

Etude des transferts de masse dans une pile à combustible à membrane polymère

Ing. O. WARNIER
Prof. A. GERMAIN
Ir G. CALDARELLA
Ir Ch. CHARLIER
GRAMME – Liège

Ce travail a pour but la gestion de l'eau dans une pile à combustible à membrane polymère. En effet, il est important que le taux d'humidité de la membrane reste constant, pour optimiser ses performances et sa durée de vie. Dès lors, un modèle mathématique a été établi pour permettre de maintenir le taux d'humidité au même niveau quel que soit le courant demandé à la pile. Ce modèle est une première étape ayant pour objectif la gestion dynamique du bilan en eau dans une PAC à membrane polymère.

Mots-clefs : PAC – bilan en eau – taux d'humidité – modèle mathématique – gestion de l'eau dans une PEMFC – humidité membranaire de pile

The goal of the present work is the water control in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). Indeed, the membrane relative humidity has to stay as steady as possible in order to optimize the performances and the lifetime of the FC. Therefore, a mathematical model has been developed allowing the relative humidity to be maintained at the same level whatever the requested electrical current is. This model can be considered as a first step to develop a dynamic tool to control the water balance in a PEMFC.

Keywords : PEMFC – water balance – humidity ratio – RH – mathematical model – humidity control in a PEMFC – cell membrane humidity

1. Introduction

1.1 Avant-propos

La pile à combustible, toujours considérée à ce jour comme technologie avant-gardiste, tente de se faire une place entre les méthodes de production d'énergie à partir des sources fossiles. Grâce aux nombreuses recherches, mais aussi à la conscientisation collective, le développement durable en matière de transport semble s'amorcer. Mais va-t-on enfin dépasser la case départ ?

Alors que le moteur à explosion n'a jamais été aussi fiable, c'est par une technologie instable, coûteuse et non maîtrisée que s'amorce la révolution des moyens de transport. Car il faut bien le dire, c'est principalement à l'industrie automobile que sont destinées les piles à combustible à membrane polymère étudiées ici. Les réactions en présence, a priori très simples, s'encombrent de phénomènes beaucoup plus complexes, étendant la recherche à des domaines aussi variés que l'électricité, la chimie, l'hydraulique, la mécanique ou l'électronique.

Dans ce travail, l'accent sera mis sur le bilan en eau. Il a été établi un modèle mathématique qui permet non seulement de calculer le taux d'humidité en entrée et en sortie de la pile, mais en plus, sur base de données expérimentales, de prévoir les débits d'air à fournir à la pile pour atteindre un degré d'humidité désiré en sortie de celle-ci.

La maîtrise du bilan en eau est fondamentale pour avancer dans la recherche sur les piles à combustible à membrane polymère, car ne pas le comprendre, c'est laisser une part de hasard dans l'interprétation des résultats.

1.2 Description d'une pile classique

Une pile à combustible est un dispositif qui convertit l'énergie chimique libérée lors d'une réaction directement en énergie électrique. Elle est composée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par une couche d'électrolyte qui permet le transfert des ions entre les électrodes pour boucler le circuit électrique. Un combustible gazeux – l'hydrogène – est injecté à l'anode, et l'oxydant – l'oxygène de l'air – est envoyé à la cathode

par le biais de chenaux creusés dans deux plaques bipolaires électriquement conductrices.

A l'anode, le combustible H_2 est divisé par le catalyseur en ions H^+ d'une part, et en électrons d'autre part. La réaction est la suivante :

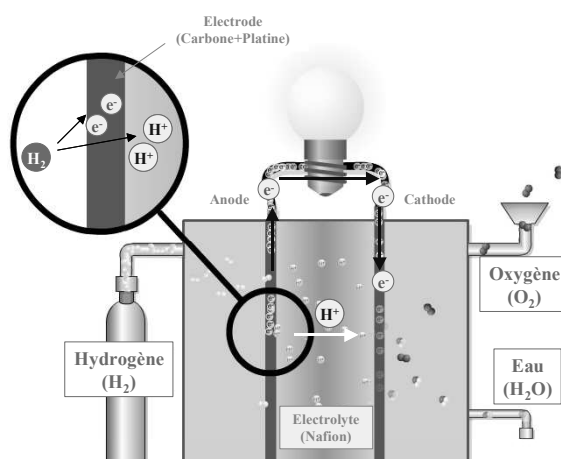
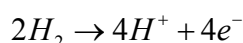
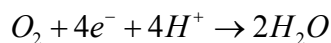


Figure 1 : Représentation schématique de la réaction à l'anode¹

Les piles à membrane polymère (PEMFC²) étudiées dans ce travail, sont caractérisées par un électrolyte de type acide, et constituées d'une membrane polymère perfluorée où sont greffés des groupements sulfonates HSO_3^- . Très hygroscopique, cette membrane doit rester saturée en eau pour permettre le déplacement des ions H^+ associés aux groupements sulfonates.

A la cathode, l'oxygène O_2 réagit avec les électrons provenant de l'anode et avec les ions H^+ de l'électrolyte, pour donner de l'eau.

La réaction à la cathode est la suivante :



¹ www.cea.fr

² Proton Exchange Membrane Fuel Cell : pile à combustible à membrane échangeuse de protons. On peut également trouver dans la littérature la définition suivante : Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell – pile à combustible à électrolyte à membrane polymère.

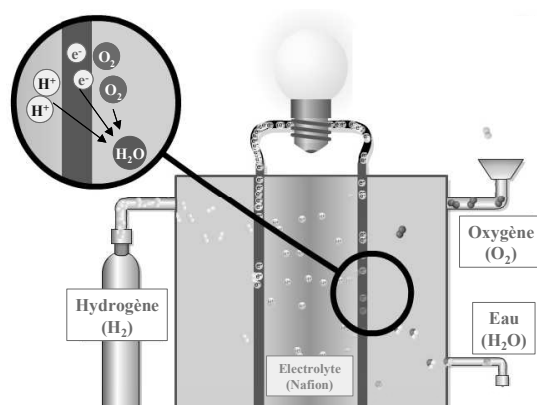


Figure 2 : Représentation schématique de la réaction à la cathode

Globalement, les électrons sont donc conduits par un circuit extérieur, tandis que les ions se déplacent au travers de l'électrolyte vers l'électrode opposée, où ils sont recombinaés sur les sites catalytiques avec l'oxygène. Le résultat de cette réaction est la production d'un courant électrique, mais aussi d'eau et de chaleur.

Pour assurer le bon fonctionnement de la pile, d'autres accessoires sont nécessaires. Le courant continu produit devra être converti en courant alternatif pour la plupart des applications, ce qui nécessitera un convertisseur. L'eau générée et celle utilisée pour l'humidification doivent être gérées par un calculateur, et la chaleur produite doit être évacuée pour maintenir une température de fonctionnement constante. Dès lors, un système complet de pile à combustible comprend un assemblage de plusieurs piles simples, un convertisseur de courant, un système de gestion de l'eau et de la température, et pour finir, une charge.

L'utilisation possible à température ambiante ainsi que la facilité de gestion de la chaleur de réaction sont deux avantages intéressants des PEMFC. Leur démarrage rapide, l'insensibilité au CO_2 et leur industrialisation simple sont autant d'atouts par rapport aux piles à électrolyte liquide de type alcalin. Avant d'envisager leur industrialisation, il reste cependant à régler les questions du coût, de la fiabilité et de la stabilité de fonctionnement, qui constituent leurs principaux inconvénients.

2. Description des installations expérimentales

Afin de mieux visualiser la description qui sera faite des installations expérimentales, il paraît nécessaire d'en donner d'abord le schéma :

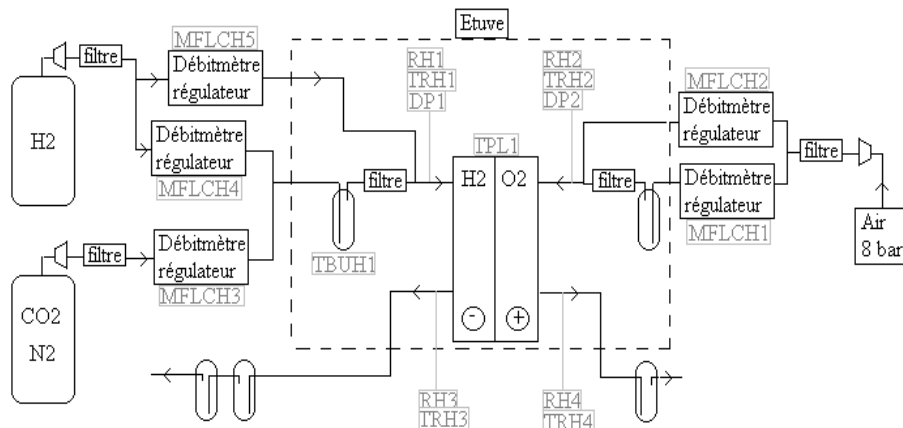


Figure 3 : Schéma du banc expérimental

Alimentation hydrogène

L'hydrogène utilisé est du type *Alpha gaz 1* (Air Liquide) de spécifications : $\text{H}_2\text{O} < 3 \text{ ppm}^3$, $\text{O}_2 < 2 \text{ ppm}$ et $\text{C}_n\text{H}_m < 0,5 \text{ ppm}$.

L'hydrogène est tout d'abord détendu à une pression proche de la pression atmosphérique. Deux vannes permettent de diviser cette alimentation : une fraction sera humidifiée (après le débitmètre) en passant dans un saturateur d'eau (TBUH1), l'autre pas. Un débitmètre régulé commandé depuis l'ordinateur est placé sur chacune de ces fractions avant le passage dans le saturateur d'eau (MFLCH4 et MFLCH5).

A la sortie du saturateur d'eau, plus couramment appelé bulleur, un filtre est placé afin de retenir les éventuelles gouttes d'eau qui pourraient être emportées par la fraction humidifiée de l'hydrogène. Les deux flux sont alors mélangés et prêts à être introduits dans la pile. Juste à l'entrée de celle-ci, sont installés des capteurs d'humidité relative, de température et de pression relative.

³ ppm : partie par million

Le circuit hydrogène possède une ligne d'inertage à l'azote ou au CO₂, mais elle n'a pas été utilisée dans le cadre de ce travail.

Alimentation oxygène

L'oxygène peut provenir d'une bouteille d'oxygène pur ou de l'air. Dans nos essais, nous avons utilisé successivement l'oxygène pur et l'air comprimé. A l'entrée, l'air sec est détendu à une pression proche de la pression atmosphérique. Une fraction passera par un bulleur alors que l'autre passera par un by-pass. Un débitmètre régulateur est placé sur chacune (*MFLCHI*), avant le saturateur d'eau dans le cas de l'air humide.

L'air sec et l'air humide sont ensuite mélangés et, à leur entrée dans la pile, sont placés des capteurs d'humidité relative, de température et de pression relative (DP2).

Sorties hydrogène et air

A la sortie de la pile, aussi bien du côté hydrogène que du côté air, se trouvent des capteurs d'humidité relative et de température.

Gestion du système

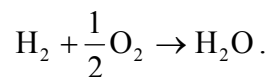
Chaque installation est pilotée et surveillée, par ordinateur, à l'aide du programme *ICOE*. Ce dernier est également équipé d'un système d'acquisition de données. Les paramètres électriques de la pile sont contrôlés et mesurés par un potentiostat-galvanostat (de marque Agilent). Cet appareil permet un fonctionnement à tension ou courant imposé(e), constant(e) ou non. Des procédures d'essai peuvent être pré-programmées pour faire varier l'un ou l'autre paramètre opératoire, comme par exemple les débits des gaz alimentés puisque tous les débitmètres sont des débitmètres régulateurs.

L'installation est constituée d'une étuve contenant la pile proprement dite ainsi que les saturateurs en eau. Cela permet d'éviter tout problème de condensation d'eau dans les tuyauteries de liaison.

Sur chacune des piles, de part et d'autre des distributeurs, sont placés des collecteurs de courant, plaques en acier qui servent également au maintien du système. Un circuit de refroidissement par circulation d'eau (thermostat) est incorporé entre les plaques bipolaires et ces collecteurs.

3. Electrochimie

Soit l'équation simple d'une pile à combustible alimentée avec de l'hydrogène et de l'oxygène :



La force électromotrice théorique de la pile lorsque le circuit est ouvert, c'est-à-dire à courant nul, est de 1.23 V à 25°C.

En pratique, le potentiel ouvert est inférieur. Les causes sont diverses, complexes et souvent mal maîtrisées. Dès lors, en pratique, le potentiel ouvert est le plus souvent compris entre 0.85 et 0.95 V.

Lorsqu'un courant est fourni par la pile, différentes pertes supplémentaires surviennent : pertes d'activation, ohmiques et de diffusion.

3.1 Courbe de polarisation d'une pile à combustible

L'étude de la tension de l'électrode en fonction du courant produit caractérise la pile à combustible à un moment donné. Pour un potentiel élevé, le courant sera faible. Plus le potentiel diminue, plus le courant augmente mais de manière non linéaire.

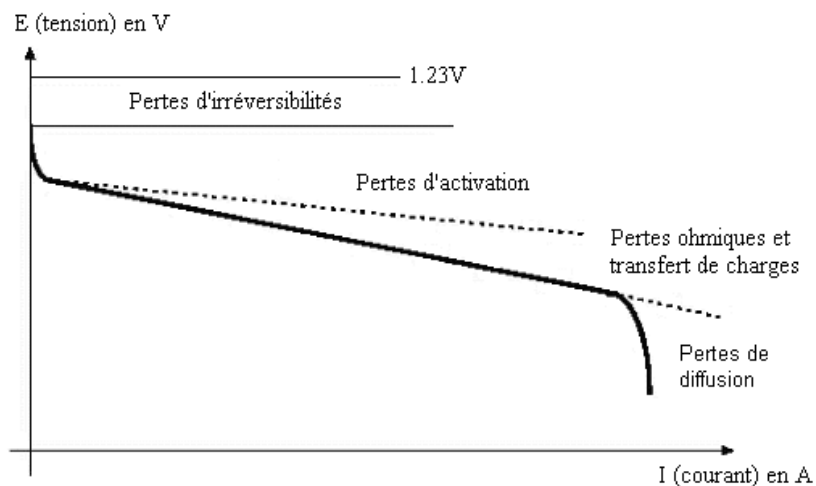


Figure 4 : Courbe caractéristique d'une pile PEMFC H_2/O_2 . (Bezian J.-J., 998)

4. Modèle mathématique du « bilan eau »

Etant donné que la migration protonique au travers de la membrane polymère est sensible à l'hydratation de celle-ci, le contrôle de l'humidité est un objectif majeur de l'étude des PEMFC.

Il existe deux sources d'eau différentes pour l'humidification de la membrane. D'une part, l'eau est produite sur la cathode pour autant que le courant ne soit pas nul. D'autre part, elle peut être amenée par les gaz réactifs (à l'anode et/ou à la cathode). En pratique, la quantité d'eau amenée sera exprimée sous forme d'humidité relative dans les flux gazeux, pour chaque électrode. Dans les calculs, ces taux d'humidité seront convertis en débits gazeux aux conditions dites « normales »⁴.

L'eau peut également se déplacer dans la pile. Les mouvements d'eau au travers de la membrane ont deux origines. Primo, le gradient de concentration d'eau qui existe entre les électrodes est propice à la diffusion de molécules d'eau, selon le sens du gradient. En effet, l'électrolyte étant perméable à l'eau, la différence de concentration entre les deux milieux va tendre vers l'établissement d'un équilibre par un phénomène appelé « rétrodiffusion »⁵. Secundo, les ions H^+ présents à l'anode ne se déplacent dans l'électrolyte que sous forme hydratée. Le nombre de molécules d'eau par proton est appelé coefficient d'électro-osmose. Il atteint la valeur de 2,5 H_2O/H^+ pour une membrane Nafion 117 complètement hydratée à la température de 30°C. (Zawodzinski T.A., 1993) et (Gottesfeld, 2001). Le flux d'électro-osmose peut être responsable d'un assèchement progressif de la membrane du côté anodique et d'un noyage éventuel de la cathode, car, en plus de l'eau provenant de l'anode, une quantité d'eau additionnelle est produite à la cathode par la réaction électrochimique. Il est donc indispensable de recourir systématiquement à l'humidification de l'hydrogène alimentant l'anode et à l'évacuation de l'eau à la cathode (par un débit d'air suffisant). Dans ce travail, l'hydrogène utilisé à l'anode était toujours saturé en eau, tandis que la proportion air saturé/air sec pouvait varier pour la cathode.

⁴ Unités : litres normaux par minute [NI/min]

⁵ On appelle rétrodiffusion le passage de l'eau d'une électrode à l'autre

Le graphique suivant montre l'influence de la demande de courant sur la production d'eau dans la pile et donc sur le taux d'humidité.

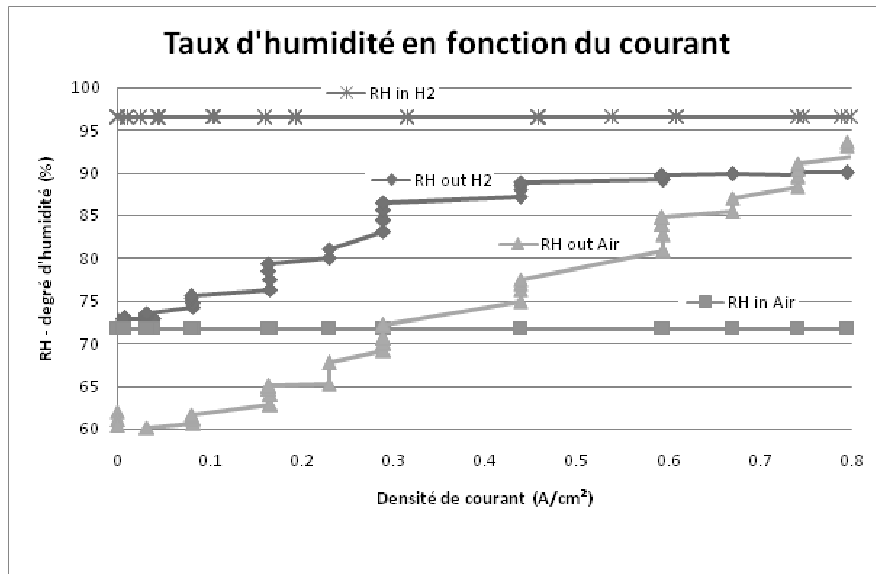


Figure 6 : Variation des taux d'humidité pour chaque entrée et sortie de pile en fonction du courant (lors de l'établissement d'une courbe de polarisation)

Quantifier les mouvements d'eau et les prévoir permettraient de chiffrer la proportion de chaque débit d'air – humide et sec – à injecter à l'entrée pour conserver un degré d'humidité constant en sortie, et ainsi d'améliorer l'interprétation que l'on fait des courbes de polarisation.

En effet, si la proportion air sec/air humide demeure constante lors de l'établissement de la courbe de polarisation, l'humidité, elle, change. Or les performances de la membrane varient en fonction de l'humidité. Autrement dit, pour les courants intenses, beaucoup d'eau est produite, et il faudra réduire la proportion d'air humide. Par contre, pour les courants faibles et à potentiel ouvert, la production d'eau est réduite et parfois nulle, et il faudra augmenter la proportion air humide/air sec pour préserver et maintenir constante l'humidité dans la membrane. C'est la détermination exacte de ces débits qui constitue l'objectif de ce chapitre.

4.2 Hypothèses

Etant donné la complexité des mécanismes de transport de l'eau dans une pile à combustible à membrane polymère, les approximations sont inévitables. L'hypothèse principale retenue pour les calculs est la suivante : l'eau qui participe à la rétrodiffusion ainsi que l'eau qui permet aux ions H^+ de se déplacer dans l'électrolyte (électro-osmose) vont être rassemblées dans un même terme appelé « bêta » ou β .

4.3 Humidité relative en entrée et en sortie d'air et d'hydrogène

Le degré d'humidité (RH^6) d'un gaz est exprimé par la relation suivante :

$$RH = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}} \times 100$$

La pression de saturation de l'eau (P_{sat}), car elle ne dépend que de la température, et celle-ci est fixée à 40°C dans ce travail. On a :

$$P_{sat} = 0.073 [bar]$$

Dès lors, après manipulations des relations liant les débits d'air et d'eau, on peut déduire les formules des taux d'humidité en entrée et en sortie d'air et d'hydrogène :

$$\text{Entrée hydrogène :} \quad (RH_{H_2 \text{ in}})_3 = \frac{(P_{H_2O})_3}{P_{sat}} \times 100$$

$$\text{Entrée air :} \quad (RH_{in \text{ Air}})_6 = \frac{(P_{H_2O})_6}{P_{sat}} \times 100$$

$$\text{Sortie hydrogène :} \quad (RH_{out \text{ H}_2})_7 = \frac{(P_{H_2O})_7}{P_{sat}} \times 100$$

$$\text{Sortie air :} \quad (RH_{out \text{ Air}})_8 = \frac{(P_{H_2O})_8}{P_{sat}} \times 100$$

⁶ Relative Humidity

4.4 Calculs en un point expérimental

Le coefficient « bêta » doit être estimé de manière expérimentale, pour une intensité de courant et une membrane données. Le point choisi pour les calculs se situe après une période de stabilisation à courant constant, de manière à stabiliser l'humidité de sortie de la pile. Les valeurs de RH trouvées par calcul sont ensuite comparées aux valeurs mesurées par les capteurs. Le tableau ci-dessous reprend les données caractéristiques (mesurées par les capteurs) de l'instant choisi :

Courant [A]	9.034
RH H ₂ In	94.83
RH H ₂ Out	94.15
RH Air In	51.74
RH Air Out	60.73
DP ₁ (H ₂) [bar]	28
DP ₂ (Air) [bar]	355
P atm [bar]	0.987

Pour vérifier une certaine cohérence des capteurs d'humidité, il est possible de vérifier si l'eau qui entre est égale à l'eau qui sort, par établissement du bilan en eau. Pour vérifier ce bilan, il est nécessaire d'ajouter l'eau produite par la réaction au débit d'eau d'entrée pour comparer la somme au débit de sortie : ci-dessous le tableau rendant compte de cette vérification :

Bilan eau	H ₂ O in	H ₂ O prod	H ₂ O out
Débit [Nl/min]	0.1099	0.0629	0.1680
Total [Nl/min]	0.1728		

L'erreur est approximativement égale à 3 % et peut être considérée comme acceptable jusque 10 %.

Débit d'eau au travers de la membrane – coefficient « bêta »

Le coefficient β est un débit d'eau. Son unité est le Nl/min. Une valeur positive du flux « bêta » signifie que le flux d'électro-osmose domine le flux de rétrodiffusion et inversement pour une valeur négative. Une valeur nulle implique un équilibre entre les deux flux internes de la pile. Théoriquement, le flux interne de la pile peut aussi bien être dirigé de la cathode vers l'anode qu'inversement. En pratique, la concentration en phase vapeur était

le plus souvent plus élevée à l'anode car elle était alimentée en hydrogène saturé et il s'agira alors, le plus souvent, d'un flux d'électro-osmose. Par calcul, on trouve pour le point considéré :

$$\beta = 0.00563 \text{ Nl/min.}$$

Cette eau circule donc depuis l'anode vers la cathode. Elle va contribuer à l'augmentation du RH du côté Air, entre l'entrée et la sortie.

Le coefficient « bêta » doit être calculé, car sans lui, les calculs des RH ne sont pas possibles. Il serait par ailleurs idéal de connaître la valeur de β à chaque instant dans la pile.

Si le degré d'humidité en sortie de pile était fixé (à la cathode), le facteur β serait uniquement dépendant du courant fourni par la pile. On pourrait donc obtenir une courbe donnant « bêta » en fonction du courant. En pratique, l'humidité de sortie de la cathode doit être proche de la saturation, à environ 95 %. Ce choix est dicté par le comportement de la pile, qui est d'autant meilleur que l'humidité relative est importante (sans pour autant former de l'eau liquide).

Les deux facteurs qui influencent le coefficient bêta sont la rétrodiffusion et l'électro-osmose. La rétrodiffusion est difficile à quantifier car elle dépend des humidités en entrée et en sortie mais aussi de l'état d'hydratation de la membrane. Par contre, une approximation du débit électro-osmotique est possible. En effet, les protons se déplacent dans la membrane uniquement sous forme hydratée H_3O^+ . Le débit d'eau qui traverse la membrane par électro-osmose est fonction du courant produit et du nombre de molécules d'eau par ion H^+ .

Sachant que le débit de H_2 transformé en protons est de

$$\frac{I}{2 * F} * V_m,$$

qu'il y a 2 ions H^+ par molécule d'hydrogène et que le nombre de molécules d'eau transportées par proton est de « x », il vient :

$$\text{Débit H}_2\text{O [Nml/min]} = I * x * \frac{22414 * 60}{96485} = I * x * 13.94 .$$

Pour un ampère, si une molécule d'eau par proton, migre de l'anode à la cathode, le flux d'électro-osmose est donc de 13.94 Nml/min.

Dans l'exemple chiffré, le flux électro-osmotique est de

$$13.94 \cdot 9.034 = 126 \text{ Nml/min,}$$

pour autant qu'il n'y ait qu'une seule molécule d'eau par proton !

Les calculs qui précèdent nous permettront d'établir une conclusion sur les phénomènes internes d'une pile à combustible à membrane polymère.

Résultat du calcul des RH

Le tableau ci-dessous permet de comparer les humidités relatives calculées grâce au coefficient bêta, avec les RH mesurés par les capteurs :

	H ₂ in	H ₂ out	Air in	Air out
RH mesurés [%]	94.8	94.1	51.7	60.7
RH calculés [%]	100	94.1	50.6	64.7

Les erreurs de mesure du RH sont généralement de 3 à 4 %, ce qui est tout à fait acceptable.

5. Conclusions générales

5.1 Etablissement du modèle mathématique

La mise au point du modèle a été la difficulté principale du travail sur le bilan en eau. Les limites du modèle n'ont pas été faciles à déterminer, et un grand nombre de points ont dû être testés pour comprendre les erreurs. Des problèmes ont été rencontrés principalement lors de la confrontation entre les RH calculés et les valeurs mesurées.

Par exemple, en entrée d'hydrogène, le faible débit de gaz sec (0.229 NI/min) n'est pas capable d'emporter beaucoup d'eau avec lui (0.0177 NI/min). Or, l'électro-osmose « dépense » une partie de l'eau du flux anodique. Dès lors, une petite modification de « bêta » va fortement influencer le taux d'humidité calculé en sortie d'hydrogène. Cette conclusion est apparue d'elle-même lorsque, pour la vérification du modèle, plusieurs essais ont montré une discordance entre les valeurs de RH calculées et mesurées. Les considérations qui précèdent expriment la précision nécessaire pour la mesure de β .

Pour augmenter la fiabilité, le point choisi pour le calcul devra suivre une longue période de stabilisation à courant constant, de manière à stabiliser l'humidité le plus possible.

Pour la sortie d'air, par contre, β a moins d'influence étant donné le débit de gaz beaucoup plus important. D'ailleurs, le modèle donne des résultats assez proches des valeurs attendues. Les différences entre les valeurs calculées et mesurées proviennent principalement de l'erreur intrinsèque des capteurs mais aussi de l'eau liquide qui se forme dans les chenaux du distributeur. Cette erreur est mise en évidence dans le déséquilibre du bilan d'eau, mais dépasse rarement 5 %.

5.2 Détermination du coefficient « β »

Etant donné la forte différence entre le coefficient bêta (5 Nml/min) et le flux électro-osmotique (130 Nml/min), il est indéniable que la rétrodiffusion, qui est théoriquement la différence entre les deux (considérée de la cathode vers l'anode), n'est pas nulle.

Pourtant, la rétrodiffusion était définie comme une fonction du gradient d'humidité qui existe entre les flux gazeux de la cathode et de l'anode. Dans l'exemple chiffré du paragraphe 4.4, l'entrée d'hydrogène est beaucoup plus humide que l'entrée d'air. Donc logiquement, l'eau devrait se déplacer de l'anode vers la cathode, car le gradient de concentration d'eau entre les deux crée un flux dans la membrane ; or c'est le contraire qui est mesuré. Il faut en déduire que la différence entre les taux d'humidité des flux d'air et d'hydrogène, a une influence relativement faible sur la rétrodiffusion.

Par contre, si l'attention est portée sur la membrane (fig. 5), il apparaît dans celle-ci un gradient de concentration d'eau assez important.

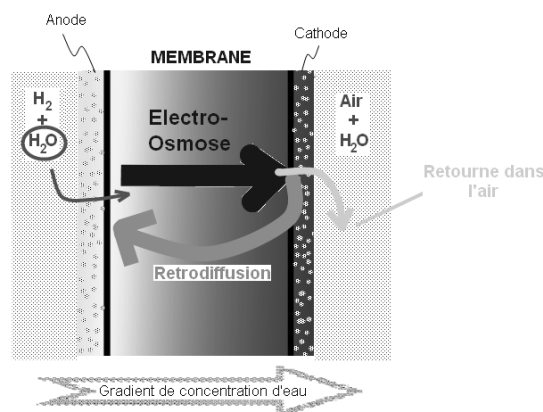


Figure 7 : Représentation des flux d'eau dans la membrane tels qu'ils sont déduits du modèle

En effet, sur la cathode, les molécules d'hydrogène s'oxydent et forment des protons. Pour pouvoir se déplacer, il a été dit que l'hydrogène devait se trouver sous forme hydratée (avec au moins une molécule d'eau). Pour 10 ampères, ce flux d'électro-osmose a été évalué à 130 Nml/min, alors que dans l'arrivée d'hydrogène saturé en entrée de pile, le débit d'eau n'est que de 17 Nml/min (calculé grâce au bilan d'eau), donc seulement 15 % de l'eau nécessaire au flux d'électro-osmose. L'anode tend alors à sécher, d'autant plus que le courant est intense.

Comme l'eau nécessaire à l'électro-osmose n'est pas complètement amenée par l'hydrogène, c'est le flux de rétrodiffusion qui se charge de la différence. En effet, il doit probablement s'établir une sorte de boucle, par laquelle l'eau produite sur la cathode ne quitte pas l'électrode, et est littéralement aspirée par la membrane pour effectuer le trajet vers l'anode. La membrane agirait donc comme une éponge sèche d'un côté et mouillée de l'autre, c'est-à-dire que l'eau du côté humide est constamment attirée par le côté sec, comme le flux de rétrodiffusion.

Finalement, le circuit de l'eau est le suivant :

- 1) Départ de l'anode sous forme d'ions H_3O^+ ;
- 2) Réduction de l'oxygène et formation d'eau ;
- 3) Une grande partie de l'eau produite recircule par rétrodiffusion et est ramenée à l'anode, sans jamais quitter la membrane ;
- 4) L'eau excédentaire est évacuée par le flux d'air, ce qui explique bien l'augmentation du taux d'humidité en sortie d'air à courant élevé.

5.3 Perspectives

Le travail effectué permet de répondre à certaines questions. En ce qui concerne le bilan en eau, des progrès ont été réalisés, et l'utilisation des résultats va permettre d'interpréter les données futures avec plus de fiabilité. En effet, le bilan eau est une donnée fondamentale dans la gestion d'une pile à combustible, et négliger les effets de l'eau dans la membrane peut conduire à des erreurs d'analyse.

L'intérêt de déterminer les débits d'air sec et humide optimaux est de pouvoir travailler avec une humidité constante lors de l'établissement de courbes de polarisation (alors que le courant varie). Jusqu'à présent, les courbes de polarisation étaient réalisées en conservant la proportion air sec/air humide, constante.

La solution serait d'envisager (en réalisant une courbe de polarisation qui fixe la tension) un calcul du coefficient β en temps réel, sur base des données fournies par les capteurs. Grâce à ce coefficient, il serait alors possible de déterminer la proportion des flux air sec/air humide, en temps réel, en fonction du courant mesuré dans la pile. Cela requiert de pouvoir utiliser les données mesurées directement, et conduirait à une gestion dynamique de l'ensemble du système pour optimiser les performances de la pile et améliorer la reproductibilité des résultats.

6. Références bibliographiques

6.1 Ouvrages

ARGYROPOULOS, P., K., S., *A semi-empirical model of the direct methanol fuel cell performance*, Journal of Power Sources 123, 2003.

BEZIAN, J.J., *Systèmes de piles à combustible pour la cogénération. Etat de l'art*, rapport réalisé par le centre Energétique de l'Ecole des Mines de Paris pour le compte de l'ADME, 1998.

EG&G Services, Parson Inc. Sciences Applications (s.d.), Fuel Cell Handbook (5eme édition), International Corporation (CD-ROM).

GABELICA, M., *Cours de Chimie Physique*, Chapitre I à V., ISI GRAMME, Liège.

GENEVEY, D., B., *Transient Model of Heat, Mass, and Charge Transfer as well as Electrochemistry in the Cathode Catalyst Layer of a PEMFC*, thèse, 2001.

GERMAIN, A., *Conception de fabrication d'une pile à combustible H₂/Air*, Université de Liège, 2002.

GOTTESFELD, R., X., *Electro-osmotic drag of water in a poly (perfluorosulphonic acid) membrane*, Journal of the Electrochemical Society 148(1), 2001, pp. A87-A93.

LARMINIE, J., DICKS, A., *Fuel Cell Systems Explained (Second Edition)*, Ed. Wiley, 2003.

LI, X., I., S., *Review of bipolar plates in PEM fuel cells : Flow field designs*, International Journal of Hydrogen Energy 30, 2004, pp. 359-371

LIU, X., H., G., *Water flooding and two-phase flow in cathode channels of proton exchange membrane fuel cells*, Journal of Power Sources 156, 2006, pp. 267-280.

LIU, X., H., G., *Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells*, Electrochimica Acta 152, 2007, pp. 3607-3614.

MA, P., H., M., Z., *Diagnostic tool to detect liquid water removal in the cathode channels of proton exchange membrane fuel cells*, Journal of Power Sources 162, 2006, pp. 469-473.

MENNOLA, T., *Design and Experimental Characterization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*, Helsinki University of Technology, thèse, 2000.

OURY, C., OURY, F., *Machines Hydrauliques*, ISI GRAMME, Liège, & Université de Liège, 1993.

SAUVAGE, S., *Caractérisation d'une pile à combustible par la spectroscopie d'impédance électrochimique*, thèse, 2005.

SHIMPALEE, S., J., W., *Numerical studies on rib & channel dimension of flow-field on PEMFC performances*, International Journal of Hydrogen Energy, 2006, p. article in press.

SHIMPALEE, S., S., G., *The impact of channel path length on PEMFC flow field design*, Journal of Power Sources 160 , 2006, pp. 398-406.

SIMADER, K. K., *Fuels Cells and Their Applications*, VCH, 1996.

TÜBER, K., D., P., *Visualisation of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell*, Journal of Power Sources 124 , 2003, pp. 403-414.

WAHDAME, B., D., C.-M., *Study of gas pressure and flow rate influences on a 500W PEM fuel cell, thanks to the experimental design methodology*, Journal of Power Sources 156 , 2006, pp. 92-99.

YOON, Y.-G., *Effects of channel configurations of flow field plates on the performances of a PEMFC*, Electrochimica Acta 50, 2004, pp. 709-712.

ZAWODZINSKI, T., A., D., C., *Water uptake by and transport through Nafion 117 membranes*, Journal of the Electrochemical Society 140(4) , 1993, pp. 1041-1047.

ZHUKOVSKY, K., A., P., *Maximum current limitations of the PEM fuel cell with serpentine gas supply channels*, Journal of Power Sources 130 , 2004, pp. 95-105.

6.2 Sites internet

CEA. (s.d.), www.cea.fr
fuelcells.dupont.com., (2007)
<http://culturesciences.chimie.ens.fr/DevillierMahe.pdf>.