$ | : Intensité du courant | [A] |
| $K$ | : Perméabilité d'un poreux | [$m^2$] |
| $k_{eo}$ | : Coefficient d'électro-osmose | [-] |
| $k_{ox}$, $k_{red}$ | : Constantes cinétiques dans une réaction redox | [$s^{-1}$] |
| $K_{rg}$, $K_{rl}$ | : Perméabilité relative d'un poreux pour le gaz et pour le liquide | [-] |
| $k_x$ | : Coefficient d'échange de matière pour l'évaporation dans le poreux | [$mol.m^{-2}.s^{-1}$] |
| $k_z$ | : Constante de Kozeny | [-] |
| $l_i$ | : Largeur de l'élément *i* | [m] |
| $L_v$ | : Chaleur latente de vaporisation de l'eau | [$J.mol^{-1}$] |
| $M_i$ | : Masse molaire d'un constituant *i* | [$kg.mol^{-1}$] |
| $m_i$ | : Masse d'un élément *i* | [kg] |
| $n_i$ | : Nombre de mole d'un constituant *i* | [mol] |
| $N_i$ | : Densité de flux molaire d'un constituant *i* | [$mol.m^{-1}.s^{-1}$] |
| $n_{cell}$ | : Nombre cellules dans la pile | [-] |
| $n_{tr}$ | : Nombre de tronçons | [-] |

| | | |
|---|---|---|
| $P_a$, $P_c$ | : Pression totale à l'anode ou à la cathode | [Pa] |
| $P_i$ | : Pression partielle du constituant *i* | [Pa] |
| $P^*_i$ | : Pression partielle de *i* à l'intérieur de la zone active d'une électrode | [Pa] |
| $P_e$ | : Coefficient de perméabilité à l'azote de la membrane | [mol.m$^{-1}$.s$^{-1}$] |
| $Q$ | : Flux de chaleur | [W] |
| $q$ | : Débit volumique | [m$^3$.s$^{-1}$] |
| $q_m$ | : Débit massique | [kg.s$^{-1}$] |
| $R$ | : Constante des gaz parfaits | [J.kg$^{-1}$.K$^{-1}$] |
| $S_i$ | : Surface d'échange *i* | [m$^2$] |
| $s_i$ | : Saturation = fraction volumique d'eau liquide dans l'élément *i* | [-] |
| $s_r$ | : Saturation résiduelle dans la mousse métallique | [-] |
| $St$ | : Rapport à la stœchiométrie | [-] |
| $T_i$ | : Température d'un constituant ou d'un élément *i* | [K] |
| $TCi$ | : Résultat de mesure du thermocouple *i* | [K] |
| $U$ | : Tension d'une pile | [V] |
| $V_i$ | : Volume *i* | [m$^3$] |
| $v_i$ | : Vitesse superficielle du fluide *i* | [m.s$^{-1}$] |
| $W$ | : Travail (électrique, mécanique…) | [J] |
| $x_i$ | : Fraction molaire du constituant *i* dans la phase gazeuse | [-] |

<u>Caractères grecs :</u>

| | | |
|---|---|---|
| $\alpha$ | : Coefficient de transfert de charge d'une réaction d'électrode | [-] |
| $\varepsilon_i$ | : Porosité de l'élément *i* | [-] |
| $\gamma$ | : Rapport des capacités calorifiques | [-] |
| $\eta$ | : Passabilité de la mousse métallique | [m] |
| $\eta_{act}$, $\eta_{ohm}$ | : Surtension d'activation, surtension ohmique | [V] |
| $\eta_{rg}$, $\eta_{rl}$ | : Passabilités relatives du poreux pour le gaz et pour le liquide | [-] |
| $\kappa_i$ | : Conductivité thermique de l'élément *i* | [W.m$^{-2}$.K$^{-1}$] |
| $\lambda$ | : Contenu en eau dans la membrane | [$n_{H2O}/n_{H+}$] |
| $\mu$ | : Viscosité dynamique | [kg.m$^{-1}$.s$^{-1}$] |
| $\nu$ | : Coefficient stœchiométrique dans une réaction | [-] |
| $\rho_i$ | : Masse volumique | [kg.m$^{-3}$] |
| $\sigma$ | : Conductivité électrique | [S.m$^{-1}$] |
| $\psi$ | : Constante relative à la forme des particules dans un poreux | [-] |

Principaux indices :

| | |
|---|---|
| *a* ou *an.* | : Anode |
| *c* ou *cat*. | : Cathode |
| *cell.* | : Cellule |
| *comp.* | : Compresseur |
| *cond.* | : Condenseur |
| *e* | : Entrée |
| *ext*. | : Extérieur |
| *fluide* | : Fluide diphasique |
| $H_2Ol$ ou *liq* | : Eau liquide |
| $H_2Ov$ ou *vap* | : Vapeur d'eau |
| *iso.* | : Isolant |
| *mb.* | : Membrane |
| *m.m.* | : Mousse métallique |
| *p.serr.* | : Plaque de serrage |
| *s* | : Sortie |

## Bibliographie


[1] C. Lamy, J. M. Léger, *Les piles à combustible : application au véhicule électrique*, Journal de Physique IV, Colloque C1, supplément au Journal de Physique III, Volume 4, janvier 1994, pp. C1-253, 281

[2] *Véhicules électriques : technologie, performances et perspectives*, ouvrage édité par l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), 1994, 223 pages.

[3] Source : Ministère de l'Environnement, site Internet : http://www.environnement.gouv.fr, données 1999 pour l'année 1996.

[4] C. Desjarlais, *Les émissions de gaz à effet de serre au Canada : Sources et mesures de réduction*, communication au Millénaire de l'Hydrogène, Québec, 28/05/2000.

[5] *California Exhaust Emission Standards and Test Procedures for 2003 and Subsequent Model Zero-Emission Vehicles, and 2001 and Subsequent Model Hybrid Electric Vehicles, in the Passenger Car, Light-Duty Truck and Medium-Duty Vehicle Class*, rapport du California Environmental Protection Agency Air Resources Board, 05/08/1999.

[6] Site Internet *USCAR* , site officiel du PNGV : http://www.uscar.com/pngv

[7] M. André, *Emissions de polluants des véhicules à motorisation conventionnelle en agglomération*, Conférence C-VELEC'99, Grenoble, 3/11/1999.

[8] P. Pindo Mok, A. Martin, *Automotive Fuel Cell – Clean Power for Tomorrow's Vehicles*, SAE, 1999-01-320, 1999.

[9] *1999/125/CE : Recommandation de la Commission Européenne du 5 février 1999 concernant la réduction des émissions de CO2 des voitures particulières*, Journal Officiel n° L040 du 13/02/1999, pp. 49-50.

[10] J.-P. Büchel, J.-P. Lisse, *Perspectives de la pile à combustible pour les transports routiers*, Conférence C-VELEC'99, Grenoble, 4/11/1999.

[11] *Electric Vehicles in Japan*, publication de Japan Electric Vehicle Association, 06/1998.

[12] H. Furutani, *Hydrogen Perspectives in Japan*, communication au Millénaire de l'Hydrogène, Québec, 28/05/2000.

[13] P. Desroziers, *Cahier des charges d'un produit automobile*, Techniques de l'Ingénieur, A5092.

[14] R. I. Sims, I. F. Kuhn Jr., *Cold weather operational considerations for direct hydrogen automotive fuel cell systems*, 14th International Electric Vehicle Symposium (EVS-14), 1997.

[15] Document Toyota, 09/1998.

[16] Y. Tugayé, *Le carburant hydrogène*, Synthèse pour le ministère de l'équipement, 04/98. Source : D. Hart, *Hydrogen power : the future commercial of « the ultimate fuel »*.

[17] H. Voss, J. Huff, *Portable fuel cell power generator*, Journal of Power Sources, Volume 65, 1997, pp. 155-158

[18] P. A. Abthoff, J. S. Krämer, *The Mercedes-Benz C-Class series hybrid*, publication Daimler-Benz, référence inconnue.

[19] J. Gaub, A. Van Zyl, *Mercedes-Benz electric vehicles with ZEBRA batteries*, publication Daimler-Benz, référence inconnue.

[20] F. Caricchi, F. Crescimbini, F. Giulii Capponi, L. Solero, *Ultracapacitors employment in supply systems for EV motor drives : theoretical study and experimental results*, 14th International Electric Vehicle Symposium (EVS-14), 1997.

[21] P. Dietrich, *A successful research hybrid powertrain for a passenger car including a flywheel and a wide-range continuously variable transmission*, 14th International Electric Vehicle Symposium (EVS-14), 1997.

[22] *Automobile et développement durable, Bilan environnement – matières premières 1975-2050*, Les cahiers du CLIP, No. 9, Décembre 1998.

[23] C. E. Borroni-Bird, *Chrysler's fuel cell vehicle strategy*, Congrès SAE Fuel Cells for transportation TOPTEC, 03/98.

[24] J. G. Reinkingh, *Hot Spot Fuel Processor*, Congrès SAE Fuel Cells for transportation TOPTEC, 03/98.

[25] Site Internet d'information entretenu par Breakthrough Technologies Institute, *Fuel Cells in Transportation*, http://www.fuelcells.org/fcintran.shtml.

[26] R. Mosdale, J.-P. Lisse, J. Beretta, *PSA's PEMFC vehicle program*, 14th International Electric Vehicle Symposium (EVS-14), 1997.

[27] K. Matsumoto, K. Kasahara, *Long-term commitment of Japanese gas utilities to PAFCs and SOFCs*, Journal of Power Sources, Volume 71, 1998, pp. 51-57.

[28] C. E. Borroni-Bird, *Fuel cell commercialization issues for light-duty vehicle applications*, Journal of Power Sources, Volume 61, 1996, pp. 33-48.

[29] P. Ekdunge, M. Råberg, *The fuel cell vehicle analysis of energy use, emissions and cost*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 23, No. 5, 1998, pp. 381-385

[30] L. J. M. J. Blomen, M. N. Mugerwa, *Fuel cell systems*, Plemun Press, 1993.

[31] Publication Ballard.

[32] B. Cole, *Chicago's Fuel Cell Buses Mobilized*, Hydrogen Newsletter, Winter 1998, publication de National Hydrogen Association.

[33] Hydrogen & Fuel Cell Letter, 04/2000.

[34] Hydrogen & Fuel Cell Letter, 08/2000.

[35] Site Internet officiel de *Energy Partners Inc.*, http://www.energypartners.org/vehicles.htm.

[36] *First forklift truck with fuel cell drive*, European Fuel Cell News, Volume 5, No. 1, janvier 1998, p. 21.

[37] Site Internet officiel de *Humbolt State Univerisity*, http://www.humbolt.edu/~serc/factsheets.html

[38] Site Internet officiel de H-Power : http://www.hpower.com

[39] Site Internet de *Coval H2 Partners*, http://www.covalh2000.com.

[40] *Necar2 - Driving without emissions*, Publication Daimler-Benz AG, 05/96.

[41] *Necar3 - A methanol car hits the road*, Publication Daimler-Benz AG, 10/97.

[42] *Nebus - Paving the road for tomorrow's traffic*, Publication Daimler-Benz AG, 05/97.

[43] S. Ogino, Y. Kimura, *Fuel cell powered electric vehicle*, 13th International Electric Vehicle Symposium (EVS-13), 1996.

[44] Y. Nonobe, Y. Kimura, S. Ogino, *A fuel cell electric vehicle with methanol reformer*, 14th International Electric Vehicle Symposium (EVS-14), 1997.

[45] S. Kawatsu, *Advanced PEFC development for fuel cell powered vehicles*, Journal of Power Sources, Volume 71, 1998, pp.150-155.

[46] K. Jost, *Fuel Cell Concepts and Technology*, Automotive Engineering International, 03/2000, pp. 173-185.

[47] Site Internet officiel *Mazda*, http://www.e.mazda.co.jp/Action/engine/fcev.html.

[48] D. Corgier, *Hydrogen air fuel cell vehicle technology FEVER demonstration project*, 14th International Electric Vehicle Symposium (EVS-14), 1997.

[49] *First GM fuel cell van is operational, Ballard sells more PEM units to GM*, Hydrogen & Fuel Cell Letter, Volume 13, No.4, 04/98, p. 7.

[50] Présentation des activités d'Opel-GM dans le domaine des piles à combustible, site Internet officiel http://www.opel-mobil.de/fuelcell1/pages/frames.htm

[51] *Opel présente un Zafira propulsé par une pile à combustible*, Information Opel, Mondial de l'Automobile, Paris, 29/09/1998.

[52] Hydrogen & Fuel Cell Letter, 04/99.

[53] Hydrogen & Fuel Cell Letter, 12/99.

[54] B. D. James, G. N. Baum, I. F. Kuhn Jr., *Technology development goals for automotive fuel cell power systems*, Rapport ANL-94/44, Contrat No. 22822402, Argonne National Laboratory, 1994.

[55] *Conceptual design report for a direct hydrogen proton exchange membrane fuel cell for transportation application*, préparé par Pentastar Electronics pour US-DOE, 1995, Référence: DOE/CE/50390-9.

[56] F. Michel, H. Fieseler, G. Meyer, F. Thiessen, *On-Board Equipment For Liquid Hydrogen Vehicles*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 23, N0. 3, pp. 191-199, 1998.

[57] *Cost Analysis of Fuel Cell System for Transportation, Baseline System Cost Estimate*, Task 1 and 2 Final Report to Department of Energy, Ref. 49739, March 2000.

[58] L. Rouvere, *Le Projet FEVER*, Journée d'Etude Pile A Combustible, 26/06/1999.

[59] B. D. James, C. E. Thomas, G. N. Baum, F. D. Lomax Jr., I. F. Kuhn Jr., *Onboard hydrogen storage in fuel cell vehicles*, 14th International Electric Vehicle Symposium (EVS-14), 1997.

[60] F. N. Büchi, S. Srinivasan, *Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases*, Journal of the Electrochemical Society, Volume 144, No. 8, août 1997, pp. 2767-2772.

[61] F. Barbir, T. Gomez, *Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 22, No. 10/11, 1997, pp. 1027-1037.

[62] J. Friedrich, F. Panik; P. Mok, *Mobile PEM fuel cells in the city of tomorrow*, European Fuel Cell News, Volume 5, No. 1, janvier 1998, pp. 20-21.

[63] N. Edwards, S. R. Ellis, J. C. Frost, S. E. Golunski, A. N. J. Van Keulen, N. G. Lindewald, J. G. Reinkingh, *On-board hydrogen generation for transport applications : the HotSpot™ methanol processor*, Journal of Power Sources, Volume 71, 1998, pp. 123-128.

[64] T. Gilchrist, C. Chow, K. Dirks, N. Otto, *Fuel cells for transportation : recent advances and major issues*, 14th International Electric Vehicle Symposium (EVS-14), 1997.

[65] F. Barbir, *Tradeoffs in ambient/pressurized PEM systems*, Congrès SAE Fuel Cells for transportation TOPTEC, 03/98.

[66] D. Picot, *Etude numérique et expérimentale des écoulements dans une pile à combustible adaptable aux applications embarquées*, Thèse de l'Ecole de Mines de Paris, 1998.

[67] A. Fyke, D. Li, P. Crane, D. S. Scott, *Recovery of thermomechanical exergy from cryofuels*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 22, No. 4, 1997, pp. 435-440.

[68] H. F. Gibbard, *Development of PEM fuel cells for IST and propulsion application*, 6th UECT Electrochemical Symposium Ulm, 06/98.

[69] *Multi-fuel reformers for fuel cells used in transportation*, Phase 1, préparé par Arthur D. Little pour US-DOE, Référence : DOE/CE/50343-2.

[70] R. Krauss, D. Zur Megede, F. Panik, *The properties of fuel cell vehicle*, 14th International Electric Vehicle Symposium (EVS-14), 1997.

[71] D. L. Wood, J. S. Yi, T. V. Nguyen, *Effect of direct injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells*, Electrochimica Acta, Vol. 43, No. 24, pp. 3795-3809, 1998.

[72] M. Bettoni, M. Lucentini, V. Naso, L. Rubini, *Testing of Low Pressure Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Proceedings Intersoc. Energy Conversion Engineering Conference, 33rd, IECEC150, 1998, pp. 1-6.

[73] G. Henriksen, *Compressor technologies for PEM fuel cells*, Congrès SAE Fuel Cells for transportation TOPTEC, 03/98.

[74] L. Gerbaux, *Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996.

[75] Document International Fuel Cells. Référence Inconnue.

[76] P. Ekdunge, P. Persson, *Simulation of the Energy Management System of a Fuel Cell Powered Vehicle*, AB Volvo Technological Development, 1995, référence inconnue.

[77] J. H. Lee, T. R. Lalk, *Modeling fuel cell stack systems*, Journal of Power Sources, No. 73, 1998, pp. 229-241.

[78] J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, A. Rodrigues, J. P. Salvador, *Simulation of 250 kW diesel fuel processor/PEM fuel cell system*, Journal of Power Sources No. 71, 1998, pp. 179-184.

[79] P. Borne, G. Dauphin-Tanguy, J. P. Richard, F. Rotella, I. Zambettakis, *Modélisation et Identification des processus, Tome 2*, Editions Technip, 1992.

[80] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *Polymer electrolyte fuel cell model*, Journal of Electrochemical Society, Vol. 138, No. 8, pp. 2334-2342, 1991.

[81] T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer, S. Gottesfeld, *Water uptake by transport through Nafion 117 membranes*, Journal of Electrochemical Society, Vol. 140, No. 4, pp. 1041-1047, 1993.

[82] D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, *A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell*, Journal of Electrochemical Society, Vol. 193, No. 9, pp. 2477-2491, 1992.

[83] T. F. Fuller, J. Newmann, *Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells*, Journal of Electrochemical Society, Vol. 140, No.5, pp. 1218-1225, 1993.

[84] J. C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, T. J. Harris, *Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, I. mechanistic Model Development*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 142, No. 1, pp. 1-8, 1995.

[85] F. Gloaguen, R. Durand, *Simulations of PEFC cathodes : an effectiveness factor approach*, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 27, pp. 1029-1035, 1997.

[86] J. Kim, S.-M. Lee, S. Srinivasan, C. E. Chamberlin, *Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 142, No. 8, pp. 2670-2674, 1995.

[87] I.-M. Hsing, P. M. Futerko, *Transient finite element simulations of polymer-electrolyte fuel cells*, Electrochemical Society Proceedings, Vol. 98-27, pp. 462-469, 1998.

[88] Y. Bultel, P. Ozil, R. Durand, *Modelling the mode of operation of PEMFC electrodes at the particle level : influence of ohmic drop within the active layer on electrode performance*, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 28, pp. 269-276, 1998.

[89] C. Marr, X. Li, *Composition and performance modelling if catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell*, Journal of Power Sources, Vol. 77, pp. 17-27, 1999.

[90] M. Eikerling, A. A. Kornyshev, *Modelling the Performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells*, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 453, pp. 89-106, 1998.

[91] D. Bevers, M. Wöhr, K. Yasuda, K. Oguro, *Simulation of a polymer electrolyte fuel cell electrode*, Journal of Applied Electrochemistry, No. 27, pp. 1254-1264, 1997.

[92] T. Okada, G. Xie, M. Meeg, *Simulation for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells*, Electrochimica Acta, Vol. 43, Nos. 14-15, pp. 2141-2155, 1998

[93] T. Okada, *Theory of water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells – Part 1. Effect of impurity ions at the anode side on the membrane performances*, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 465, pp. 1-17, 1999.

[94] T. Okada, *Theory of water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells – Part 1. Effect of impurity ions at the cathode side on the membrane performances*, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 465, pp. 18-29, 1999.

[95] T. V. Nguyen, N. Vanderborgh, *The rate of isothermal hydration of perfluorosulfonic acid membranes*, Journal of Membrane Science, Vol. 143, pp. 235-248, 1998.

[96] M. Eikerling, Y. I. Kharkats, A. A. Kornyshev, Y. M. Volfkovich, *Phenomenological Theory of Electro-osmotic Effect and Water Management in Polymer Electrolyte Proton Conducting Membranes*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 145, No. 8, pp. 2684-2699, 1998.

[97] T. V. Nguyen, R. E. White, *A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140, No. 8, pp. 2178-2186, 1993.

[98] J. S. Yi, T. V. Nguyen, *An Along-the-Channel Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 145, No. 4, 1998.

[99] P. Baurens, P. Schott, *Modélisation des phénomènes physico-chimiques d'une cellule de PEMFC : le modèle VPCEL*, Communication aux Journées d'Etude Pile A Combustible, CNAM, Paris, 02/1999.

[100] V. Gurau, S. Kakaç, H. Liu, *Mathematical model for proton exchange membrane fuel cells*, AES-Vol. 38, Proceedings of the ASME Advanced Energy Systems Division, ASME 1998.

[101] H. Liu, S. Kakaç, L. You, *Two-phase flow characteristics in fuel cells and electrolysers*, Proceedings of the 1999 U.S DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-26938, 1999.

[102] G. Maggio, V. Recupero, C. Mantegazza, *Modelling of temperature distribution in a solid polymer electrolyte fuel cell stack*, Journal of Power Sources, Vol. 62, pp. 167-174, 1996.

[103] J. H. Lee, T. R. Lalk, A. J. Appleby, *Modeling electrochemical performance in large scale proton exchange fuel cell stacks*, Journal of Power Sources, Vol. 70, pp. 258-268, 1998.

[104] M. Wöhr, K. Bolwin, W. Schnurnberger, M. Fischer, W. Neubrand, G. Eigenberger, *Dynamic modelling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 3, pp. 213-218, 1998.

[105] J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, A. Rodrigues, *A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells*, Journal of Power Sources, Vol. 61, pp. 183-188, 1996.

[106] J. C. Amphlett, E. H. de Oliveira, R. F. Mann, P. R. Roberge, A. Rodrigues, *Dynamic interaction of a proton exchange membrane fuel cell and a lead-acid battery*, Journal of Power Sources, Vol. 65, pp. 173-178, 1997.

[107] J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, A. Rodrigues, J. P. Salvador, *Simulation of a 250 kW diesel fuel processor/PEM fuel cell system*, Journal of Power Sources, Vol. 71, pp. 179-184, 1998.

[108] J. H. Lee, T. R. Lalk, *Modelling fuel cell stack systems*, Journal of Power Sources, Vol. 73, pp. 229-241, 1998.

[109] P. Ekdunge, P. Persson, *Simulation of the Energy Management System of a Fuel Cell Powered Vehicle*, référence inconnue (AB Volvo), 4 p., 1996.

[110] D. C. Karnopp, D. L. Margolis, R. C. Rosenberg, *System Dynamics : A Unified Approach*, Wiley Inter-Science, 2nd edition, 1990.

[111] J. B. J. Veldhuis, F. A. de Bruijn, R. K. A. M. Mallant, *Air Pollution : A Problem for SPFC Cathode ?*, Rapport ECN-RX-98-048, 1998.

[112] L. Pino, V. Recupero, M. Lagana, M. Minutoli, *Fuel Cell Electric Vehicles : Effect of Fuel and Oxidant Impurities on a Integrated Hydrogen Generator-PEFC System*, CNR-TAE, 1998, référence inconnue.

[113] J. Villermaux, *Génie de la Réaction Chimique, conception et fonctionnement des réacteurs*, 2ème édition, Tech. & doc. Lavoisier, 1993.

[114] R. Giblin, *Transmission de la chaleur par convection naturelle*, Collection de l'ANRT, Editions Eyrolles, 1974.

[115] Source :société RECEMAT, site Internet : http://www.recemat.com.

[116] C. Y. Wang, C. Beckermann, *A two-phase mixture model of liquid-gas flow and heat transfer in capillary porous body – I. Formulation*, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 36, No. 11, pp. 2747-2758, 1993.

[117] A. Houpeurt, *Mécanique des fluides dans les milieux poreux – critiques et recherches*, Editions Technip, 1974.

[118] R. J. Lipinski, *A model for boiling and dryout in particle beds*, Reports NUREG/CR-2646, SAND 82-0765, 1982.

[119] T. Schulenberg, U. Müller, *An improved model for two-phase flow through beds of coarse particles*, International Journal of Multiphase Flow, Vol. 13, No. 1, pp. 87-97, 1987.

[120] R. H. Brooks, A. T. Corey, *Properties of porous media affecting fluid flow*, Journal of the Irrigation and Drainage Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers, Vol. 92, No. IR2, pp. 61-88, June 1966.

[121] B. D. Turland, J. Morgan, *Compendium of post accident heat removal models for liquid metal cooled fast breeder reactors*, European Applied Research Reports – Nuclear Science and Technology, Vol. 6, No. 5, pp. 1003-1418, 1985.

[122] R. J. Lipinski, *A coolability model for post-accident nuclear reactor debris*, Nuclear Technology, Vol. 65, pp. 53-66, 1984.

[123] E. Guyon, J. P. Hulin, L. Petit, *Hydrodynamique Physique*, Collection Savoirs Actuels, InterEditions/Editions du CNRS, 1991.

[124] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley International Edition, 1960.

[125] C. Y. Wang, C. Beckermann, *A two-phase mixture model of liquid-gas flow and heat transfer in capillary porous body – II. Application to pressure-driven boiling flow adjacent to a vertical plate*, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 36, No. 11, pp. 2759-2768, 1993.

[126] Manuel Technique du GREThh, fiche TM2, CEA.

[127] T. V. Nguyen, N. Vanderborgh, *The rate of isothermal hydration of polyperfluorosulfonic acid membranes*, Journal of Membrane Science, Vol. 143, pp. 235-248, 1998.

[128] P. C. Carman, *L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux*, Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, 1961.

[129] J. Stumper, S. A. Campbell, D. P. Wilkinson, M. C. Johnson, M. Davis, *In-situ methods for the determination of current distributions in PEM fuel cells*, Electrochimica Acta, Vol. 43, No. 24, pp. 3773-3783, 1998.

[130] J. C. Guibet, *Les carburants et la combustion*, Techniques de l'Ingénieur, p. B2520

[131] B. Derremeaux, *Moteurs à essence, Tome 1*, Editions Techniques pour l'Automobile et l'Industrie, 1987.

[132] T. Destoop, *Compresseurs Volumétriques*, Techniques de l'Ingénieur, p.B4220.

# Annexe 1 – Notion d'énergie disponible dans un combustible

## 1 Calcul de l'enthalpie de réaction d'une combustion

Lors d'une réaction chimique dans un système, celui-ci reçoit une quantité d'énergie liée à celle des liaisons entre atomes rompues ou formées. L'enthalpie du système avant et après la réaction est celle de formation des espèces présentes. Dans le cas où la pression est constante, la chaleur reçue par le système (ou l'enthalpie de réaction) est donc la différence entre ces deux valeurs de l'enthalpie. Ainsi l'enthalpie d'une réaction peut être calculée à partir de l'enthalpie de formation des réactifs et des produits.

$$\Delta H_{réaction} = \Delta H_{f\,\mathrm{Produits}} - \Delta H_{f\,Réactifs} \qquad (1)$$

L'enthalpie de formation d'un composé ($\Delta H_f$) est mesurée lors d'une réaction conduisant à la formation de celui-ci. Les enthalpies de formation d'éléments comme $O_2$ (g), $H_2$ (g), ou $N_2$ (g) sont fixées à 0 par convention dans les conditions de référence.

L'enthalpie de formation d'un composé dépend des conditions dans lesquelles il se trouve, et de sa phase (solide, liquide ou gaz). En effet, le passage d'un état à un autre (changement de température ou de phase) suppose un apport de chaleur et donc un changement d'enthalpie. Il est donc nécessaire de se fixer un état de référence pour le calcul des enthalpies de formations.

Une combustion met en jeu au départ un combustible et un comburant. Dans le cas d'un moteur à combustion interne embarqué sur un véhicule ou de piles à combustible pour l'application automobile, un seul comburant est envisagé : l'oxygène de l'air.

Les combustibles envisagés sont généralement des hydrocarbures. On peut en donner une formule générique, incluant de plus un autre combustible, l'hydrogène :

$C_xH_yO_z$ avec $x, z \in [0\ \infty]$ et $y \geq 2$.

Lorsque la combustion d'un tel combustible est totale, elle libère un maximum d'énergie et seuls sont produits de l'eau et du dioxyde de carbone.

On définit alors l'énergie potentielle chimique du combustible comme l'énergie maximale qui pourra être libérée au cours de sa réaction avec l'oxygène de l'air, donc dans le cas où la totalité des réactifs est convertie en eau (et en $CO_2$ pour les hydrocarbures), selon la réaction :

$$C_xH_yO_z + \left(x + \tfrac{y}{4} - \tfrac{z}{2}\right)\left(O_2 + 3{,}76N_2\right) \rightarrow xCO_2 + \tfrac{y}{2}H_2O + 3{,}76\left(x + \tfrac{y}{4} - \tfrac{z}{2}\right)N_2 \qquad (2)$$

L'énergie maximale libérable par cette réaction est calculée à partir de l'enthalpie de formation des ces composés. L'état de référence joue alors un rôle qui peut être important. C'est le cas pour l'essence comme pour l'hydrogène.

## 2 Notion de Pouvoir de Combustion Supérieur et Inférieur

Pour certains composés mis en jeu dans la combustion, l'énergie nécessaire à un changement d'état (la chaleur latente) représente une partie non négligeable de l'enthalpie de réaction. C'est principalement le cas pour l'eau produite. Cet état de fait contraint à définir deux grandeurs pour désigner l'énergie dégagée par une combustion : le *Pouvoir Calorifique Supérieur* (PCS, en anglais "High Heating Value", HHV), correspondant à une formation d'eau liquide, et le *Pouvoir Calorifique Inférieur* (PCI, en anglais "Low Heating Value", LHV), correspondant à la vapeur d'eau.

Mais les combustibles peuvent être eux-mêmes liquides ou gazeux. Le problème se pose pour les carburants liquides dans les conditions standards, comme l'essence ou les alcools. Ainsi, lors du calcul des valeurs de PCS et PCI, ces composés sont considérés comme liquides pour les températures inférieures à celle du changement d'état.

La température des espèces joue également un rôle non-négligeable. La variation d'enthalpie de formation due à la température provoque une erreur de 0,5 % (PCI) à 1,5 % (PCS) pour la valeur de l'enthalpie de combustion de l'hydrogène sur l'intervalle de température de -40 à +100°C (voir Tableau 1).

La comparaison des rendements de différents modes de conversion d'énergie implique une définition précise de la quantité d'énergie chimique apportée. Au vu de l'influence de la température et de l'état des réactifs et des produits, certaines conventions sont nécessaires.

Dans le cas des moteurs thermiques, c'est le PCI qui est généralement utilisé [130]. Les hypothèses sont les suivantes :

→ essence à l'état liquide,

→ eau à l'état vapeur,

→ réaction à température ambiante (25°C).

Il semble étonnant, au premier abord, que l'on considère que l'eau se trouve à l'état de vapeur à 25°C. Or, il s'avère que le choix de la température est totalement indépendant de celui de l'état des réactifs et des produits. Ainsi, il arrive que l'essence soit considérée à l'état de vapeur à température ambiante [131]. On parle alors de Pouvoir Calorifique Utile (PCU).

Cela vient du fait que dans un moteur thermique, il est possible de voir l'essence pénétrer dans le cylindre à l'état gazeux (par exemple si elle est pulvérisée ou chauffée par les gaz d'échappement). D'autre part, l'eau sort du cylindre à l'état de vapeur. On peut supposer que la température de référence a été fixée à 25°C parce que les variations sont trop importantes à l'intérieur du cylindre (supérieure 1500°C pour le gaz au moment de l'explosion, voisine de 200°C pour les parois).

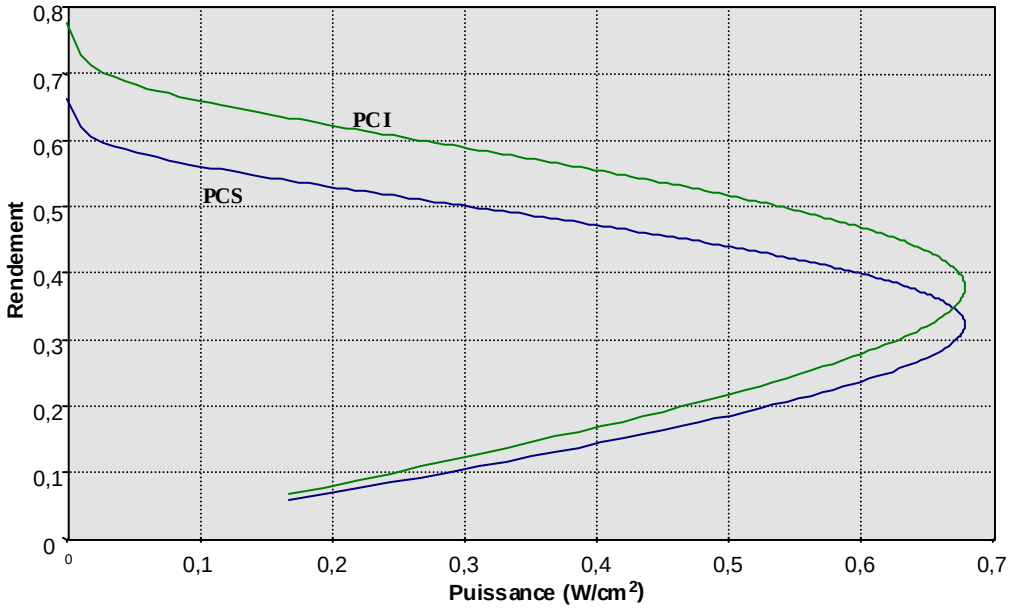



**Figure 3 : Rendements PCI et PCS d'une PAC**

Ce phénomène a un impact sur le calcul du rendement d'un moteur à essence, puisque la différence entre PCI et PCS est d'environ 5 %. Mais si l'on considère d'autres carburants, la différence est

encore plus nette : de l'ordre de 10 % pour le méthanol et le gaz naturel, et même 15 % pour l'hydrogène.

Le rendement d'un convertisseur d'énergie chimique est donc variable, selon que l'on considère le PCS ou le PCI (Figure 3).

Ce point est particulièrement délicat pour la pile à combustible à membrane échangeuse de protons fonctionnant à l'hydrogène. En effet, la température de réaction est toujours inférieure à 100°C, pour des pressions légèrement supérieures à 1 bar. Il semble alors naturel de considérer l'eau à l'état liquide en sortie. Mais pour permettre la comparaison avec les moteurs thermiques, et sans doute parce qu'un gain de 15 % sur le rendement n'est pas négligeable, c'est le PCI qui est presque toujours utilisé dans la pratique.

PAGE SUIVANTE :

**Tableau 1 : Données thermodynamique concernant la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène**

| T | $H_2$ | | | $O_2$ | | | $H_2O$ liquide | | | $H_2O$ vapeur | | | Par mole d'eau produite : | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| °C | Cp - $J.K^{-1}.mol^{-1}$ | H - $kJ.mol^{-1}$ | S - $J.mol^{-1}$ | Cp - $J.K^{-1}.mol^{-1}$ | H - $kJ.mol^{-1}$ | S - $J.mol^{-1}$ | Cp - $J.K^{-1}.mol^{-1}$ | H - $kJ.mol^{-1}$ | S - $J.mol^{-1}$ | Cp - $J.K^{-1}.mol^{-1}$ | H - $kJ.mol^{-1}$ | S - $J.mol^{-1}$ | PCI = $-\Delta H_r$ - $kJ.mol^{-1}$ | PCS = $-\Delta H_r$ - $kJ.mol^{-1}$ | $\Delta G_r$ (PCI) - $kJ.mol^{-1}$ | $\Delta G_r$ (PCS) - $kJ.mol^{-1}$ | $U_{rev}$ (PCI) - V | $U_{rev}$ (PCS) - V | $\eta_{rev}$ (PCI) - % | $\eta_{rev}$ (PCS) - % |
| -40 | 28,460 | -1,857 | 123,471 | 28,534 | -1,877 | 197,699 | 74,319 | -290,425 | 51,423 | 33,921 | -243,800 | 180,125 | 241,004 | 287,630 | -231,173 | -247,811 | 1,198 | 1,284 | 95,9 | 86,2 |
| -35 | 28,477 | -1,715 | 124,076 | 28,587 | -1,734 | 198,306 | 74,437 | -290,053 | 53,002 | 33,938 | -243,630 | 180,845 | 241,049 | 287,472 | -230,961 | -246,958 | 1,197 | 1,280 | 95,8 | 85,9 |
| -30 | 28,494 | -1,572 | 124,668 | 28,639 | -1,591 | 198,901 | 74,547 | -289,681 | 54,551 | 33,955 | -243,460 | 181,551 | 241,093 | 287,313 | -230,749 | -246,108 | 1,196 | 1,275 | 95,7 | 85,7 |
| -25 | 28,511 | -1,430 | 125,248 | 28,691 | -1,447 | 199,485 | 74,649 | -289,308 | 56,071 | 33,973 | -243,291 | 182,243 | 241,137 | 287,154 | -230,536 | -245,262 | 1,194 | 1,271 | 95,6 | 85,4 |
| -20 | 28,528 | -1,287 | 125,818 | 28,743 | -1,304 | 200,058 | 74,743 | -288,934 | 57,562 | 33,991 | -243,121 | 182,921 | 241,182 | 286,995 | -230,321 | -244,419 | 1,193 | 1,266 | 95,5 | 85,2 |
| -15 | 28,545 | -1,144 | 126,376 | 28,794 | -1,160 | 200,621 | 74,831 | -288,560 | 59,025 | 34,010 | -242,951 | 183,586 | 241,226 | 286,836 | -230,106 | -243,579 | 1,192 | 1,262 | 95,4 | 84,9 |
| -10 | 28,562 | -1,002 | 126,924 | 28,846 | -1,016 | 201,174 | 74,912 | -288,186 | 60,462 | 34,029 | -242,781 | 184,239 | 241,271 | 286,676 | -229,890 | -242,742 | 1,191 | 1,258 | 95,3 | 84,7 |
| -5 | 28,579 | -0,859 | 127,462 | 28,898 | -0,872 | 201,718 | 74,987 | -287,811 | 61,874 | 34,050 | -242,610 | 184,880 | 241,316 | 286,517 | -229,674 | -241,909 | 1,190 | 1,253 | 95,2 | 84,4 |
| 0 | 28,595 | -0,716 | 127,991 | 28,949 | -0,727 | 202,252 | 75,056 | -287,436 | 63,261 | 34,070 | -242,440 | 185,510 | 241,361 | 286,357 | -229,456 | -241,078 | 1,189 | 1,249 | 95,1 | 84,2 |
| 5 | 28,612 | -0,573 | 128,510 | 29,001 | -0,582 | 202,778 | 75,121 | -287,061 | 64,623 | 34,091 | -242,270 | 186,129 | 241,406 | 286,197 | -229,238 | -240,250 | 1,188 | 1,245 | 95,0 | 83,9 |
| 10 | 28,629 | -0,430 | 129,020 | 29,052 | -0,437 | 203,296 | 75,181 | -286,685 | 65,963 | 34,113 | -242,099 | 186,736 | 241,451 | 286,037 | -229,018 | -239,425 | 1,187 | 1,241 | 94,9 | 83,7 |
| 15 | 28,646 | -0,287 | 129,522 | 29,103 | -0,292 | 203,805 | 75,237 | -286,309 | 67,280 | 34,136 | -241,929 | 187,334 | 241,496 | 285,876 | -228,798 | -238,603 | 1,185 | 1,236 | 94,7 | 83,5 |
| 20 | 28,663 | -0,143 | 130,015 | 29,154 | -0,146 | 204,306 | 75,290 | -285,933 | 68,576 | 34,158 | -241,758 | 187,922 | 241,542 | 285,716 | -228,577 | -237,784 | 1,184 | 1,232 | 94,6 | 83,2 |
| 25 | 28,680 | 0,000 | 130,500 | 29,205 | 0,000 | 204,800 | 75,339 | -285,556 | 69,850 | 34,182 | -241,587 | 188,500 | 241,587 | 285,556 | -228,356 | -236,967 | 1,183 | 1,228 | 94,5 | 83,0 |
| 30 | 28,697 | 0,143 | 130,977 | 29,255 | 0,146 | 205,286 | 75,386 | -285,179 | 71,104 | 34,206 | -241,416 | 189,069 | 241,633 | 285,396 | -228,133 | -236,153 | 1,182 | 1,224 | 94,4 | 82,7 |
| 35 | 28,714 | 0,287 | 131,447 | 29,306 | 0,293 | 205,766 | 75,431 | -284,802 | 72,338 | 34,230 | -241,245 | 189,629 | 241,678 | 285,235 | -227,910 | -235,342 | 1,181 | 1,219 | 94,3 | 82,5 |
| 40 | 28,731 | 0,431 | 131,910 | 29,357 | 0,439 | 206,238 | 75,474 | -284,425 | 73,553 | 34,255 | -241,074 | 190,180 | 241,724 | 285,075 | -227,686 | -234,533 | 1,180 | 1,215 | 94,2 | 82,3 |
| 45 | 28,748 | 0,574 | 132,365 | 29,407 | 0,586 | 206,704 | 75,517 | -284,047 | 74,750 | 34,281 | -240,902 | 190,724 | 241,770 | 284,915 | -227,462 | -233,727 | 1,179 | 1,211 | 94,1 | 82,0 |
| 50 | 28,765 | 0,718 | 132,814 | 29,457 | 0,733 | 207,163 | 75,558 | -283,670 | 75,928 | 34,307 | -240,731 | 191,259 | 241,816 | 284,754 | -227,236 | -232,924 | 1,177 | 1,207 | 94,0 | 81,8 |
| 55 | 28,782 | 0,862 | 133,256 | 29,507 | 0,881 | 207,616 | 75,599 | -283,292 | 77,089 | 34,334 | -240,559 | 191,786 | 241,862 | 284,594 | -227,010 | -232,122 | 1,176 | 1,203 | 93,9 | 81,6 |
| 60 | 28,799 | 1,006 | 133,691 | 29,558 | 1,028 | 208,062 | 75,641 | -282,914 | 78,233 | 34,361 | -240,388 | 192,305 | 241,908 | 284,434 | -226,784 | -231,324 | 1,175 | 1,199 | 93,7 | 81,3 |
| 65 | 28,816 | 1,150 | 134,121 | 29,607 | 1,176 | 208,503 | 75,684 | -282,535 | 79,361 | 34,388 | -240,216 | 192,818 | 241,954 | 284,273 | -226,556 | -230,528 | 1,174 | 1,194 | 93,6 | 81,1 |
| 70 | 28,833 | 1,294 | 134,544 | 29,657 | 1,324 | 208,938 | 75,728 | -282,157 | 80,473 | 34,417 | -240,044 | 193,323 | 242,000 | 284,113 | -226,328 | -229,734 | 1,173 | 1,190 | 93,5 | 80,9 |
| 75 | 28,850 | 1,438 | 134,961 | 29,707 | 1,473 | 209,368 | 75,774 | -281,778 | 81,569 | 34,445 | -239,872 | 193,821 | 242,046 | 283,953 | -226,099 | -228,942 | 1,171 | 1,186 | 93,4 | 80,6 |
| 80 | 28,867 | 1,583 | 135,373 | 29,756 | 1,621 | 209,792 | 75,822 | -281,399 | 82,650 | 34,474 | -239,699 | 194,313 | 242,093 | 283,792 | -225,870 | -228,153 | 1,170 | 1,182 | 93,3 | 80,4 |
| 85 | 28,884 | 1,727 | 135,779 | 29,806 | 1,770 | 210,211 | 75,872 | -281,020 | 83,717 | 34,504 | -239,527 | 194,798 | 242,139 | 283,632 | -225,640 | -227,366 | 1,169 | 1,178 | 93,2 | 80,2 |
| 90 | 28,901 | 1,871 | 136,180 | 29,855 | 1,920 | 210,625 | 75,926 | -280,640 | 84,770 | 34,534 | -239,354 | 195,277 | 242,185 | 283,472 | -225,409 | -226,581 | 1,168 | 1,174 | 93,1 | 79,9 |
| 95 | 28,918 | 2,016 | 136,575 | 29,904 | 2,069 | 211,034 | 75,984 | -280,261 | 85,809 | 34,565 | -239,181 | 195,749 | 242,232 | 283,311 | -225,178 | -225,799 | 1,167 | 1,170 | 93,0 | 79,7 |
| 100 | 28,934 | 2,161 | 136,966 | 29,953 | 2,219 | 211,437 | 76,046 | -279,881 | 86,835 | 34,596 | -239,009 | 196,216 | 242,278 | 283,150 | -224,946 | -225,018 | 1,166 | 1,166 | 92,8 | 79,5 |

## Annexe 2 – Bilans d'eau d'un groupe électrogène

Les modes de fonctionnement des groupes électrogènes les plus répandus incluent généralement une humidification des réactifs. Or, comme la réaction électrochimique produit de l'eau, il est nécessaire de récupérer celle-ci pour ne pas assécher rapidement le système. Ce premier bilan va donc permettre d'analyser les conditions dans lesquelles cette eau doit être récupérée.

Nous nous plaçons ici dans le cas où l'eau sortant à l'anode n'est jamais récupérée pour des raisons de sécurité.

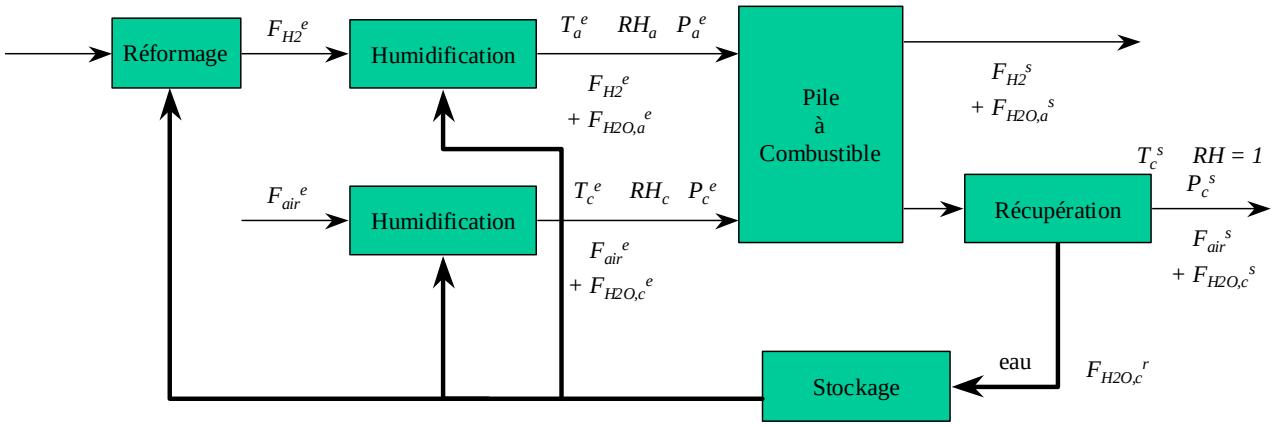



**Figure 1 : Flux de matière entre l'humidification et la sortie du groupe électrogène**

Les débits molaires sont notés $F_i$, les pressions $P$, les températures $T$ et les humidités relatives $RH$. Les grandeurs concernant l'anode possèdent l'indice "a" et la cathode l'indice "c". L'exposant "e" désigne l'entrée du module (ou la sortie d'humidificateur) et l'exposant "s" la sortie du groupe électrogène. Les rapports à la stœchiométrie sont notés $St_{H2}$ et $St_{air}$, et le coefficient de transfert d'eau à travers de la membrane des cellules actives est noté $\alpha$ (rapport entre la quantité d'eau produite passant à l'anode et la quantité totale d'eau produite).

Le bilan de matière consiste à calculer le débit net d'eau s'accumulant dans le réservoir de stockage :

$$F_{H_2O}^{accumulé} = F_{H_2O,c}^{r} - F_{H_2O,a}^{e} - F_{H_2O,c}^{e} - \frac{1}{3} F_{H_2}^{e} \qquad (1)$$

Or, le débit d'eau récupéré en sortie de cathode est :

$$F_{H_2O,c}^{r} = F_{H_2O,c}^{e} + F_{H_2O,c}^{produit} - F_{H_2O,c}^{s} \qquad (2)$$

D'où l'expression du débit d'eau accumulé dans le réservoir :

$$F_{H_2O}^{accumulé} = F_{H_2O,c}^{produit} - F_{H_2O,a}^{e} - F_{H_2O,c}^{s} - \frac{1}{3} F_{H_2}^{e} \qquad (3)$$

Le débit d'eau emporté à la sortie de l'étape d'humidification à l'anode a pour expression :

$$F_{H_2O,a}^{e} = F_{H_2}^{e} \frac{RH_a P_{sat}\left(T_a^e\right)}{P_a^e - RH_a P_{sat}\left(T_a^e\right)} \qquad (4)$$

Le débit d'eau emporté par l'air à la sortie du condenseur s'écrit :

$$F_{H_2O,c}^{s} = F_{air}^{s} \frac{P_{sat}\left(T_c^s\right)}{P_c^s - P_{sat}\left(T_c^s\right)} \qquad (5)$$

avec :

$$F_{air}^{s} = \frac{1}{2} \frac{F_{H_2}^{e}}{St_{H_2}} \left( \frac{St_{air}}{x_{O_2}} - 1 \right) \qquad (6)$$

Enfin, le débit d'eau produite emporté à la cathode est le suivant :

$$F_{H_2O,c}^{produite} = (1-\alpha) \frac{F_{H_2}^{e}}{St_{H_2}} \qquad (7)$$

Ainsi, en combinant les équations ( 4 ) à ( 7 ) on obtient l'expression du débit d'eau accumulée dans le réservoir en fonction des températures, des pressions, des stœchiométries, du coefficient de partage α et du débit d'hydrogène :

$$F_{H_2O}^{accumulé} = F_{H_2}^{e} \left[ \frac{1-\alpha}{St_{H_2}} - \frac{RH_a P_{sat}\left(T_a^e\right)}{P_a^e - RH_a P_{sat}\left(T_a^e\right)} - \frac{1}{2St_{H_2}} \left( \frac{St_{air}}{x_{O_2}} - 1 \right) \frac{P_{sat}\left(T_c^s\right)}{P_c^s - P_{sat}\left(T_c^s\right)} - \frac{1}{3} \right] \qquad (8)$$

Une condition de stabilité du groupe électrogène apparaît alors sous la forme suivante :

$$\frac{1-\alpha}{St_{H_2}} - \frac{RH_a P_{sat}\left(T_a^e\right)}{P_a^e - RH_a P_{sat}\left(T_a^e\right)} - \frac{1}{2St_{H_2}} \left( \frac{St_{air}}{x_{O_2}} - 1 \right) \frac{P_{sat}\left(T_c^s\right)}{P_c^s - P_{sat}\left(T_c^s\right)} \geq \frac{1}{3} \qquad (9)$$

Dans le cas d'un groupe électrogène sans injection d'eau au reformage, la valeur 1/3 dans l'inégalité ( 9 ) est simplement remplacée par la valeur 0.

Cette condition permet, par exemple, de déterminer la température maximale en sortie de condenseur pour que le système ne s'assèche pas, selon les conditions de températures, de pression et de stœchiométrie que l'on s'est fixé. Le nombre de paramètres étant important, certains peuvent être fixés à des valeurs aggravant l'éventuel déficit en eau, comme $RH_a = 1$.

Ce calcul effectué en régime permanent donne seulement une idée des limites du domaine de fonctionnement du groupe électrogène. La détermination plus précise de ces limites dans le cadre de l'application automobile implique l'utilisation d'un outil de simulation dynamique.

# Annexe 3 – Description des éléments de base d'un bond-graph

Les éléments représentant les composants ou les phénomènes pris en compte dans la modélisation sont classés en trois catégories :

→ éléments passifs : R, C, I,

→ éléments actifs : les sources Se et Sf,

→ éléments de jonction : 0, 1, TF, GY.

## *1 Les éléments passifs*

Rappel : un bond-graph utilise des variables d'effort et de flux, ainsi que leur intégrale en fonction du temps le moment et le déplacement généralisés.

Tableau domaines de la physique

**Elément R :**

Il représente tout phénomène physique reliant l'effort au flux. Sa loi constitutive est de la forme : $e = R \cdot f$. La loi constitutive de $R$ est souvent linéaire, mais elle peut également être non-linéaire.

Exemple : loi de frottement visqueux ($F=bV$), résistance électrique, perte de charge...

**Elément C** :

Il représente tout phénomène physique reliant l'effort au déplacement. Il permet de stocker de l'énergie. Sa loi constitutive est de la forme $q = C \cdot e$.

Exemple : loi de raideur d'un ressort, capacité électrique, loi de compressibilité...

**Elément I** :

Il représente tout phénomène physique reliant le flux au moment. Il permet également de stocker de l'énergie. Sa loi constitutive est de la forme $p = I \cdot f$.

Exemple : inertie mécanique, inductance électrique, inertie hydraulique...

## *2 Les éléments actifs*

**Les sources Se, Sf :**

On distingue des sources d'effort et des sources de flux. Elles fournissent un effort (ou un flux), indépendamment du flux (respectivement de l'effort). Ces éléments fournissent de la puissance au système, dans le cas de générateur, ou en reçoivent, dans le cas de récepteur.

## *3 Les éléments de jonction*

**Le transformateur TF :**

C'est un élément 2-ports. L'effort de sortie est proportionnel à l'effort d'entrée, le flux d'entrée est proportionnel au flux de sortie. Sa loi constitutive est la suivante :

$e_2 = m \cdot e_1$ et $f_1 = m \cdot f_2$ m est le module du transformateur.

**Le gyrateur GY** :

C'est également un élément 2-ports. L'effort de sortie est proportionnel au flux d'entrée et l'effort d'entrée est proportionnel au flux de sortie. Les lois constitutives s'écrivent :

$e_2 = m \cdot f_1$ et $e_1 = m \cdot f_2$ m module du gyrateur.

**La jonction 0** :

C'est un élément multi-ports qui relie les éléments soumis au même effort.

Cela correspond physiquement à un montage en parallèle en hydraulique et électricité (même pression d'entrée ou même tension), et à un montage série en mécanique (même force ou même couple).

**La jonction 1** :

Cet élément est l'image du précédent pour la jonction d'éléments soumis au même flux.

Cela correspond cette fois à un montage en série en hydraulique et électricité (même débit ou même intensité), et à un montage parallèle en mécanique (même vitesse linéaire ou angulaire).

## *4 Procédure d'affectation de la causalité dans un modèle*

L'affectation de la causalité dans un modèle s'effectue selon la procédure suivante :

1. Affecter la causalité aux sources, et répercuter celles sur les éléments de jonction aussi loin que possible.
2. Mettre tous les éléments I et C en causalité intégrale (c'est-à-dire que la loi constitutive est une intégrale) et répercuter sur l'environnement.
3. Affecter les causalités aux éléments de jonction.
4. Affecter les causalités aux éléments R en fonction des possibilités restantes.
5. Rechercher les conflits de causalité et tenter de les résoudre en passant en causalité dérivée pour les éléments I et C concernés par le conflit.

## Annexe 4 – Calcul de grandeurs physiques

Coefficients de diffusion binaire en phase gazeuse, en fonction de la pression et de la température (d'après Bird [124]) :

$$D_{H_2O,O_2} = \frac{4.26 \cdot 10^{-6} T^{2.334}}{P} \quad (1)$$

$$D_{H_2O,H_2} = \frac{2.16 \cdot 10^{-5} T^{2.334}}{P} \quad (2)$$

$$D_{H_2O,N_2} = \frac{4.45 \cdot 10^{-6} T^{2.334}}{P} \quad (3)$$

$$D_{H_2,N_2} = \frac{2.46 \cdot 10^{-4} T^{1.823}}{P} \quad (4)$$

$$D_{O_2,N_2} = \frac{6.43 \cdot 10^{-5} T^{1.823}}{P} \quad (5)$$

avec $T$ en K, $P$ en Pa et $D_{i,j}$ en m²/s.

Pression de vapeur saturante pour l'eau, relation d'Antoine :

$$P_{sat}(T) = \exp\left(23{,}1961 - \frac{3816{,}44}{T - 46{,}13}\right) \quad (6)$$

avec $T$ en K et $P_{sat}$ en Pa.

Loi de Henry pour l'équilibre d'absorption dans l'eau de l'oxygène et de l'hydrogène [84] :

$$c^*_{O_2} = \frac{P^*_{O_2}}{5.08 \cdot 10^5 \exp\frac{-498}{T}} \quad (7)$$

$$c^*_{H_2} = \frac{P^*_{H_2}}{1.09 \cdot 10^5 \exp\frac{77}{T}} \quad (8)$$

avec $p^*$ en Pa et $c^*$ en mol/m$^3$.

# Annexe 5 – Détail du modèle de groupe électrogène

## 1 Groupe Motocompresseur

Le groupe motocompresseur comprend un moteur électrique et un étage de compression. Le Φ-graph est représenté sur la Figure IV-4.

**Moteur électrique**

Il s'agit ici d'un moteur à courant continu et à aimant permanent. Sa vitesse de rotation dépend de la tension dans l'induit :

$$U = r_e.i(t) + L\frac{di}{dt} + k_e\omega \qquad (1)$$

On distingue dans cette expression la résistance de l'induit, la tension aux bornes de l'inductance et la force contre-électromotrice. La relation entre le couple moteur et l'intensité s'écrit :

$$C = k.i \qquad (2)$$

Enfin, le bilan d'énergie mécanique appliqué à l'ensemble rotor + arbre de transmission donne :

$$J\frac{d\omega}{dt} + \beta\omega = C - C_{comp} \qquad (3)$$

Avec :

$k$ : constante de couple

$J$ : moment d'inertie

$\beta$ : coefficient de frottement visqueux

$r_e$ : résistance d'induit

$L$ : inductance propre de l'induit

$k_e$ : réaction d'induit

$C_{comp}$ : couple de compression

**Etage de compression**

Le débit massique de gaz entraîné par le compresseur volumétrique s'écrit d'une manière générale :

$$q_m = \rho_e Cyl\frac{\omega}{2\pi}\eta_v \qquad (4)$$

où $\rho_e$ est la masse volumique du gaz entrant et $Cyl$ la cylindrée du compresseur. Le rendement volumétrique $\eta_v$ varie en fonction de la vitesse de rotation et du taux de compression $\Pi$ :

$$\eta_V = 1 - \varepsilon\left(\omega, \Pi\right)\left(\Pi^{\frac{1}{\gamma}} - 1\right) \qquad (5)$$

la fonction $\varepsilon$ dépendant du compresseur modélisé. Ici cette fonction a pu être interpolée à partir de tables disponibles concernant le compresseur Opcon Autorotor.

Les équations (4) et (5) fournissent le débit massique et le débit molaire est alors calculé en connaissant la composition des gaz en entrée de compresseur. Le couple de compression est ensuite

obtenu à l'aide de l'expression de la puissance totale consommée par la compression, la variation d'énergie cinétique du gaz étant négligée :

$$P_{comp} = \frac{q_m.C_P.T_e}{\eta_{is}}.\left(\Pi^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right) \qquad (6)$$

$T_e$ étant la température d'entrée du gaz dans le compresseur. Le rendement isentropique $\eta_{is}$ est également une fonction de la vitesse de rotation et du taux de compression. Son profil a été interpolé à partir d'abaques relatifs à ce même compresseur Opcon.

Le couple de compression s'exprime finalement à l'aide l'équation (6) et de la relation :

$$P_{comp} = C_{comp}\omega \qquad (7)$$

## 2 Condenseur

Le modèle de condenseur est basé sur le schéma Φ-graph Figure IV-6.

**Volume condenseur**

Bilan de matière global phase gazeuse :

$$\frac{dn_{gaz,cond}}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{P_{cond}(1-s)V_{cond}}{RT_{cond}}\right) = \left(x_{N_2,e} + x_{O_2,e}\right)F_{gaz,e} - \left(x_{N_2,cond} + x_{O_2,cond}\right)F_{gaz,s} + \frac{d}{dt}\left(\frac{P_{sat}(1-s)V_{cond}}{RT_{cond}}\right) \qquad (8)$$

Les fractions molaires $x$ en oxygène, azote et vapeur d'eau sont calculées uniquement pour la phase gazeuse. L'eau liquide est caractérisée par la fraction du volume total qu'elle occupe, nommée saturation $s$. La notation $x$ utilisée sur la Figure IV-3 inclut $s$.

Bilan de matière azote :

$$\frac{dn_{N_2,cond}}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{x_{N_2,cond}P_{cond}(1-s)V_{cond}}{RT_{cond}}\right) = x_{N_2,e}F_{gaz,e} - x_{N_2,c}F_{gaz,s} \qquad (9)$$

Bilan de matière eau liquide :

$$\frac{dn_{liq,c}}{dt} = \frac{\rho_{eau}}{M_{eau}}V_{cond}\frac{ds}{dt} = F_{eau,e} - F_{eau,s} + F_{v\to l} \qquad (10)$$

Flux molaire de condensation :

$$F_{v\to l} = x_{vap,e}F_{gaz,e} - x_{vap,cond}F_{gaz,s} - \frac{d}{dt}\left(\frac{P_{sat}(T_{cond})(1-s)V_{cond}}{RT_{cond}}\right) \qquad (11)$$

Bilan thermique global pour le volume :

$$\frac{d}{dt}\left[\left(n_{gaz,cond}M_{gaz,cond}c_{p,gaz} + n_{eau,cond}M_{eau}c_{p,eau}\right)T_{cond}\right] = \left(F_{gaz,e}M_{gaz,e}c_{p,gaz} + F_{eau,e}M_{eau,e}c_{p,eau}\right)\left(T_e - T_{cond}\right) + F_{v\to l}L_v(T_c) - Q_{ech.} \qquad (12)$$

Le calcul de la pression de vapeur saturante pour l'eau est effectué à l'aide de la relation d'Antoine (voir annexe 4)

**Perte de charge sortie gaz**

Seul du gaz circule dans cette conduite de sortie. Le calcul de la perte de charge fournit la valeur du débit en fonction de la différence des pressions d'entrée et de sortie, d'après le schéma d'échange des informations entre bloc. Le fluide est pris incompressible, l'écoulement est laminaire, et les termes d'accélération et d'énergie potentielle sont négligés. La relation utilisée ici est celle de Poiseuille :

$$F_s = \frac{\pi r_{cgs}^4 \left(P_{cond} - P_s\right)}{8\mu_{cond} l_{cgs}} \frac{P_{cond}}{RT_{cond}} \qquad (13)$$

La viscosité $\mu_{cond}$ est celle du mélange contenu dans le volume du condenseur. La conduite modélisée est de rayon $r_{cgs}$ et de longueur $l_{cgs}$.

**Perte de charge sortie eau**

La même relation est utilisée pour la perte de charge de sortie de l'eau liquide. A celle-ci est ajoutée une fermeture commandée de la conduite permettant de n'évacuer qu'une partie de l'eau liquide présente dans le condenseur.

$$F_s = \frac{\pi r_{ces}^4 \left(P_{cond} - P_s\right)}{8\mu_{eau} l_{ces}} \frac{\rho_{eau}}{M_{eau}} \qquad (14)$$

**Perte de charge tubes de refroidissement**

C'est encore la relation de Poiseuille qui est utilisée pour la perte de charge dans les tubes où circule de liquide de refroidissement. Une différence apparaît ici : c'est la différence de pression qui est le résultat attendu et non plus le débit circulant. On se ramène à un tube de rayon $r_{tc}$ et de longueur $l_{tc}$.

$$P_s = P_e - \frac{8\mu_{cond} l_{tc} F_e}{\pi r_{tc}^4} \frac{M_{eau}}{\rho_{eau}} \qquad (15)$$

Les écoulements sont toujours supposés laminaires dans les conduites pour ce modèle, du fait de la simplicité de la relation utilisée. Aucun condenseur n'ayant été testé expérimentalement, une plus grande complexité ne semble pas justifiée.

Le débit de fluide circulant dans un tube (noté ici $F_e$) est calculé en divisant le débit total de liquide de refroidissement par le nombre de tubes, c'est-à-dire que la distribution du fluide entre tous les tubes est supposée parfaite. Le débit de sortie est identique au débit d'entrée.

**Volume tubes**

Le volume des tubes est occupé par un fluide monophasique et monoconstituant. Seul un bilan thermique est réalisé, car les débits d'entrée et de sortie sont supposés identiques.

$$n_{ref} M_{ref} c_{p_{ref}} \frac{dT_{ref,s}}{dt} = F_{ref} M_{ref} c_{p_{ref}} \left(T_{ref,e} - T_{ref,s}\right) + Q_{ech} \qquad (16)$$

**Conductance thermique**

L'échange de chaleur entre le fluide de refroidissement et le milieu diphasique a lieu à la surface des tubes :

$$S_{ech} = 2 n_{tc} \pi r_{tc} l_{tc} \qquad (17)$$

Le coefficient d'échange est calculé en considérant un gradient de température à la surface interne des tubes de refroidissement, c'est-à-dire à l'intérieur de ce fluide. Cette hypothèse est destinée à simplifier l'échange, puisque les phénomènes ayant lieu à la surface externe du tube sont mal

connus ici. En effet, il n'est pas fait de supposition quant à la circulation du gaz saturé en eau autour des tubes : co-courant, contre-courant, courants croisés ?

L'écoulement étant laminaire, le coefficient d'échange thermique $h_{tc}$ peut être estimé en fonction du nombre de Nusselt à l'aide d'une corrélation correspondant à la géométrie [126] :

$$\mathrm{Nu} = \frac{2h_{tc}r_{tc}}{\kappa_{eau}} = \left(3.66^3 + 1.61^3 \,\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}\frac{2r_{tc}}{l_{tc}}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (18)$$

Ici $\kappa$ est la conductivité thermique du liquide de refroidissement (de l'eau), Re et Pr sont respectivement les nombres de Reynolds et Prandtl correspondant à l'écoulement.

$$\mathrm{Re} = \frac{2M_{eau}F_{eau}}{\pi r_{tc}\mu_{eau}} \qquad (19)$$

$$\mathrm{Pr} = \frac{\mu_{eau}c_{p_{eau}}}{\kappa_{eau}} \qquad (20)$$

La relation (18) permet ainsi de calculer le coefficient d'échange thermique $h_{tc}$ en fonction des caractéristiques de l'écoulement et du fluide circulant (ici de l'eau).

Le flux de chaleur transmise du mélange diphasique vers le fluide de refroidissement s'écrit alors :

$$Q_{ech} = h_{tc}S_{ech}\left(T_{cond} - T_{ref}\right) \qquad (21)$$

La température du fluide de refroidissement prise en compte pourra être celle d'entrée (solution la plus simple) ou la moyenne entre températures d'entrée et de sortie (légère modification par rapport au Φ-graph Figure IV-6).

## 3 Vanne de sortie

Le modèle est basé sur le schéma Φ-graph représenté sur la Figure IV-7. Le volume est considéré comme suffisamment petit pour que les variations de température et de composition puissent être négligées. Seule la pression varie. Sa valeur est donnée par le bilan de matière global pour le volume :

$$\begin{aligned} \frac{dn_{gaz,v}}{dt} &= F_{v,e} - F_{v,v} \\ P_{v,v} = P_{v,e} &= \frac{n_{gaz,v}RT_{v,e}}{V_v} \end{aligned} \qquad (22)$$

La perte de charge est assimilée à un orifice de décharge. Le bilan de masse et le bilan d'énergie mécanique réalisés sur le fluide compressible conduisent à une expression du débit en fonction des pressions amont, aval et de la température amont [132].

$$F_{v,s} = s_{ouverture}\sqrt{\frac{2P_{v,v}^2}{M_{v,v}RT_{v,v}}\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)\left[\left(\frac{P_{v,v}}{P_{v,s}}\right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{P_{v,v}}{P_{v,s}}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma}}\right]} \qquad (23)$$

La section de passage de l'orifice, $s_{ouverture}$ est commandée par le superviseur.

## 4 Détendeur d'hydrogène

Le schéma Φ-graph est associé aux équations :

L'ensemble des équations du bloc détendeur est résumé en (24).

$$\begin{cases} T_{d,s} = T_{d,e} \\ X_{d,s} = X_{d,e} \\ \text{Si } P_{consigne} \geq P_{d,s}, P_{d,e} = P_{consigne} \\ \text{Si } P_{consigne} \leq P_{d,s}, P_{d,e} = P_{d,s} \\ F_{d,s} = \dfrac{\pi}{8\mu_{H_2}} \dfrac{P_{d,e}\left(P_{d,e} - P_{d,s}\right)}{RT} \dfrac{r_{cd}^4}{l_{cd}} \\ F_{d,e} = F_{d,s} \end{cases} \tag{24}$$

## 5 Pompe de refroidissement

Pour une pompe à piston, le cycle de fonctionnement idéal a l'allure suivante :

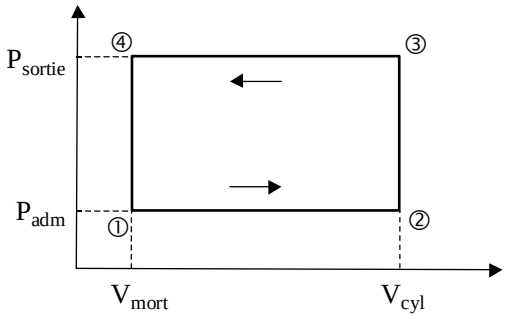



**Figure 1 : Cycle de compression de la pompe à eau**

La puissance de pompage est issue de l'expression :

$$\boldsymbol{P}_{pompe} = \frac{\omega}{2\pi}\left(P_{sortie} - P_{adm}\right)\left(V_{cyl} - V_{mort}\right) = Q_{v_{eau}}\left(P_{sortie} - P_{adm}\right) \tag{25}$$

La vitesse de rotation de l'axe de la pompe est noté ω. La différence entre pressions d'admission et de sortie est la pression relative d'entrée de cathode à laquelle s'ajoutent le poids de la colonne d'eau calculé entre la surface de la réserve d'eau et l'entrée de la cathode, et la perte de pression totale dans les conduites (y compris dans le radiateur).

Pour simuler précisément un circuit de refroidissement particulier, il pourrait être utile de modéliser le moteur électrique entraînant la pompe, ainsi que les retards possibles dans l'alimentation en eau au cours du remplissage des conduites. Ces phénomènes étant à priori peu important, seule la puissance nécessaire au pompage est calculée, et la pompe est supposée répondre parfaitement aux sollicitations du superviseur. De plus la puissance consommée est suffisamment faible pour être négligée dans le calcul des consommations parasites des auxiliaires. Il n'est donc pas utile ici de s'intéresser aux problèmes de causalité.

## 6 Radiateur

Dans le cadre de cette approche simplifiée du groupe électrogène, le modèle de radiateur est basé sur les hypothèses suivantes :

→ Le fonctionnement est pseudo-stationnaire.

→ L'inertie thermique de la partie métallique est négligée.

Ainsi, les seuls paramètres influant sur les températures de sortie du radiateur sont les températures d'entrée et les débits de fluides.

La méthode du NUT (Nombre d'Unités de Transfert) est appliquée ici à un échangeur air-eau du type de ceux que l'on trouve dans l'automobile. La surface d'échange est fortement augmentée côté gaz par la présence d'ailettes. L'eau circule dans des tubes perpendiculairement à l'écoulement d'air. Cette méthode permet le calcul des températures de sortie du radiateur en connaissant sa géométrie, les températures d'entrée, et les débits.

Elle consiste tout d'abord, après détermination des surfaces d'échange $S_{air}$ et $S_{eau}$, à évaluer les coefficients d'échange $h_{air}$ et $h_{eau}$ côté air et eau. On utilise pour cela des abaques ou des corrélations donnant le nombre de Nusselt ou de Stanton en fonction du nombre de Reynolds et des caractéristiques physiques des fluides (viscosité, capacité calorifique, nombre de Prandtl). Le coefficient d'échange total coté air ramené à l'unité de surface d'ailette s'exprime alors par la relation :

$$k_{air} = \left( \frac{1}{\eta_{air} h_{air}} + \frac{S_{air}}{S_{eau} h_{eau}} \right)^{-1} \qquad (26)$$

où $\eta_{air}$ est l'efficacité d'ailette comprise entre 0 et 1, traduisant l'effet de gradients de température dans les ailettes. Elle peut être déterminée par le calcul ou à partir d'abaques, comme c'est le cas ici.

Après avoir déterminé les coefficients $C_{min}$ et $C_{max}$ relatifs respectivement aux fluides chaud et froid par l'équation $C = \dot{m} c_p$, le NUT est alors déterminé par la relation :

$$NUT = \frac{k_{air} S_{air}}{C_{air}} \qquad (27)$$

l'air étant ici le fluide froid. L'efficacité de l'échangeur s'exprime ensuite de la manière suivante :

$$E = 1 - \exp\left( -\Gamma \frac{C_{eau}}{C_{air}} \right) \qquad (28)$$

$$\text{avec } \Gamma = 1 - \exp\left( -\frac{C_{air}}{C_{eau}} NUT \right) \qquad (29)$$

Les températures de sortie des fluides s'obtiennent à partir de la valeur de cette efficacité et des températures d'entrée :

$$T_{air,s} = T_{air,e} + E\left( T_{eau,e} - T_{air,e} \right) \qquad (30)$$

et

$$T_{eau,s} = T_{eau,e} - \left( T_{air,s} - T_{air,e} \right) \frac{C_{air}}{C_{eau}} \qquad (31)$$

## 7 Stratégies de commande

### a ) Conditionnement entrée-sortie cathode

La pression du compartiment cathode est régulée par un déverseur. Cet appareil sera modélisé ici comme un orifice de section variable, proportionnelle à la différence de pression entre l'amont et l'aval. Cette représentation ne pose aucun problème de causalité, car la pression est une information reçue par la vanne (voir le schéma Φ-graph Figure IV-7).

$$s_{ouverture} = k\left(P_{amont} - P_{avale}\right) = k\left(P_{volume\ vanne} - P_{atmosphérique}\right) \qquad (32)$$

Le coefficient $k$ peut être assimilé à une raideur de ressort (la différence de pression se traduit par une force à laquelle s'oppose un ressort).

Le débit molaire d'oxygène demandé est régulé par le compresseur. Une mesure du débit massique d'air sec entrant à la cathode permet d'obtenir le débit molaire d'oxygène, et de commander alors la tension du courant délivré par le convertisseur au groupe motocompresseur. Le débit de consigne dépend de l'intensité totale demandée à la pile. Cette dernière est fonction de l'intensité demandée par le récepteur extérieur au groupe électrogène, à laquelle s'ajoute l'intensité du courant fourni au compresseur (on se ramène toujours ici à la tension de pile). Il apparaît alors une boucle algébrique, qui peut être rompue en ajoutant un condensateur. Celui-ci est de faible capacité pour que son effet reste négligeable sur le plan de la physique.

L'intensité commandée par le superviseur est de la forme :

$$I = k_p\left(F_{consigne} - F_{entrée\ cathode}\right) + k_i \int_0^t \left(F_{consigne} - F_{entrée\ cathode}\right) dt \qquad (33)$$

Les coefficients $k_p$ et $k_i$ sont ceux du régulateur PI.

Enfin, l'eau recueillie dans le condenseur est évacuée vers la réserve d'eau au fur et à mesure qu'elle s'accumule. Au-delà d'un seuil minimal, le débit d'eau sortant du condenseur devient proportionnel à la différence entre ce volume seuil et le volume d'eau présente dans le condenseur. Cette approche est une modélisation très simplifiée d'une ouverture commandée par la position d'un flotteur à la surface de l'eau. La section du condenseur étant supposée constante, on exprime ce débit d'eau grâce à la fraction volumique d'eau $s$ présente :

$$F_{eau} = k\left(s - s_{seuil}\right) \qquad \text{si } s > s_{seuil} \qquad (34)$$

### b ) Compartiment entrée-sortie anode

La pression est ici régulée à l'aide du détendeur d'entrée. Sa modélisation est très simplifiée (voir paragraphe IV - 3.2) et la pression de consigne est toujours appliquée à sa sortie sauf en cas de dépassement.

Le débit n'est pas régulé dans ce groupe électrogène de référence : pour le fonctionnement en sortie fermée, seules des purges sont nécessaires. Le superviseur commande alors l'ouverture de la vanne de sortie du type « tout ou rien », pendant une durée prédéterminée.

### c ) Refroidissement / Humidification

Le superviseur commande à la pompe de fournir un débit d'eau donné en fonction de la puissance électrique produite. La loi choisie ici consiste à injecter un débit proportionnel au nombre de cellules de la pile et à l'intensité du courant produit. Cette loi est celle préconisée par le constructeur

de la pile. Elle correspond à une saturation complète du flux d'air en vapeur d'eau à une température comprise entre 80 et 85°C dans les conditions nominales de fonctionnement (pression d'air : 1.5 bars, rapport à la stœchiométrie : 2.1).

$$Q_{v_{eau}} = 10^{-6} n_{cellules} I \qquad (35)$$

$Q_{v,eau}$ étant exprimé en $m^3.s^{-1}$.

Cette injection d'eau n'est pas effectuée en permanence. En particulier au démarrage, la pile est alimentée uniquement en gaz jusqu'à ce qu'elle atteigne une température donnée (généralement 60°C environ) pour favoriser une montée en température rapide. Ainsi, le modèle ne déclenche l'injection qu'au-delà de cette température.

Enfin, il est nécessaire de vérifier le contenu en eau de la réserve, qui peut se trouver vide en cas mauvaise gestion de l'eau du système.

### d ) Convertisseur électrique

La résistance variable incluse dans le modèle de convertisseur permet de réguler l'intensité du courant produit par la pile, grâce à une régulation PI :

$$R = k_p \left( I_{consigne} - I_{pile} \right) + k_i \int_0^t \left( I_{consigne} - I_{pile} \right) dt \qquad (36)$$

$R$ ne peut varier que de quelques ohms à $+\infty$, afin d'éviter d'obtenir des valeurs de résistance aberrantes.

# Annexe 6 – Le banc d'essai PACMOD

## *1 Vue d'ensemble*

**Figure 1 : Photographie du banc et de la pile De Nora**

## 2 Gestion et conditionnement des fluides

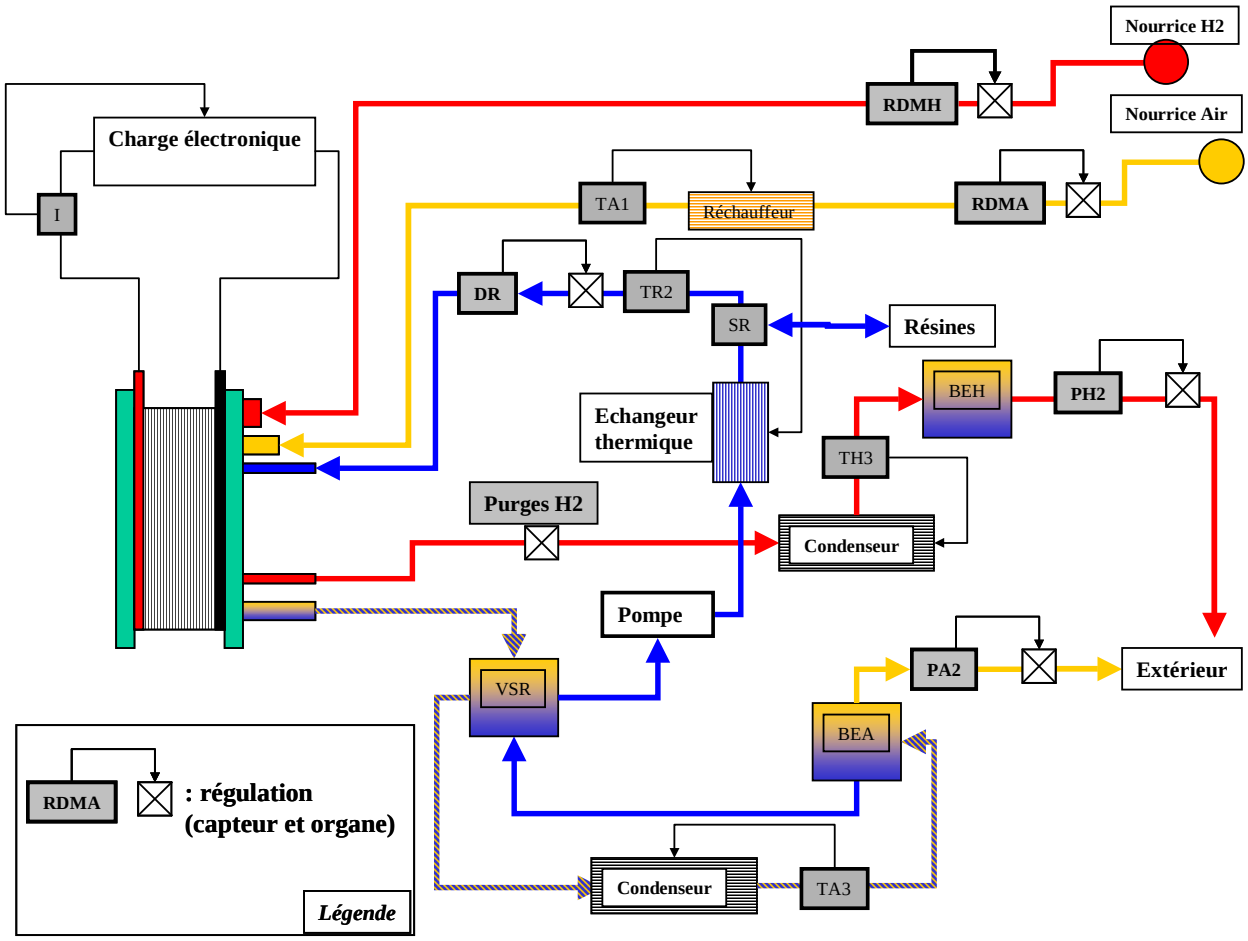



**Figure 2 : Schéma fonctionnel du banc**

| | | | |
|---|---|---|---|
| RDMA | Débit massique d'air entrant | DPA | Différence de pression entrée-sortie d'air |
| RDMH | Débit massique d'hydrogène entrant | DPR | Différence de pression entrée d'eau - entrée d'air |
| DR | Débit volumique d'eau entrant | DPH | Différence de pression entrée-sortie d'hydrogène |
| PAi | Pression d'air | Ucell i | Tension de cellule |
| PHi | Pression d'hydrogène | Tcell i | Température en un point i de la pile |
| PRi | Pression d'eau | U | Tension aux bornes de la charge |
| TAi | Température d'air | I | Intensité aux bornes de la charge |
| THi | Température d'hydrogène | BEA | Bidon d'eau côté air |
| TRi | Température d'eau | VSR | Idem. |
| Sr | Conductivité de l'eau | BEH | Bidon d'eau côté hydrogène |

## 3 Températures mesurées sur la pile

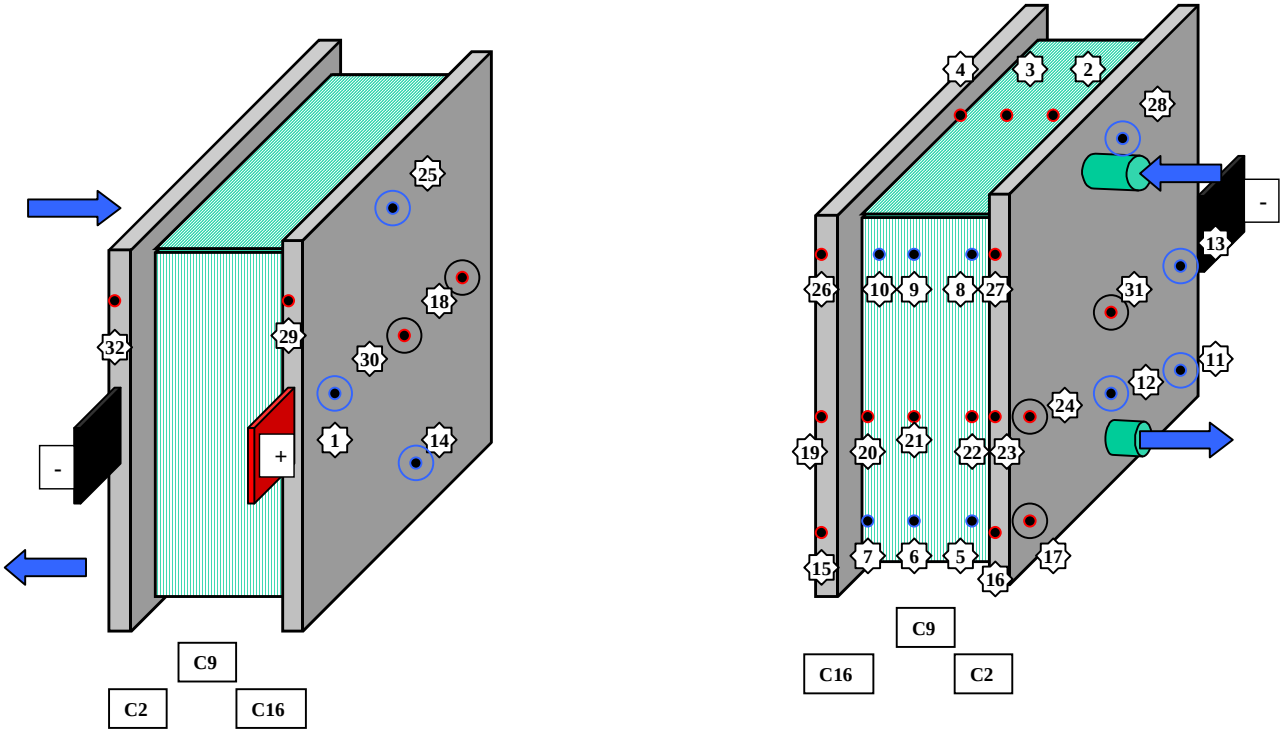



**Figure 3 : Implantation des thermocouples du 14/10/1999 au 01/03/2000**

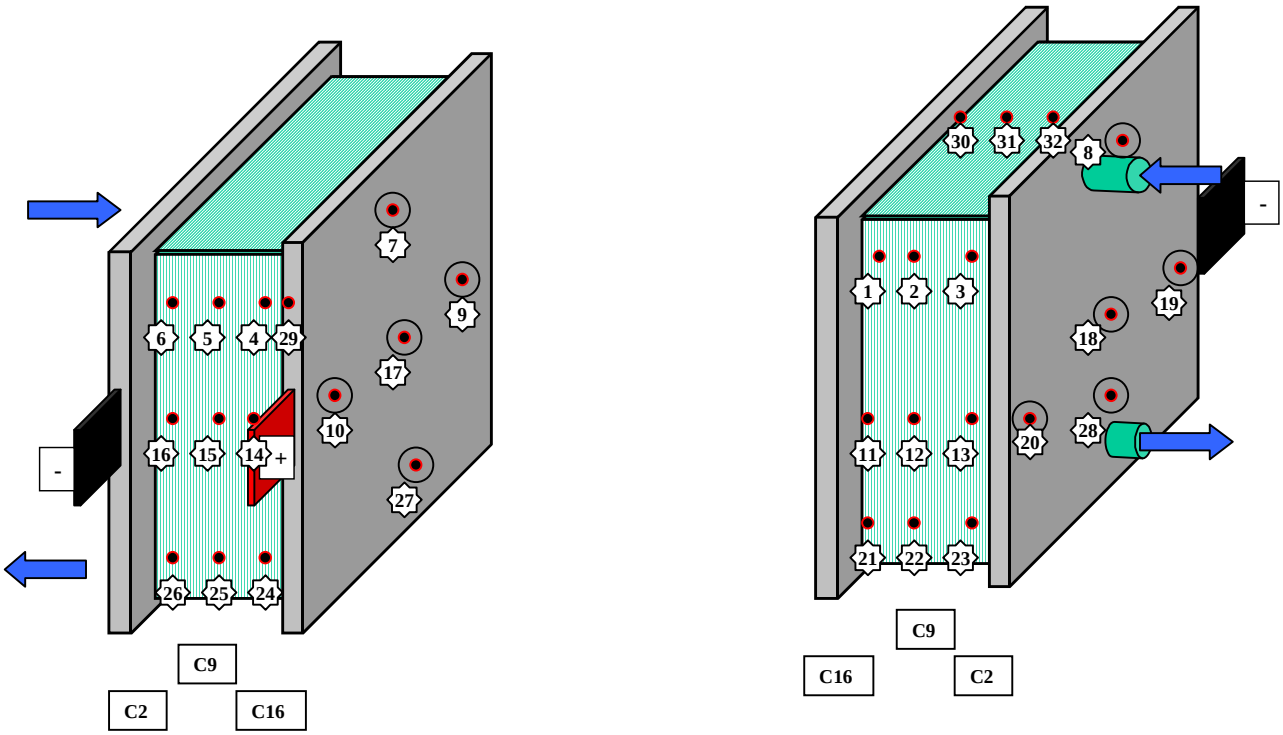



**Figure 4 : Implantation des thermocouples à partir du 01/03/2000**

## 4 Détail des capteurs et des mesures acquises

| MESURES BRUTES (mesures en sortie de capteur) | | | | | MESURES ACQUISES (mesures affichées ou stockées au micro-ordinateur) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Capteurs** (type) | Etendue de Mesure du capteur | Fréquence propre (temps de réponse) | Erreur du capteur sur la valeur mesurée | Certificat étalonnage | Fréquence propre de l'acquisition | Erreur sur la valeur archivée [4] | Ecart par rapport à une référence |
| **Circuit cathode** | | | | | | | |
| RDMA 1 (débitmètre massique)<br>RDMA2 | 0,6 – 30 Nm3h<br><br>0,16 – 8Nm3h | 5 Hz | <0.7%V.L+0.2%E.M (soit <<0.3 Nm3h)<br><br><0.7%V.L+0.2%E.M (soit <<0.3 Nm3h) | Oui conforme | <0.2 Hz (sauf en mode rapide : 5Hz) | (0.7+0.4)%V.L +0.06Nm3h.<br><br>(0.7+2)%VL. +0.016Nm3h. | La référence est un compteur à gaz.<br>Pour RDMA2, l 'écart est inférieur à 4%,et 2% pour RDMA1. Ceci entre 2 et 12 Nm3h. (11/10/99) |
| TA1, TA2 (thermocouple Cu-Const., (T)) | - 200°C à +600°C | < 1Hz (soudure chaude isolée, gaine : 1mm) | <0.1 °C | Oui Conforme | 0.2 Hz | < ±1°C (compensation soudure froide) | |
| PA1,PA2 (capteur de pression absolue) | 0 – 5 bar | <1kHz | <0.3%E.M. (soit 15 mbar) | Non | 0.2 Hz | 0.2%V.L +15 mbar. | |
| DPA (capteur de pression différentielle) | 0-600 mbar | 10 Hz | <0.075%E.M (soit <0.45 mbar) | Oui | 0.2Hz | 0.2%V.L + 0.45mbar. | |
| QH2Oc [5] (mesure de l'eau dans les gaz de sortie) | 0-10 litres | Sans objet | < 40 ml | Sans objet | Non acquise | | |

[4] Cette erreur est obtenue par addition des erreurs relative et absolue de conversion de la chaîne d'acquisition.

| MESURES BRUTES (mesures en sortie de capteur) | | | | | MESURES ACQUISES (mesures affichées ou stockées au micro-ordinateur) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Capteurs (type) | Etendue de Mesure du capteur | Fréquence propre (temps de réponse) | Erreur du capteur sur la valeur mesurée | Certificat étalonnage | Fréquence propre de l'acquisition | Erreur sur la valeur archivée [6] | Ecart par rapport à une référence |
| Circuit **Anode** | | | | | | | |
| RDMH | 0.16 – 8 Nm3h | 5Hz | <0.7%V.L+0.2%E.M (soit <<0.08 Nm3h) | Oui Conforme en air | 0.2 Hz | (0.7+2)%V.L +0.08Nm3h. | -10 % par rapport à la valeur déduite du courant en sortie fermée. |
| TH1,TH2 | - 200°C à +600°C | < 1Hz (soudure chaude isolée, gaine : 1mm) | <0.1 °C | Oui Conforme | 0.2 Hz | < ±1°C (compensation soudure froide) | |
| PH1,PH2 | 0 – 5 bar | <1kHz | <0.3%E.M. (soit 15 mbar) | Non | 0.2 Hz | 0.2%V.L. +15 mbar | |
| DPH | 0-100 mbar | 10 Hz | <0.075%E.M (soit <0.075 mbar) | Oui | 0.2 Hz | 0.1%V.L. +0.075mbar | |
| QH2O [7] | | Mesure discrète | <0.02 litre | | Non acquise | | |
| Circuit Eau | | | | | | | |
| DR (débitmètre) | 0 – 130 lh | <10Hz | 1.6%E.M (2.1 lh) | | 0.2 Hz | 3%V.L. +2.1lh | |
| TR2 | - 200°C à +600°C | < 1Hz (soudure chaude isolée, gaine : 1mm) | <0.1 °C | Oui Conforme | 0.2 Hz | < ±1°C (compensation soudure froide) | |
| DPR | 0 –400mbar | 10 Hz | <0.075%E.M | Oui | 0.2 Hz | 0.07%V.L. | |

[5] Cette mesure se fait par soustraction des niveaux d'eau dans les pots BEA et VSR. Le diamètre interne des pots cylindriques est de 110,3mm.

[6] Cette erreur est obtenue par addition des erreurs relative et absolue de conversion de la chaîne d'acquisition.

[7] Idem QH2Oc. Le pot est BEH.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | (soit <0.3 mbar) | | | +0.3mbar | |
| **MESURES BRUTES** (mesures en sortie de capteur) | | | | | **MESURES ACQUISES** (mesures affichées ou stockées au micro-ordinateur) | | |
| Capteurs (type) | Etendue de Mesure du capteur | Fréquence propre (temps de réponse) | Erreur du capteur sur la valeur mesurée | Certificat étalonnage | Fréquence propre de l'acquisition | Erreur sur la valeur acquise [8] | Ecart par rapport à une référence |
| Circuit Electrique | | | | | | | |
| Upile (tension de la pile aux bornes de la charge) | 0-100 V | | <0.2 V | | 0.2 Hz | 0.2 V | |
| I (intensité lue sur la charge) | 0-600 A | | <1 A | | 0.2 Hz | 1 A | Ishunt (+0.9Aà 500A,le 30/08/99) |
| Ishunt (intensité lue sur le shunt ) | 750 A | Mesure discrète | 0.5%V.L. (soit <<3.8 A) | | Non acquise | Sans objet | |
| R [9] (résistance de la pile) | | | 1% V.L. | | Non acquise | | |
| Pile | | | | | | | |
| Ucell(s) (tension mesurée sur une cellule) | 0 – 5000mV | >1kHz | | | 0.2 Hz | <1mV | Oui avec Metrix ASYC2( –1mV, le 02/09/99). |
| Tcell(s) (température d'un point de la pile) | - 200°C à +600°C | < 1Hz (soudure chaude isolée, gaine : 1mm) | <0.1 °C | Oui Conforme | 0.2 Hz | < ±1°C (compensation soudure froide) | |

[8] Cette erreur est obtenue par addition des erreurs relative et absolue de conversion de la chaîne d'acquisition.

[9] Mesure discrète effectuée par interruption de courant.

## 5 Description de la chaîne d'acquisition de la mesure

Le signal issu du capteur est selon le cas en mV, volt ou mA. Son conditionnement est assuré par un conditionneur multi-entrée qui le transforme en signal de haut niveau acceptable par la carte de codage analogique installée dans le micro-ordinateur.

L'appel de chacun des conditionneurs et la scrutation interne des voies d'entrée de celui ci sont réalisés par le logiciel d'acquisition (Labview).

La fréquence typique de codage est de 1khz. La fréquence d'archivage après moyennage de la valeur codée est par défaut de 0.2 Hz.

L'archivage des données est réalisé sous format de tableur Excel.

Le détail de la chaîne est présenté sur la figure 4.

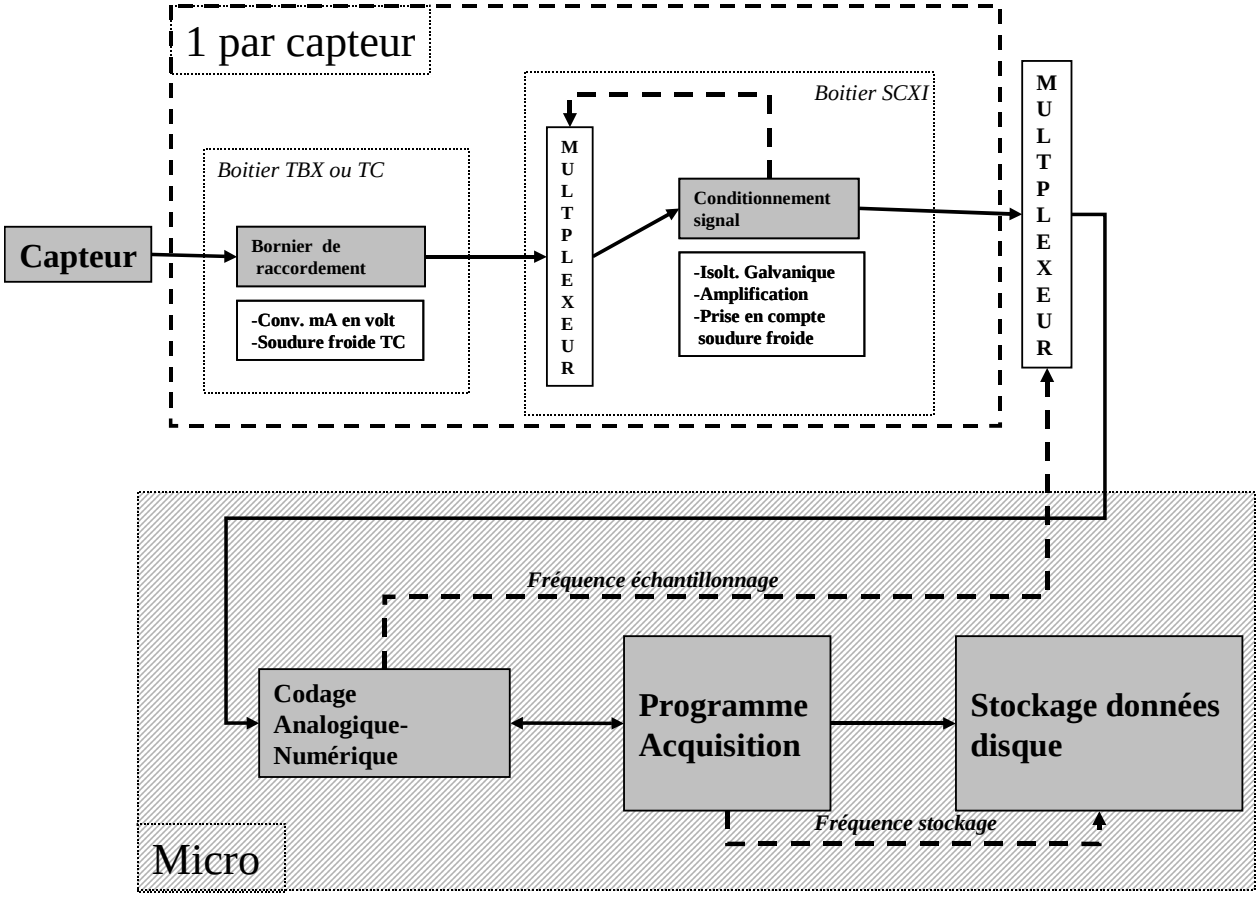



**Figure 4 : schéma chaîne d'acquisition**

## Annexe 7 – Modèle dédié à la thermique

Ce modèle est bâti à l'aide d'un pseudo bond-graph thermique (voir annexe 3). Il est l'assemblage d'un certain nombre de reproductions de groupes élémentaires : la cellule de pile, l'isolant, la plaque de serrage (Figure 1 et Figure 2).

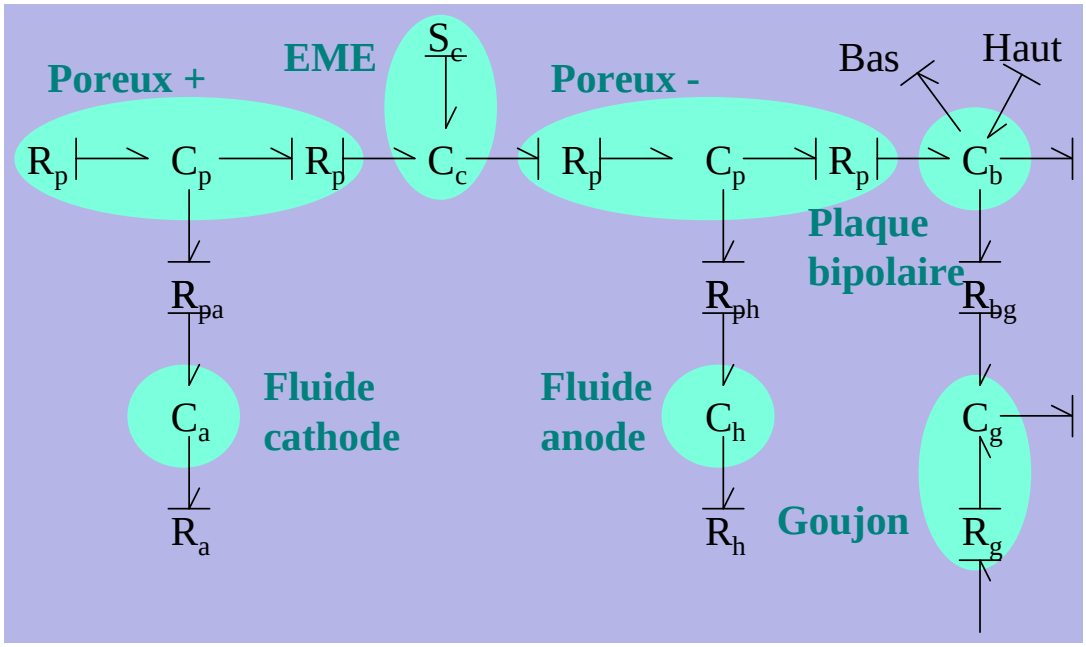



**Figure 1 : Pseudo bond-graph d'une cellule élémentaire**

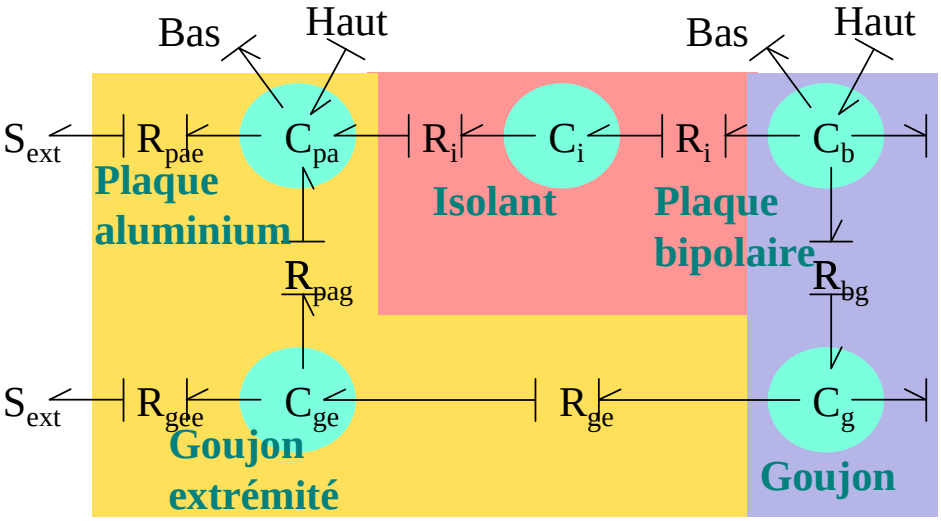



**Figure 2 :Pseudo bond-graph du groupe d'extrémité (isolant + plaque)**

Les capacités et les résistances sont détaillées dans le tableau suivant. Elles sont comparables à celles utilisées dans le groupe fonctionnel « structure » du modèle VPSTACK.

**Tableau 1 : Identification des résistances et des capacités**

| | |
|---|---|
| $R_p$ | Résistance thermique d'un demi-poreux, |
| $C_p$ | Capacité thermique d'un poreux, |
| $R_{pa}$ | Résistance thermique de l'échange poreux ⇔ fluide cathode, |
| $C_a$ | Capacité thermique équivalent à la modélisation du distributeur cathode, |
| $C_c$ | Capacité thermique du cœur de pile, |
| $S_c$ | Source de chaleur du cœur, |
| $R_{ph}$ | Résistance thermique de l'échange poreux ⇔ fluide anode, |
| $C_h$ | Capacité thermique de l'hydrogène présent dans le compartiment, |
| $C_b$ | Capacité thermique d'une plaque bipolaire, |
| $R_{gb}$ | Résistance thermique de l'échange plaque bipolaire ⇔ goujons, |
| $C_g$ | Capacité thermique du goujon, |
| $R_g$ | Résistance thermique du goujon, |
| $R_i$ | Résistance thermique d'un demi-isolant, |
| $C_i$ | Capacité thermique de l'isolant, |
| $C_{pa}$ | Capacité thermique de la plaque de serrage, |
| $R_{pa}$ | Résistance thermique d'échange plaque de serrage ⇔ extérieur, |
| $R_{pag}$ | Résistance thermique d'échange plaque de serrage ⇔ goujon d'extrémité, |
| $C_{ge}$ | Capacité thermique du goujon d'extrémité, |
| $R_{gee}$ | Résistance thermique d'échange goujon ⇔ extérieur, |
| $R_{ge}$ | Résistance thermique du goujon d'extrémité, |
| $S_{ext}$ | Source thermique correspondant à l'échange par convection naturelle, |
| Résistances n'apparaissant pas sur le schéma, correspondant aux échanges verticaux | |
| $R_{pav}$ | Résistance thermique de la plaque alu dans le sens vertical, |
| $R_{bv}$ | Résistance thermique d'une plaque bipolaire dans le même sens, |

# Annexe 8 – Modèle dédié à la stratification

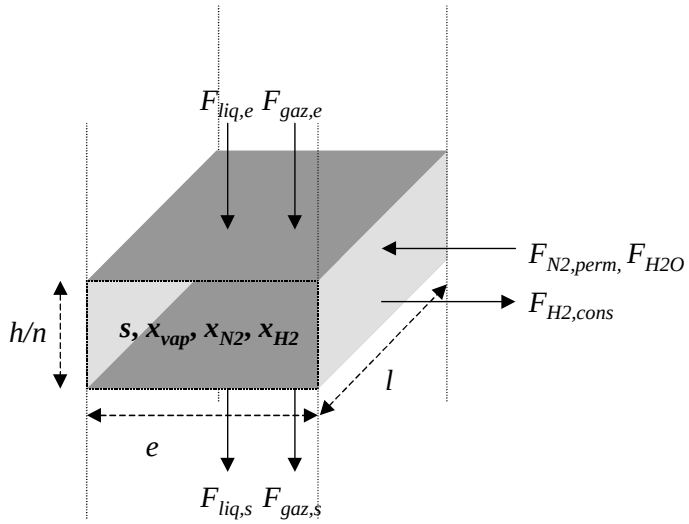



**Figure 1 : schéma d'un tronçon à l'anode**

Le modèle consiste à établir le bilan de matière pour chaque espèce sur le tronçon, considéré comme un volume homogène. Les conditions aux limites sont les suivantes :

→ $F_{gaz,s}$ est connu en sortie de pile, et $F_{N2,e}$ et $F_{vap,e}$ sont nuls en entrée de pile,

→ $F_{liq,e}$ est connu en entrée de pile,

→ $x_{H2} = 1$, $x_{N2} = 0$ et $x_{vap} = 0$ dans le flux entrant dans la pile.

→ $F_{H2O}$ est un débit molaire d'eau liquide fixé au départ pour chaque tronçon.

La saturation à l'anode est généralement faible, au vu des débits d'hydrogène et d'eau qui circulent. La variation de volume du tronçon *k* est donc négligée dans le bilan sur la phase gazeuse

<u>Bilan sur la phase gazeuse dans le tronçon *k*</u> :

$$F^k_{gaz,e} = F^k_{H_2,cons} - F^k_{N_2,perm} - F^k_{l\to v} + F^k_{gaz,s} \qquad (1)$$

avec pour les flux molaires d'échange avec le cœur de pile :

$$F^k_{N_2,perm} = \frac{hl}{n_{tr.}e_{mb}} P_e \left( x^k_{N_2,cath.} P_{cath.} - x^k_{N_2,an.} P_{an.} \right) \qquad (2)$$

$$F^k_{H_2,cons.} = \frac{hlI^k}{n_{tr.}2\mathrm{F}} \qquad (3)$$

Le flux d'évaporation à l'intérieur du tronçon $F^k_{l\to v}$ est traité de la même manière que dans VPSTACK. La fraction molaire d'azote à la cathode est donnée par le bilan matière sur le tronçon correspondant, simplifié en estimant que la vapeur d'eau est toujours en équilibre avec le liquide, et qu'il n'y a pas de variation de volume au cours du temps. Reste à déterminer la valeur de $I^k$ qui vérifie : $I = \sum_{k=1}^{n_{tr}} I^k$ .

La réponse électrique est traitée de la même manière que dans VPSTACK, avec la détermination d'une tension identique pour tous les tronçons, et des densités de courant variant d'un tronçon à l'autre.

<u>Bilan sur l'azote dans le tronçon *k* :</u>

$$\frac{P_{an.}}{RT}\frac{elh}{n_{tr}}\frac{dx_{N_2}^k}{dt} = F_{N_2,e}^k + F_{N_2,perm}^k - x_{N_2}^k F_{gaz,s}^k \qquad (4)$$

avec $F^1_{N2,e} = 0$ et pour $k > 1$

$$F_{N_2,e}^k = x_{N_2}^j F_{gaz,e}^k + \frac{le}{h/n_{tr}} D_{H_2,N_2}\left(x_{N_2}^{k-1} - x_{N_2}^k\right) \qquad (5)$$

où $j = k$ si $F^k_{gaz,e} > 0$ et $j = k$-1 si $F^k_{gaz,e} < 0$

<u>Bilan sur la vapeur d'eau dans le tronçon *k*</u> :

$$\frac{P_{an.}}{RT}\frac{elh}{n_{tr}}\frac{dx_{H_2O}^k}{dt} = F_{vap,e}^k + F_{l\to v}^k - x_{H_2O}^k F_{gaz,s}^k \qquad (6)$$

avec $F^1_{vap,e} = 0$ et pour $k > 1$

$$F_{vap,e}^k = x_{vap}^j F_{gaz,e}^k \qquad (7)$$

où $j = k$ si $F^k_{gaz,e} > 0$ et $j = k$-1 si $F^k_{gaz,e} < 0$

<u>Bilan sur la phase liquide dans le tronçon *k*</u> :

$$\frac{elh}{n_{tr}}\frac{ds^k}{dt} = F_{liq,e}^k - F_{liq,s}^k - F_{l\to v}^k \qquad (8)$$

avec $F_{liq,s}^k = f\left(s^k, F_{gaz,e}^k\right)$ comme dans le modèle VPSTACK

## Modélisation dynamique des phénomènes hydrauliques, thermiques et électriques dans un groupe électrogène à pile à combustible destiné à l'application automobile

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont depuis quelques années à l'origine de nombreuses réalisations de véhicules de démonstration. Pour éviter la multiplication des prototypes, la simulation est de plus en plus utilisée pour évaluer les performances de diverses solutions techniques envisageables. Un modèle dynamique de pile à combustible a été réalisé à l'aide du logiciel Matlab/Simulink. Il s'intègre à un modèle de groupe électrogène complet (pile + auxiliaires).

La pile modélisée est conçue et fabriquée par l'entreprise italienne Nuvera Fuel Cells Europe. Sa particularité est l'utilisation d'un poreux pour l'alimentation en gaz des électrodes au lieu des canaux utilisés classiquement. Le refroidissement et l'humidification sont assurés simultanément par injection d'eau liquide directement en entrée de cellule électrochimique.

Le modèle traite les bilans de masse et d'énergie mécanique, thermique et électrique dans les fluides et la structure en régime transitoire. Il permet une discrétisation de la cellule élémentaire le long de l'écoulement des gaz. Dans chaque tronçon le calcul permet de suivre au cours du temps l'évolution des concentrations, des températures, des fractions d'eau liquide, des densités de courant… Pour rendre ce modèle le plus prédictif possible, des lois physiques décrivant les phénomènes sont préférées à des relations purement mathématiques.

Des essais ont été effectués sur une pile de 5kW grâce à un banc d'essais spécifique. Ils ont permis de valider le modèle de pile, par calage de chacun des modèles élémentaires correspondant aux phénomènes modélisés (hydraulique, thermique…). Ces travaux ont montré les problèmes causés par le concept de cette pile à humidification interne. En particulier, les hétérogénéités observées pour la température correspondent à des distributions non uniformes de la densité de courant sur la surface active des électrodes, et ont un impact non négligeable sur les performances globales du système.

## Dynamic modelling of hydraulic, thermal and electrical phenomena in a fuel cell power module for automotive application

Numerous demonstration vehicles powered by polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) systems have been released for the past ten years. Simulation is more and more used to evaluate and compare the performances of all possible technical solutions to avoid a multiplication of prototypes. A dynamic model of a fuel cell stack has been developed by means of software Matlab/Simulink. It can be integrated into a model of power module, including a stack and its auxiliaries.

The modelled stack is conceived and built by the Italian Company Nuvera Fuel Cells Europe. Its main characteristic is the use of metallic foam to supply the electrodes with oxygen and hydrogen, instead of the channels traditionally used. More over, an injection of liquid water directly into the electrochemical cells ensures humidification and cooling simultaneously.

The model deals with transient balances of mass and mechanical, thermal and electrical energy in the fluids and the structure. A division of the elementary cell along the flow of the fluids is allowed in this model. In each element, the dynamic simulation provides the evolution of the concentrations, temperatures, liquid water amount, current density, etc. Mechanistic models have been preferred to mathematical relations, in order to obtain a good capacity of prediction

A 5 kW fuel cell stack has been tested to validate this model of stack. Each part of it (hydraulic, thermal, electrical, mass transfer) has been fitted and validated by means of specific tests and complementary modelling. This work brings out some problems of the basic concept of the fuel cell: the use of metallic foams and internal humidification. The maldistributions of temperature and current density detected have a negative impact on the global performances of the system.