

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Génie Electrique
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بiskra
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم: الهندسة الكهربائية
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat LMD en : Génie Electrique
Spécialité (Option) : Gestion de l'énergie

Thèse préparée au Laboratoire de modélisation des systèmes énergétiques Biskra
LMSE

**Modélisation 2D d'une pile à combustible type PEMFC pour
une application embarquée**

Présentée par :

Abir BOUCETTA

Soutenue publiquement le : **20 Janvier 2019**

Devant le jury composé de :

Dr. Hatem Ghodbane	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. Bahri Mubarak	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Dr. Tahar Bahi	Professeur	Examineur	Université d'Annaba
Dr. Aicha Saadi	Maître de conférences A	Examineur	Université de Biskra
Dr. Abdelhafid Rouina	Maître de conférences A	Examineur	Université de Biskra

Remerciements

Après les louanges à Dieu miséricordieux, guide de l'univers, que son salut et sa bénédiction soient portés sur son prophète Mohamed.

Ma profonde gratitude va à Dieu tout puissant pour la volanté, la puissance, l'énergie et l'aide qu'il m'a toujours apporté.

Même si un doctorat est une sorte d'égoïsme, demandant silence et solitude, je souhaite ici rendre hommage et exprimer mes remerciements à tous ceux qui mon aider, de près ou de loin, ont contribué à sa réalisation et à son aboutissement.

Une sincère et totale gratitude et une profonde reconnaissance est dédiée à mon directeur de thèse Monsieur **Mebarek BAHRI**, Professeur à l'Université de Mohamed Kheider de Biskra, encore pour sa bonne humeur, son dynamisme quotidien et aussi pour sa convivialité au laboratoire de modélisation des systèmes énergétiques où mes travaux de thèse ont eu lieu

Je tiens de prime abord à remercier l'ensemble du personnel de l'université de Mohamed Kheider de Biskra et l'équipe de **Laboratoire de Modélisation des Systèmes Energétiques LMSE** qui n'ont pas hésité à mettre à ma propre disposition tous les moyens pédagogiques contribuant à la réussite de ce modeste travail de recherche.

Je remercie infiniment Monsieur **Nader POURMAHMOUD**, Professeur à l'université de technologie d'Urmia, Iran, et Monsieur **Mohamed-Yacine AYAD**, Docteur R&D dans l'industrie, France, de l'honneur qu'ils m'ont fait en m'acceptant d'être sous ses tutelles. Ils étaient les artisans de la mise en œuvre de la problématique de ce travail. Par leurs soucis de précision et de clarté, ils m'ont aidé à structurer et à formuler ma pensée. Leurs bonnes humeurs communicatives et ses conseils judicieux m'ont permis d'atteindre ces résultats.

*J'*exprime ainsi toute ma reconnaissance à Monsieur **Hatem GHODBANE**, Professeur à l'Université Mohamed kheider de Biskra, **Abdelhafid ROUINA**, Docteur à l'université de Biskra et Madame **Aicha SAADI**, Docteur à l'université de Biskra pour leurs orientations et conseils durant toute la réalisation de cette thèse.

Je voudrais également remercier tout particulièrement Monsieur **Tahar BAH**I, Professeur à l'Université d'Annaba, d'avoir bien voulu accepter d'être membre de ce jury.

Je voudrais spécialement remercier le Docteur **Becherif Mohamed** pour son esprit ouvert, pour son accord de m'accueillir en stage au sein du Laboratoire des piles à combustible FCLab à Belfort et le Monsieur **Abdelmalik-Taleb Ahmed**, Professeur dans l'université de valencienne. Je suis fière d'avoir eu la chance de profiter de leurs larges expériences et connaissances, leurs remarques et leurs suggestions clairvoyantes.

*J'*adresse aussi mes très sincères remerciements à Monsieur **SAYAH Abdelmalek**, consultant SAP à Optimum business solutions, et Monsieur **Bouzahar Mohamed**, Docteur dans le centre de développement des énergies renouvelables-CDER à l'Université de Biskra et **Houdeifa OUNIS**, Maître de recherche au centre de développement des énergies renouvelables à bouzareah Alger pour leurs disponibilités, leurs idées, leurs conseils et leurs encouragements qui m'ont permis de mener à bien cette thèse.

Un grand merci à tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation depuis mes premiers jours à l'école jusqu'aujourd'hui.

Un merci pudique à ma famille (mon père, ma mère, mes sœurs : Dalel, Randa, Nermin, Yasmine), ma belle-famille, mon mari : Manseur Amine et ma fille : Nourhane. Ils ont été une source constante d'encouragements, de soutien et de joie, tout particulièrement mon père Amar qui a toujours pris soin de moi depuis mon plus jeune âge jusqu'à maintenant, que Dieu le protège et prolonge sa vie.

En dernier lieu, je remercie tout l'ensemble des intervenants qui ont participé à l'enrichissement de ma thèse.

Mille excuses et merci également à ceux que j'ai pu oublier !

Dédicace



Je dédie ce modeste travail aux deux êtres qui me sont les plus chères au monde et qui m'ont encouragé tout le long de ma vie par leurs amours inconditionnels et leurs soutiens constants : mon père et ma très chère mère, que Dieu me les garde pour toujours

A toute la famille Boucetta

A mes sœurs

A mon Mari et ma petite princesse

A ma belle-famille Manseur, mon beau père, ma belle-mère et beaux-frères et ma belle sœur

A toute la famille du Département de Génie électrique

A mes amis et mes collègues

Et à tous ceux qui m'ont soutenu.

Abir

Résumé

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique directement en énergie électrique. L'objectif de cette thèse est la modélisation numérique tridimensionnelle de dynamique des fluides d'une pile à combustible PEMFC à un seul canal direct, y a compris les effets de plusieurs paramètres tels que la pression d'entrée et de la porosité de la couche de diffusion sur la performance de la pile à combustible. En outre une évaluation d'informations importantes sur le détail des phénomènes de transport à l'intérieur de la pile à combustible. Ces phénomènes de transport sont la distribution des concentrations locales de gaz réactifs, le champ de température, les densités de courant locales et la fraction massique. Dans ce travail, le flux de gaz est considéré laminaire, transitoire, non isotherme et incompressible. Les équations de conservation de masse, de mouvements et d'espèces sont présentées et la simulation est réalisée à l'aide d'un outil de méthode des volumes finis du logiciel ANSYS FLUENT qui est basé sur une technique de calcul spécifique à la dynamique des fluides. Les résultats des courbes de polarisation montrent comment la performance de la pile à combustible PEM varie sous l'effet des paramètres de fonctionnement considérés, à savoir la pression d'entrée et la porosité de la couche de diffusion gazeuse. Comparé aux résultats expérimentaux et de modélisation publiée dans la littérature, ce travail donne un bon accord qualitatif.

Mot clé : Pile à combustible PEM ; Pression d'entrée ; Porosité ; Performance de la pile à combustible ; CFD ; Modèle 3D.

Abstract

A proton exchange membrane fuel cell is an electrochemical device that can convert chemical energy directly into electric energy. The focus of this thesis is the numerical modelling of three-dimensional computational fluid dynamics model of a straight single channel PEM fuel cell, including the effects several parameters such us the inlet pressure and diffusion layer porosity on the performance of fuel cell. In addition, an evaluation of the important information on the detail of the phenomena of transport inside the fuel cell. These transport phenomena are the distribution of the local concentration of reactive gases, the temperature field, the local current densities and the mass fraction. The gas flow is supposed to be laminar, transient, non-isothermal and incompressible. The equations of conservation of mass, momentum and species are presented and the simulation is, carried out using the finite volume method tool of ANSYS FLUENT software

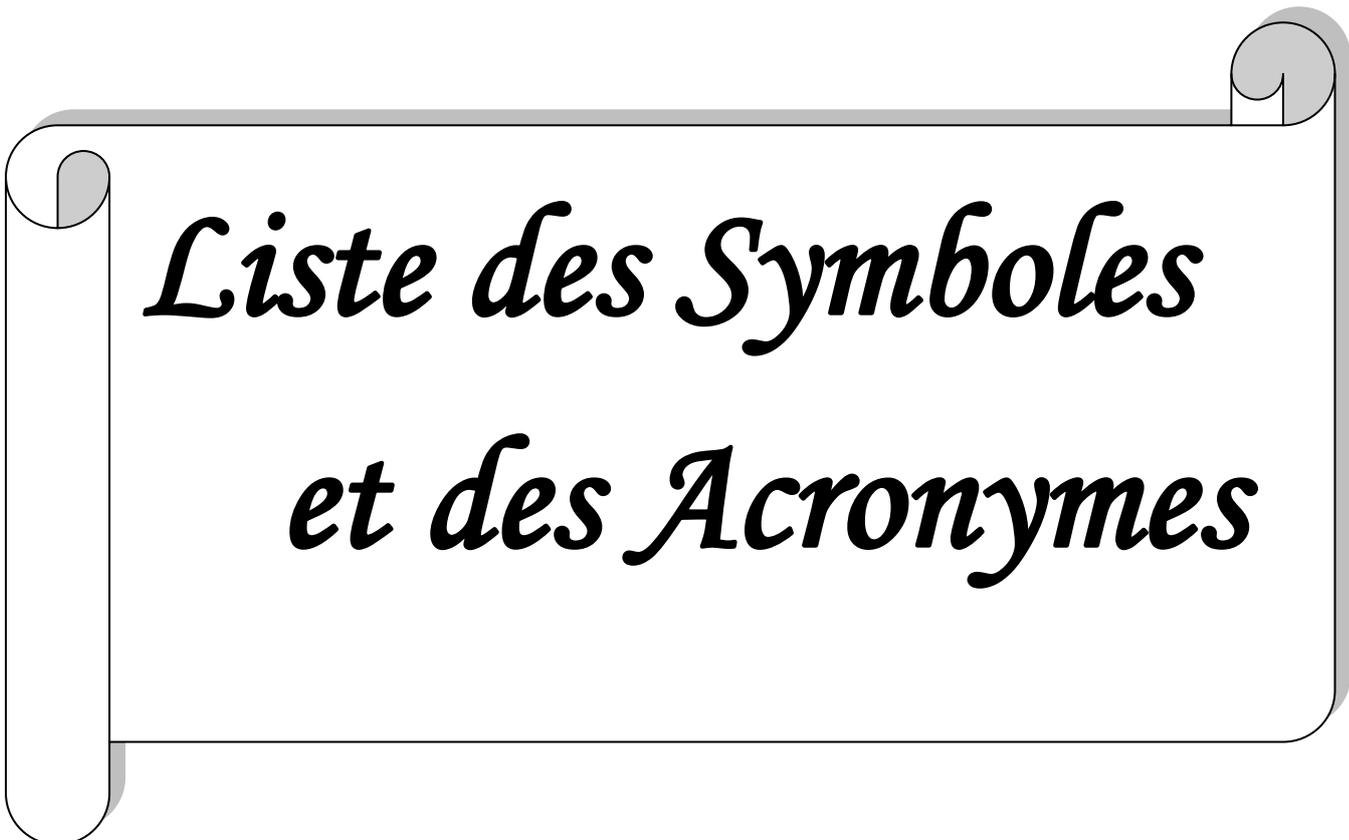
based on a computational technique specific to fluid dynamics. The results of the polarization curves show how the performance of the PEM fuel cell varies under the effects of the considered operating parameters that are inlet pressure and gas diffusion layer porosity. Compared to the experimental and modelling results published in the literature, this work gives a good qualitative agreement.

Keywords- PEM fuel cell; Inlet pressure; Porosity; Fuel cell performance; CFD; 3D model.

ملخص

خلية الوقود ذات غشاء التبادل البروتوني هي عبارة عن جهاز كهروكيميائي يحول الطاقة الكيميائية مباشرة الى طاقة كهربائية. الهدف من هذه الرسالة هو النمذجة الرقمية ثلاثية الابعاد لديناميكية السوائل في خلية الوقود PEMFC ذات قناة واحدة، تضمنت التأثيرات عدة عوامل أهمها ضغط المدخل ومسامية طبقة الانتشار على أداء خلية الوقود. بالإضافة الى تقييم المعلومات الهامة عن تفاصيل ظاهرة النقل داخل خلية الوقود، هذه ظواهر النقل هي توزيع التركيز المحلي للغازات التفاعلية، وكثافات التيار المحلي وتجزئة الكتلة. في هذا العمل يعتبر تدفق الغاز صفحي، عابر، غير متساوي الحرارة وغير قابل للضغط. يتم عرض معادلات حفظ الكتلة والحركة والانواع ويتم اجراء المحاكاة باستخدام أداة طريقة الحجم المحدودة لبرمجيات ANSYS FLUENT بطلاقة استنادا الى تقنية خاصة لديناميكيات السوائل. يوضح منحى الاستقطاب ان خلية الوقود PEM يختلف باختلاف تأثير اعدادات التشغيل، وهي ضغط مدخل ومسامية طبقة نشر الغاز. مقارنة مع النتائج التجريبية والنمذجة المنشورة في السابق، يعطي هذا العمل اتفافية نوعية جيدة.

الكلمات المفتاحية- خلية الوقود PEM, ضغط المدخل، مسامية طبقة الانتشار، أداء خلية الوقود، ديناميكا الموائع الحسائية، نموذج ثلاثي الابعاد.



*Liste des Symboles
et des Acronymes*

Liste des Symboles

<i>Symbole</i>	<i>Description</i>	<i>Unité</i>
a	Activité de l'eau	[-]
A	Zone	(m ²)
A_s	La zone spécifique de la couche de catalyseur	(m ⁻¹)
D	Coefficient de diffusion	(m ² s ⁻¹)
F	Constant de Faraday	(C mol ⁻¹)
i_{ref}	Densité de courant d'échange de référence	(A m ⁻²)
I	Density de courant	(A m ⁻²)
J_a	Courant volumique anodique	(A/m ³)
J_c	Courant volumique cathodique	(A/m ³)
k	Conductivité thermique	(W m ⁻¹ K ⁻¹)
k^{eff}	Conductivité ionique effective dans les milieux poreux	[-]
μ_p	Perméabilité absolue de l'électrode	(m ²)
M	Masses molaires	(kg mol ⁻¹)
R	Constant du gaz universel	(8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
S	Terme source des équations gouvernantes	[-]
u	Vecteur de vitesse	(m .s ⁻¹)
V	Potentiel	(V)
W	Largeur	(m)
P	Pression totale	(atm)
P_{anode}	Pression d'entrée anodique	(atm)
$P_{cathode}$	Pression d'entrée cathodique	(atm)
C_{O_2}	Concentration de l'oxygène	(mole/m ³)
C_{H_2O}	Concentration de l'eau	(mole/m ³)
C_{H^+}	Concentration du proton d'hydrogène	(mole/m ³)
D_k	Coefficient de diffusion de l'espèce k	(m ² /s)

D_k^{eff}	Coefficient de diffusion effectif de l'espèce k	(m ² /s)
S_U, S_V, S_W	Termes sources de l'équation de mouvement	[-]
S_K	Terme source de l'équation de l'espèce	[-]
S_T	Terme source de l'équation de la chaleur	[-]
T	Température	(K)
t	Temps	(s)
x, y, z	Les coordonnées	(m)
V_{pile}	La tension réelle de la pile	[-]
E_{Nernst}	La tension idéale de la pile	[-]

Liste des lettres grecques

<i>Symbole</i>	<i>Description</i>	<i>Unité</i>
η	Polarisation	(V)
α	Coefficient de transfère	[-]
ζ	Rapport d'écoulement stœchiométrique	[-]
$\eta_{act}, \eta_{ohm}, \eta_{con}$	Surtension d'activation, ohmique, concentration	(V)
κ	Conductivité électrique	(S m ⁻¹)
ε_d	Porosité de couche de diffusion	[-]
λ	Teneur en eau de la membrane	[-]
μ^{eff}	Viscosité dynamique effectif de mélange	(kg m ⁻¹ s ⁻¹)
ν	Viscosité cinétique	(m ² s ⁻¹)
ρ	Densité	(kg m ⁻³)
σ	Tension superficielle	(N m ⁻¹)
ω	Fraction molaire des espèces	[-]
Γ	Coefficient de diffusion	(m ² /s)

Liste des Acronymes

PAC	Pile à Combustible
-----	--------------------

R&D	Research and Development
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cell
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
AFC	Alkaline Fuel Cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
AME	Assemblage Membrane Electrode
GDL	Gaz Diffusion Layer
av	Average value
eff	Effective
in	Inlet
oc	Open circuit
ref	Reference values
sat	Saturation
MVF	Méthode des Volumes Finis
CFD	Computational fluid Dynamics
CCL	Cathode Catalyst Layer
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur
CL	Catalyst layer
BP	Bipolar plates



*Liste des
Figures et des
Tableaux*

Listes des figures

Figure. I.1:	Pile inventée par Grove	8
Figure. I.2:	Francis Thomas Bacon et la pile combustible.....	9
Figure. I.3:	Pile à combustible du type PEM utilisée dans le programme Gemini.....	10
Figure. I.4:	Fonctionnement de principe d'une pile à combustible.....	11
Figure. I.5 :	Pile à électrolyte alcalin. D'après Tannenberger.....	14
Figure. I.6 :	Pile à oxyde solide (SOFC) ; d'après Tannenberger.....	16
Figure. I.7:	Conception d'une pile 300 KW classe MW combiné avec une turbine à gaz réalisée par siemens Westinghouse.....	18
Figure.I.8:	Exemple de MCFC – stack du système de cogénération MTU.....	18
Figure. I.9 :	Pile à sel fondu d'après Tannenberger.....	19
Figure. I. 10 :	Pile à acide phosphorique. d'après Tannenberger.....	20
Figure. I.11:	Principe de fonctionnement de la PEMFC.....	21
Figure. I.12:	Bus Citaro (Mercedes-Benz).....	22
Figure. I.13:	Honda CFX Clarity.....	22
Figure. I.14:	Photo du Direct fuel Cell DFC ® 3000.....	23
Figure. I.15:	SFC EFOY 2200 Fuel cell family.....	24
Figure. I.16:	SFC EFOY Pro Series.....	24
Figure. I.17 :	Courbe de polarisation typique.....	25
Figure. I.18 :	Evolution de la puissance pour une cellule en fonction de la densité de courant.....	28
Figure. III.1 :	Schéma de principe d'une pile à combustible PEMFC et leur structure de base.....	72
Figure. III.2:	Structure d'un empilement de cellule PEMFC.....	73

Figure. III.3:	Représentation schématique d'un point trip.....	74
Figure. III.4:	Schéma du catalyseur du côté cathode.....	75
Figure. III.5:	Structure chimique d'une membrane de type Nafion® 117.....	76
Figure. III.6 :	Schéma d'une couche de diffusion.....	76
Figure. III.7:	Différentes structures géométriques de canaux.....	78
Figure III.8 :	Le système type de contrôle et de supervision d'une pile PEM.....	80
Figure. III.9 :	Description générale des phénomènes électrochimiques au sein d'une pile PEM.....	83
Figure. III.10:	Schéma de la diffusion de l'oxygène dans la cathode.....	84
Figure III.11:	Mécanisme réactionnel autour du triple contact côté cathode.....	84
Figure III.12:	Phénomène de circulation des protons.....	86
Figure III.13 :	Phénomènes de transport d'eau au sein d'une cellule électrochimique type PEM.....	86
Figure III.14 :	Phénomènes thermiques au sein d'une cellule électrochimique type PEM (refroidissement naturel ou par air pulsé).....	87
Figure III.15 :	Influence de la pression.....	88
Figure III.16 :	Profile de la plaque de la GDL.....	90
Figure III.17 :	Relation "perméabilité-porosité".....	90
Figure IV.1 :	Courbes de polarisation pour les pertes de tension.....	97
Figure IV.2 :	Courbe de polarisation pour les pertes d'activation.....	99
Figure IV.3 :	Courbe de polarisation pour les pertes ohmiques.....	100
Figure IV.4 :	Courbe de polarisation pour les pertes de concentration.....	101
Figure. IV.5 :	Présentation du maillage et des conditions aux limites.....	112

Liste des Figures et des Tableaux

Figure. IV.6 :	Résolutions des équations par la méthode volume finis.....	114
Figure. IV.7 :	Volume de contrôle en trois dimensions.....	114
Figure. IV.8 :	Présentation du domaine d'étude de la cellule de carburant.....	121
Figure. IV.9 :	Vue d'un maillage de domaine de calcul numérique :(a) X-y,(b) X-Y-Z	123
Figure. IV.10:	Courbe de polarisation de PEMFC dans le cas de base.....	126
FigureIV.11 :	Procédure générale de simulation.....	127
Figure V.1 :	Comparaison des courbes de performance prédites avec le modèle de N.Pourmahmoud et les données expérimentales de B.Cheng.....	130
Figure V.2 :	Le champ de flux de courant à une section transversale sur toute la largeur de la cellule PEM.....	131
Figure V.3 :	Le champ de distribution de la fraction massique d'hydrogène le long de la cellule (coté anode) : 2D.....	132
Figure V. 4 :	Le champ de distribution de la fraction massique d'oxygène le long de la cellule (coté cathode) :2D.....	133
Figure.V.5 :	Le champ de la fraction massique de l'eau le long du canal.....	133
Figure.V.6 :	Le champ de température statique le long de la longueur de Canal.....	134
Figure.V.7 :	Le champ de température (catalyseur, couche de diffusion).....	135
Figure.V.8 :	Le champ de la pression statique le long de la longueur de Canal.....	135
Figure.V.9 :	Courbe de polarisation pour différentes températures de PAC.....	137
Figure.V.10 :	Courbes de polarisation pour différentes perméabilités de couches poreuses : (a) cathode GDL ;(b) cathode CL ; (c) anode GDL ; (d) anode CL.....	139
Figure.V.11 :	Courbe de polarisation pour différents cas de pression d'entrée.....	141
Figure.V.12 :	Courbes de polarisation illustrant l'effet de la porosité de la couche de diffusion de gaz sur la performance de PEMFC pour $P_{\text{anode}}=6$ atm and $P_{\text{cathode}}=3$ atm.....	143

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Les différents types de piles à combustible.....	17
Tableau I.2 : Evolution de la variation d'énergie libre de Gibbs, de la tension réversible et du rendement thermodynamique.....	27
Tableau III.1 : Fonctions et phénomènes de transport lies chaque couche de la pile à combustible PEM.....	79
TableauIV.1 : Les termes sources dans chaque équation.....	105
Tableau IV.2 : Les coefficients de diffusion dans chaque équation.....	106
TableauIV.3 : Les propriétés de transport.....	108
TableauIV.4 : Conditions aux limites.....	112
Tableau IV.5 : Condition de fonctionnement de la cellule.....	124
Tableau IV.6 : Les paramètres physiques et géométriques pour les conditions de base....	125
Tableau V.1 : l'effet de la pression d'entrée sur la densité de courant en boucle.....	140
Tableau V.2 : l'effet de la porosité de couche de diffusion sur la densité du courant.....	142



Table des Matières

Table des Matières

Liste des Symboles.....	I
Liste des Figures	IV
Liste des Tableaux	VII
Table des Matières.....	VIII
Introduction Générale.....	2

Chapitre I

Généralités et état de l'art sur les piles à Combustible

Introduction.....	7
I.1 Historique des piles combustible.....	7
I.2 Description et Principes de fonctionnement de PAC.....	11
I.3. Les différents types de piles à combustible.....	13
I.3.1 La pile alcaline (AFC).....	13
I.3.2 La pile à méthanol direct (DMFC).....	15
I.3.3. La pile à oxyde solide (SOFC).....	15
I.3.4. La pile à carbonates fondus (MCFC).....	18
I.3.5. La pile à acide phosphorique (PAFC).....	19
I.3.6. Piles à membrane électrolyte polymérique (PEMFC).....	20
I.4. Applications de la pile à combustible.....	21
I.4.1. Les applications de transport.....	21
I.4.2. Les applications stationnaires.....	22
I.4.3. Les applications portables.....	23
I.5. Caractéristique électrique de la pile à combustible.....	24
I.5.1. Tension à vide de la pile.....	25

I.5.2. Tension en charge de la pile.....	27
I.5.3. Densité de courant.....	28
I.6. Avantages et inconvénients de la PAC.....	29
I.6.1. Avantage de la pile à combustible.....	29
I.6.2. Inconvénients de la pile à combustible.....	30
Conclusion.....	31

Chapitre II

Etude Bibliographique

Introduction.....	33
II.1 Différentes Approches De Modélisation Des Piles à Combustible.....	33
II.1.1. Modélisation du comportement statique et dynamique par des « boîtes noires ».....	34
II.1.2. Modélisation semi-physique ou semi-empirique (« boîte grise »).....	35
II.1.3. Modélisation physique ou mécanistique.....	36
II.2. Les modèles de la PEMFC.....	37
II.2.1. Couche de diffusion de gaz (GDL).....	37
- Transport monophasique des espèces dans les GDL.....	37
- Diffusion moléculaire multi espèce dans un milieu poreux.....	38
- Modèles d'écoulement diphasique.....	39
II.2.2. Membrane.....	40
- Modèles Diffusifs.....	41
- Modèles Hydraulique.....	42
- Modèles Combinés.....	44
II.3. Evolution des modèles de la PEMFC.....	44
II.3.1. Les modèles 1 D.....	44
II.3.2. Les modèles 2D.....	50
II.3.3. Les modèles 3D.....	59
II.3.4. Modélisation du catalyseur.....	66
II.3.5. Modélisation du transport dans la membrane (Absorption de l'eau).....	67
Conclusion.....	68

Chapitre III

La pile à membrane échangeuse de proton PEMFC

Introduction.....	70
III.1 Généralités sur la PEMFC.....	70
III.2 Principe de fonctionnement de la pile PEMFC.....	71
III.3 Construction de la pile à combustible de type PEM.....	73
III.3. 1 Les électrodes (anode et cathode).....	73
III.3.2 Le catalyseur.....	74
III.3.3 L'électrolyte (Membranes polymères ioniques).....	75
III.3.4 Les couches de diffusion.....	76
III.3.5 Les plaques bipolaires.....	77
III.3.5.1 La géométrie des canaux.....	77
III.4 Les systèmes auxiliaires dans le fonctionnement de la pile à combustible.....	80
III.4.1 Le système d'approvisionnement.....	80
III.4.2 Système de contrôle.....	81
III.4.3 Le convertisseur statique.....	81
III.4.4 Le circuit de refroidissement.....	82
III.4.5 Le circuit d'humidification.....	82
III.5 Phénomènes Physico-chimiques d'une pile PEM.....	82
III.5.1 Phénomènes fluidiques.....	83
III.5.2 Diffusion des gaz.....	83
III.5.3 Phénomènes électrochimiques.....	84
III.5.4 Phénomènes ohmiques.....	85
III.5.5. Transport d'eau.....	86
III.5.6 Phénomènes thermiques.....	87

III.6 L'effet de la pression.....	88
III.7 Porosité et perméabilité de la GDL.....	88
III.8 Rendement global d'une pile PEM.....	91
III.8.1. Rendement énergétique maximal.....	91
III.8.2. Rendement faradique.....	92
III.8.3. Rendement en matière.....	92
Conclusion.....	92

Chapitre IV

Modèle mathématique et simulation numérique

Introduction.....	94
IV.1. Dynamique des fluides computationnels dans PEMFC.....	94
IV.2. Validation des simulations CFD.....	95
IV.3. Hypothèses adoptées.....	96
IV.4. Modèle mathématique de la pile à combustible PEMFC.....	96
IV.4.1. Modèle électrochimique de PEMFC.....	96
- Potentiel Idéal.....	97
- Polarisation d'activation.....	98
- Polarisation ohmique.....	99
- Polarisation de concentration.....	100
IV.4.2. Modèle dynamique.....	102
IV.4.2.1 Flux dans les canaux de gaz.....	102
IV.4.2.2 Couche de catalyseur.....	103
IV.4.2.3 Couche de diffusion de gaz.....	106
IV.4.2.4 Membrane.....	107
IV.4.2.5 Plaque bipolaire.....	108
IV.5. Présentation du Maillage et des Conditions Aux Limites.....	111
IV.5.1. Conditions initiales.....	111

IV.5.2. Conditions aux limites.....	111
IV.6. Résolution des équations par la méthode des volumes finis.....	112
IV.6. 1. Principe de la méthode des volumes finis.....	112
IV.6. 2. Maillage.....	113
IV.6.3. Application à l'Intégration d'une Equation de Transport.....	114
IV.6.4. Discrétisation des Différents Termes.....	115
IV.6.5. Discrétisation de l'Equation de Pression.....	118
IV.6.6. Résolution du système d'équations.....	119
IV.7. Le modèle physique et domaine de calcul.....	121
- ANSYS-FLUENT.....	122
- Gambit	122
IV.8. Procédure de calcul.....	126
Conclusion.....	127

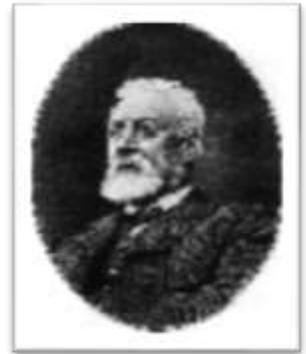
Chapitre V

Validation Du Modèle et Résultats

Introduction.....	129
V.1 Validation du modèle.....	129
V.1.1 Comparaison avec des données numériques et expérimentales.....	129
V.2 Résultats du cas de base et discussions	130
V.2.1 Distribution de densité du courant.....	131
V.2.2 Distribution d'hydrogène H ₂	132
V.2.3 Distribution d'oxygène O ₂	132
V.2.4 Distribution de l'eau H ₂ O dans la pile	133
V.2.5 Variation de la température statique.....	134
V.2.6 Contour de la température statique du catalyseur et la couche de diffusion	134
V.2.7 Contour de la pression statique	135
V.3. Etude paramétrique.....	136
V.3.1 Paramètres de Fonctionnement	136

Table des Matières

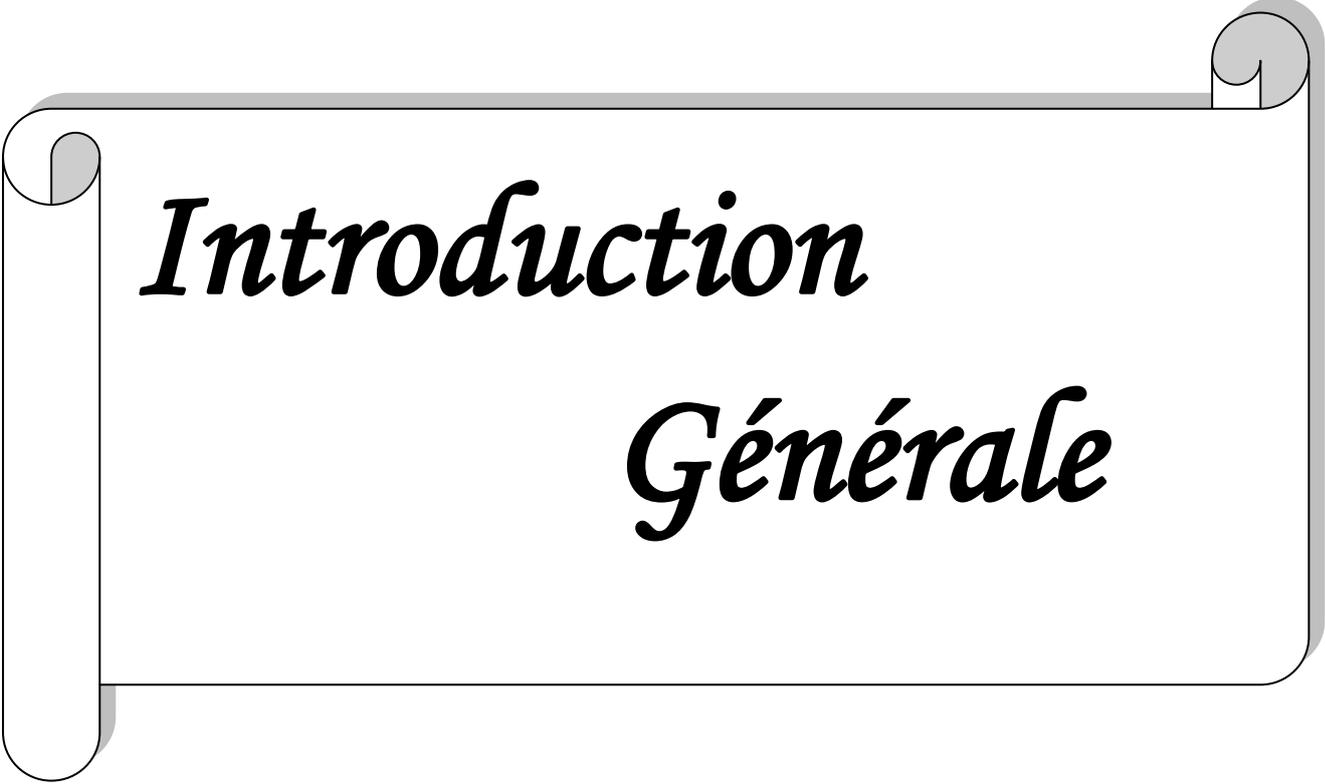
V .3.2 Effet de la température de fonctionnement sur les performances de la pile à combustible.....	136
V .3.2 Effet de perméabilité.....	138
V.3.4. Effet de la pression d'entrée.....	139
V.3.5. Effet de la porosité de couche de diffusion GDL	142
Conclusion.....	144
Conclusion Générale	146
Références Bibliographiques	149



« ...Oui, mes amis, je crois que l'eau sera employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, utilisés isolément ou simultanément fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisable et d'une intensité que la houille ne saurait avoir... L'eau est le charbon de l'avenir »

Jules Verne – L'Île Mystérieuse, 1874

Livre de Poche, Edition 2002, page 421



Introduction

Générale

Introduction générale

Le monde d'aujourd'hui couvre ses besoins énergétiques par la surconsommation des ressources fossiles. Il faut dire que les ressources fossiles dévoilent énormément de qualité (cumulation des deux fonctions sources primaires et vecteurs énergétique). Et la disponibilité sous forme facilement transportable (solide ou liquide).

Le réchauffement climatique a été observé depuis environ vingt-cinq ans, engendré en grande partie par l'activité humaine. Ce réchauffement résulte d'une augmentation continue de la concentration des gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère telle que le dioxyde de carbone CO_2 et le méthane qui emprisonnent le rayonnement infrarouge émis par la Terre. En effet, le dioxyde de carbone est produit en très grande quantité lors de la combustion des hydrocarbures qui constituent la majeure partie des carburants utilisés dans les centrales thermiques, pour les transports routiers, aériens et maritimes [1]. En outre, la combustion des hydrocarbures n'est jamais idéale. Elle est généralement accompagnée par l'émission, outre-le (CO_2) et l'eau, de gaz plus ou moins toxiques tels que le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x) et les hydrocarbures non brûlés (HC). Ces gaz ont un effet nuisible direct sur l'environnement et la santé humaine, contribuant à la formation de smog (mélange de brouillard et de fumée).

Face à ses problématiques trouvés une solution alternative devient une nécessité, les sources d'énergie dites renouvelables vont se développer mais elles ne conviennent, en général, que pour les applications stationnaires. Elles sont difficilement envisageables pour les applications transport. Le vecteur électrique est intéressant mais il est fortement handicapé par les dispositifs de stockage d'énergie. Une solution de substitution peut être envisageable (l'hydrogène) son utilisation dans les moteurs à combustion est possible mais problématique (l'apparition de gaz NO_x à haute température de combustion). Son utilisation dans les piles à combustible est beaucoup plus efficace par une conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique [1].

La production d'électricité au niveau mondiale d'origine renouvelable a atteint 3763 TWh en 2008, (18,7% de la production totale). Elle reste encore inférieure à la production à partir de l'énergie fossile (67,6%) mais supérieure à la production nucléaire. L'électricité renouvelable découle de sources divergentes, la structure de l'année 2008 de la production électrique

d'origine renouvelable montre : l'hydroélectricité (86,3 %) du total renouvelable. La biomasse (5,9%). L'éolien (5,7%). La géothermie (1,7%) et le solaire (0,3%) [1].

En 2010, les énergies renouvelables ont fourni selon 16 % de la consommation totale d'énergie dans le monde ou à l'échelle de la planète, soit environ 20 % d'électricité mondiale. La capacité de l'électricité renouvelable représente presque un quart de la capacité totale de production d'électricité mondiale [2].

En revanche la production d'électricité actuelle reste très perfectible car majoritairement d'origine fossile dans des centrales thermiques présentant un rendement de conversion inférieure à 40 %, soient rarement 60% de chaleur. De plus, l'électricités d'origine éolienne ou photovoltaïque héritent du caractère intermittent voire aléatoire de la source primaire. Le dimensionnement de ces dispositifs de production et stockage doit intégrer les aspects intermittents et aléatoires du gisement comme de la consommation [3]. Cette difficulté pénalise la production d'électricité renouvelable qui stagne, voire diminue en part relative. Un moyen fort répandu de stocker est la batterie d'accumulateurs électrochimiques. Ces accumulateurs primaires ou rechargeables représentent un marché considérable en très forte croissance. Mais le candidat le plus cité aujourd'hui est l'hydrogène élaboré par thermolyse ou électrolyse de l'eau abondamment disponible. Cependant, bien qu'effectivement très énergétique en masse, l'hydrogène est un gaz plus difficile à stocker comparativement aux hydrocarbures liquides ou gazeux [4].

Les piles à combustible sont des dispositifs de conversion d'énergie électrochimiques qui convertissent directement l'énergie chimique des carburants en électricité. Contrairement aux batteries qui sont des dispositifs de stockage d'énergie. Les piles à combustible peuvent fonctionner en continu tant que le carburant est fourni [5].

En ce qui concerne notre travail, on s'intéresse à une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM). En comprenant les éléments qui affectent la performance de ce type de pile et comment les changements de conception affectent ces éléments, il est important de concevoir de meilleures piles à combustible. Un modèle de simulation est nécessaire pour tester les conceptions optimales de piles à combustible. Actuellement, de nombreux modèles existent qui sont concernés à cet effet. Mais, pour créer un outil utile pour les concepteurs, le modèle de simulation doit prendre en compte de nombreux phénomènes physiques tels que les transferts de chaleur et de masse, ainsi que les effets électriques et électrochimiques qui se produisent dans la pile à combustible [6]. Un modèle complet pourrait

encore déterminer les distributions uniformes de densité de courant et pourrait aider à déterminer les propriétés des matériaux qui sont importantes pour la performance de la pile à combustible. Pour modéliser les piles à combustible du type PEMFC, il faut répondre aux critères suivants du modèle qui doivent être basés sur une description mathématique de la physique de la pile, puis résolus en une, deux, et trois dimensions ; doit être utilisés comme outil d'étude, car il facilite la compréhension des phénomènes physiques qui régissent le comportement de la pile ; et comme outil de conception parce qu'il tient compte de l'évaluation de la conception de pile à combustible. Ceci n'exige que le modèle soit flexible en ce qui concerne la géométrie et le matériel approprié [6].

De nombreux processus dans les piles à combustible du type PEMFC ne sont pas encore bien connus. Plusieurs approches de mesures qui donnent des courbes de polarisation sont également très utiles pour fournir les caractéristiques de fonctionnement d'un système de pile à combustible. Cependant, ces expériences ont une limitation dans la révélation du détail des phénomènes de transport qui se produit à l'intérieur de la pile à combustible. Ce n'est là que la modélisation numérique des dynamiques des fluides (CFD) qui peut être un excellent complément aux techniques expérimentales. Les phénomènes physiques de transport et la cinétique des électrodes à l'intérieur de la pile à combustible peuvent être modélisés et résolus par des méthodes numériques tels que la méthode volume finis, élément finis et différence finis.

L'objectif de cette étude est d'analyser la performance de la pile à combustible type PEMFC à partir des courbes de polarisation (courant-tension) en utilisant une modélisation numérique, tridimensionnelle et transitoire de phénomène de l'écoulement des gaz dans les canaux droits pour voir son influence de divers paramètres physiques tels que la pression d'entrée et la porosité de couche de diffusion sur les performances de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons à l'aide des logiciels de dynamique des fluides (CFD) .

De cela, les objectifs de notre travail sont :

- 1- La modélisation mathématique des phénomènes de l'écoulement des gaz dans les différentes parties de la cellule pour les différentes parties.
- 2- Le système d'équations tridimensionnels, transitoire, couplées (dynamique, massique, électrique...) a été résolu numériquement par la méthode des volumes finis.
- 3- Présenter les phénomènes physico-chimiques en 2-D et 3-D aux paramètres de fonctionnements, à la réaction chimique et aux paramètres de structure et cela dans des différents plans.

- 4- Etudier l'effet des paramètres suivants : la pression d'entrée, la porosité de couche de diffusion de gaz, la perméabilité et la température de fonctionnement sur la performance de la pile PEMFC

Selon ces objectifs, cette thèse comporte les chapitres suivants :

- Le premier chapitre expose une description de principe de fonctionnement et les différentes technologies existantes de la pile à combustible. Ensuite, les avantages et les inconvénients de cette technologie.
- Le deuxième chapitre présente un bref aperçu des types de modèles de PEMFC et des stratégies de modélisation utilisées par certains des modèles rapportés dans la littérature. Ensuite, une revue bibliographique selon ce qui se passe dans les canaux en fonction des différents paramètres (débit, pression, température et degré d'humidité) et une analyse des expériences et des simulations numériques unidimensionnelles (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D).
- Le troisième chapitre propose une étude générale sur la pile à combustible du type PEM, les principes de fonctionnement, les phénomènes physico- chimiques et les caractéristiques de la PEMFC.
- Le quatrième chapitre montre un modèle mathématique de la pile PEMFC qui inclut les équations gouvernantes de problème entamé pour montrer l'effet des paramètres physiques. La modélisation englobe des différentes parties de la cellule avec leurs accessoires et conditionnement, en suite la préparation de la simulation est consacrée, a cet effet, on a utilisé « Ansys 14.0 », « code FLUENT » comme un simulateur qui travaille par la méthode des « Volume finie » et nous avons choisi une géométrie 3D de type des canaux droits (straight Channel) qui a été réalisé en utilisant le logiciel « Gambit 2.4.6».
- Le dernier chapitre, on présente les résultats, l'interprétation des différentes figures qui illustrent une vue interne des phénomènes physico-chimique à l'intérieur de la pile et les courbes de polarisation qui illustrent l'effet de la pression d'entrée dans les deux coté des canaux anodique et cathodique aussi l'effet de la porosité de la couche de diffusion et la perméabilité sur la distribution de courant.

Finalement, une conclusion conclure le manuscrit où on rappelle les principales contributions élaborées tout au long de ce travail de thèse. Elle présente également les perspectives et implications relatives aux résultats obtenus.

Chapitre I

*Généralités et état de l'art
sur les piles à Combustible*

Introduction

On ne peut plus entrer dans l'ère de l'écologie sans parler ou entendre parler de la pile à combustible et du potentiel de cette technologie. Pour commencer, la technologie est vieille, Sir William Grove est souvent considéré comme l'inventeur de la pile à combustible en 1839 [5], on remarque ainsi que le moteur à explosion fut industrialisé en premier du fait que la pile à combustible présente des grandes problématiques. Mais aussi on peut dire que la pile à combustible est aussi un convertisseur d'énergie propre et efficace, dans l'ère de l'écologie qui se présente le problème du réchauffement climatique, la pile à combustible est une bonne alternative à l'énergie fossile (une conversion énergétique 3 fois plus importante que celle de l'essence) une diminution des pertes due à la conversion importante.

Dans cette partie on va essayer de présenter un rappel succinct sur la pile à combustible et leur fonctionnement, les avantages et les inconvénients de cette technologie.

I.1 Historique des piles à combustible

C'est en 1802 que Sir Humphry Davy découvre l'électrochimie grâce à la construction d'une cellule en carbone fonctionnant à haute température avec de l'acide nitrique comme électrolyte [6]. Mais le premier à avoir observé le phénomène des piles à combustible fut Christian Friedrich Schoenbein en 1838, Grâce à une expérience où il a utilisé un tube en U avec deux électrodes de platine, et en utilisant un courant électrique, il est parvenu à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène. En déconnectant le courant électrique, il constate que les gaz produisent à leur tour du courant électrique le principe de pile à combustible est née. Les deux scientifiques on finit par cette rencontre dans une conférence à Birmingham en 1839. Dans cette expérience désormais célèbre de William Robert Grove réalise l'inverse de l'expérience de l'électrolyse de l'eau en utilisant dans son expérience un tube en U avec deux électrodes de platine poreux (Figure I.1) et de l'acide sulfurique comme électrolyte [7]. Un courant constant circule entre deux électrodes en platine, une extrémité plongée dans de l'acide sulfurique et l'autre dans des réceptacles scellés permettant de recueillir l'oxygène et l'hydrogène. Il a fini par noter que le niveau d'eau dans les réceptacles scellés était monté dans les deux tubes tant que le courant circulait.

Cette technique fut mise en hibernation devant l'explosion du développement des générateurs thermiques et des accumulateurs et piles électriques aux environs des années 1860 (révolution industrielle).

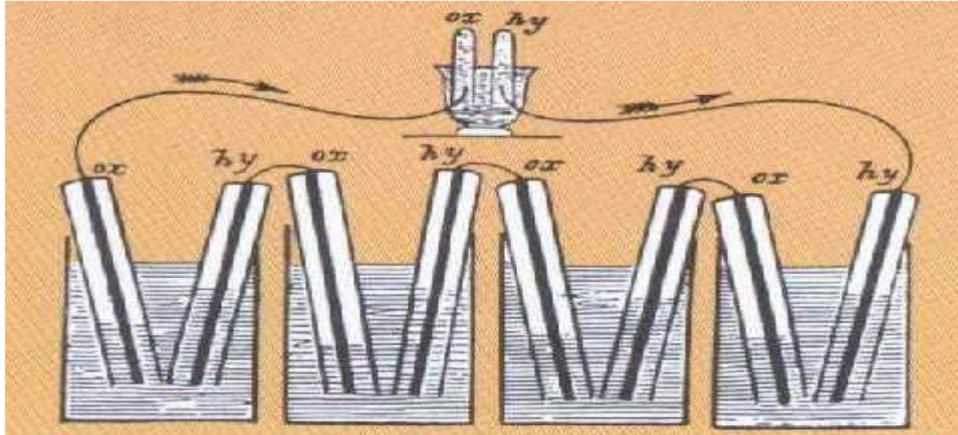


Figure. I.1: Pile inventée par Grove [1]

On devra attendre 1889 pour voir un développement dans la pile à combustible, Ludwig Mond et Carl Langer [8] ont créé ce qu'ils ont appelé une "pile de gaz", ils améliorent les piles précédentes en introduisant des catalyseurs en noir de platine et des électrolytes à base de matrices poreuses en plâtre ou en amiante.

À la fin du 19^{ème} plus précisément en 1893 Friedrich Wilhelm Ostwald, le physico-chimiste qui en étudiant la relation entre la propriété physique et les réactions chimiques apporte un apport extraordinaire dans la compréhension théorique des piles à combustible.

Grâce à ces études, il réussit à améliorer la pile de Grove, il détermine grâce à ses nombreuses expérimentations les différents rôles interactifs entre les différents composants de la pile (des électrodes, des électrolytes, oxydants et ions, etc.). Ses travaux en chimie ont fondé les bases de recherche dans le monde de la pile à combustible. Plus tard, il a également démontré que les piles étaient plus efficaces que le moteur à combustion interne [9].

Vers la fin des années 30 au 20^{ème} siècle Francis Thomas. Bacon invente la première pile hydrogène-oxygène (Figure I.2), la poursuite de ses recherches après cette invention se couronna en 1953 avec la fabrication du premier générateur de 1KW [10].

La découverte de ce générateur a mis en évidence les différents progrès et avantages apportés par cette pile :

- Fonctionnement silencieux.
- Rendement très élevé par rapport aux autres générateurs thermiques.
- Possibilité d'utilisation en stationnaire ou en traction.

Plus tard vers 1959, Bacon et son équipe de recherche ont parachevé la réalisation d'une pile à combustible hydrogène-oxygène d'une puissance de 5 KW. Cette pile avait la capacité d'alimenter différentes machines, sa température de fonctionnement oscille entre 40 et 200 degrés Celsius. Plus tard, la pile de Bacon fut modifiée par la NASA pour le projet spatial de Gemini dans le but d'obtenir de l'eau et de l'électricité pour les futurs voyageurs de l'espace [11].



Figure. I.2: Francis Thomas Bacon et la pile à combustible [5]

Pour les recherches survenues dans les années 50, la pile de Bacon est devenue la référence. Et dans le but d'améliorer les autres piles par rapport à la pile de Bacon les chercheurs ont fini par découvrir que l'électrolyte doit être tel que les ions le traversent aussi facilement qu'un flux d'électrons. On finit par découvrir que plusieurs cellules empilées permettent d'obtenir de meilleur résultat. Dans les années 1950-1965 les recherches sur les piles à combustible sont prises en charge par nombreux laboratoires et industriels se lancent dans l'aventure. Les premières applications ont concerné les domaines spatiaux et océanographiques. Dans les domaines océanographiques l'U.S. Navy a réalisé un essai d'une pile de 20 kW capables de résister à une pression due à une profondeur de 6 Km. Et dans le domaine spatial, le précurseur fut d'abord la NASA qui utilisa les piles pour ses engins spatiaux dans les années 60 :

La principale fonction des piles à combustible pour la NASA était de les utiliser comme générateurs électriques pour les véhicules spatiaux habités Gemini en 1963 (piles du type PEMFC du General Electric) représentée sur la figure 1.3 et Apollo en 1968 (piles AFC de Pratt et Whitney). Grâce au travail de Thomas Grubb et Leonard Niedrach [12]. Les piles sont toujours employées dans les navettes américaines.

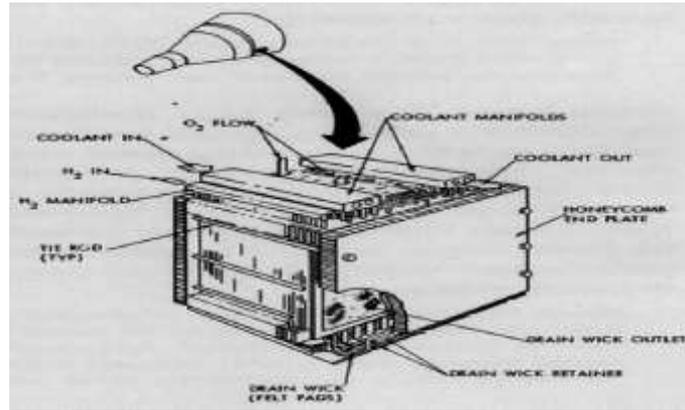


Figure. I.3: Pile à combustible du type PEM utilisée dans le programme Gemini [13]

Dans l'industrie plusieurs applications industrielles ont vu le jour dont les plus connus sont :

- Aux États-Unis, Allis- Chalmers Manufacturing Company fabrique une pile alcaline de 15KW pour un tracteur électrique.
- Karl Kordesch, chez Union Carbide, crée une pile alcaline (AFC) de 6 Kw qui, associée à des batteries plomb/acide, dans le but d'alimenter un Austin A40 à propulsion électrique. Cette voiture, a une autonomie de 300 Km pour 2Kg d'hydrogène embarqué l'expérimentation à durer 3 ans en effectuant plus de 16 000 Km.

Après le choc pétrolier en 1972 la recherche sur les piles à combustible explosées et plus d'une trentaine de projets de recherche voit le jour aux Etats-Unis. La principale ligne de recherche porte sur le stockage ou la fabrication embarquée de l'hydrogène. Les recherches menées durant ces années seront essentielles et fondamentales et viseront à développer et améliorer les différents composants de la pile. En 1970, Du Pont met au point la membrane Nafion, qui sert d'électrolyte aux piles du type PEMFC. Malgré des avances considérables, la pile est onéreuse et peu fiable (durée de vie très faible) et trop volumineuse et lourde pour être insérée dans un véhicule. Pour ses différentes raisons, les travaux se ralentissent en France, seuls les travaux universitaires sont maintenus avec quelque veille technologie. Heureusement, les Etats-Unis, le Japon et l'Allemagne poursuivent l'aventure de la pile à combustible, on assiste alors à une rupture entre les états unis et le Japon ou les activités de recherche dans le domaine de la pile explose encouragé par les différents gouvernements et l'Europe (sauf en Allemagne). Mais globalement cette activité est restée assez faible mondialement pendant les années 80. Seul point positif remarqué dans cette période la pile à commencer à être testée par les services publics et les constructeurs automobiles.

Quelques avancées techniques ont été quand même constatées avec le développement du premier véhicule muni d'une pile à combustible en 1993 par la société canadienne Ballard [14].

De nos jours, tous les constructeurs automobiles se sont lancés dans l'aventure de la pile à combustible, Mercedes-Benz a équipé 30 bus (ci taro) d'une pile à combustible (fabriquée par Ballard) d'une puissance de 205 KW les 30 bus sont répartis dans différentes villes européennes, Mercedes-Benz a aussi livré une cinquantaine de voitures NECAR en 2004. Tous les autres grands constructeurs se lancent dans l'aventure General Motors, BMW... Les premières stations à hydrogène gazeux ou liquide viennent également de voir le jour, en particulier en Allemagne en Islande et au Japon [14].

I.2 Description et Principes de fonctionnement de PAC

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique de conversion d'énergie qui permet de produire de l'électricité à partir d'une énergie chimique sans la présence d'aucun processus thermique ou mécanique (Figure I.4). C'est un système qui ne produit pratiquement pas de bruits sonores, puisqu'il ne comporte pas de composants mécaniques en mouvement, comme les turbines et les moteurs. L'électricité est produite grâce à une réaction chimique de combustible (hydrocarbures, alcools, biomasse, gaz naturel, hydrogène) avec comburant (oxygène de l'air). La réaction est du type électrochimique et génère de l'électricité et de la chaleur. L'électricité peut être utilisée pour alimenter différents dispositifs ou stocker et la chaleur peut être récupérée sans être gaspillée (chauffage...).

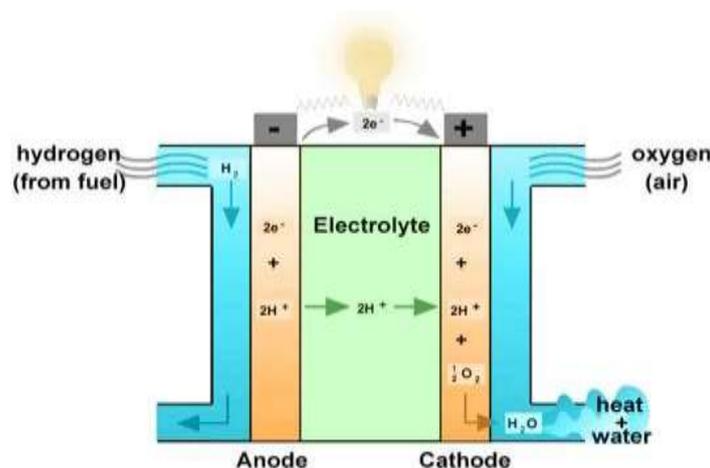


Figure. I.4: Fonctionnement de principe d'une pile à combustible [15]

Une spécificité fondamentale des piles à combustible est que l'activité électrique de la pile détermine la consommation du combustible (hydrogène et d'oxygène). Les deux combustibles (gaz) sont fournis à l'anode (hydrogène) et la cathode (oxygène). La structure d'une pile à combustible comporte des arrivées de combustible des deux pôles de l'électrolyte. Les électrolytes peuvent se présenter sous formes liquides ou solides, fonctionnent à haute ou basse température. Un fonctionnement à basse température exige des catalyseurs en métal noble principalement du platine (le platine améliore les réactions aux électrodes). La plupart des piles à combustibles destinées aux applications automobiles emploient un électrolyte solide à basse température qui conduit des ions d'hydrogène.

L'oxydant et le réducteur sont progressivement consommés. La PAC, quant à elle, fonctionne continuellement tant qu'elle est alimentée. L'avantage de la pile à combustible est que comburant ainsi que le combustible sont stockés à l'extérieur de la pile. Le combustible le plus adéquat pour la pile est l'hydrogène (H_2) et l'oxydant est l'oxygène (O_2).

Du côté de l'anode (pôle négatif), les molécules de l'hydrogène injectées (H_2) réagissent avec le catalyseur en platine pour donner des protons (H^+) et des électrons (e^-) selon le système d'équations suivant [16] :



Le bilan de l'équation d'oxydation de l'hydrogène sera ainsi :



Les protons d'hydrogène passent à travers la membrane électrolytique pour arriver à la cathode (pôle positif) tandis que les électrons circulent à travers un circuit externe pour générer un courant électrique. Du côté de la cathode, les ions H^+ se combinent avec les ions O^- , constitués à partir de l'oxygène, pour former de l'eau selon la réaction :



Finalement, le bilan de la réaction globale est :



Cette équation résume le principe de fonctionnement de la pile à hydrogène/oxygène, où l'énergie chimique (fournie par les débits d'hydrogène et d'oxygène) est transformée en énergie électrique (circulation des électrons entre anode et cathode) tout en produisant de l'eau et de la chaleur.

I.3. Les différents types de piles à combustible

Depuis le début des programmes spatiaux américains de R&D sur les piles à combustible, c'est la nature de l'électrolyte qui détermine la classification des piles à combustible [17-19], L'électrolyte détermine la température de fonctionnement de la pile [20-23] ainsi que le type d'ions assurant la conduction ionique. Les principaux éléments sur lesquels repose la classification sont :

- La liquidité ou la solidité de la membrane
- La température de fonctionnement de la pile : basse (60°C - 250°C) ou haute (600°C - 1000°C).

La classification se fait comme suit :

- ❖ Les piles fonctionnant à basse température sont :
 - Les piles alcalines ou AFC (Alkaline Fuel Cell) ;
 - Les piles à membrane échangeuse de protons ou PEMFC ;
 - Les piles à méthanol direct ou DMFC ;
 - Les piles à acide phosphorique ou PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) ;
- ❖ Les piles fonctionnant à haute température [entre 600 et 1000°C] :
 - Les piles à carbonates fondus ou MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) ;
 - Les piles à oxyde solide ou SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) ;

I.3.1 La pile alcaline (AFC)

Dans le monde des piles à combustible les piles AFC ont le meilleur rendement mais il subsiste un inconvénient dans leur fonctionnement. Les piles AFC ne fonctionnent correctement qu'avec la présence de gaz très purs ce qui constitue une véritable problématique pour de nombreuses applications. Elle est principalement utilisée dans le domaine spatial à cause de sa résistance à la variation de température [120 à 150°C]. Son utilisation engendre les réactions chimiques suivantes [21] :

La réaction à l'anode avec un catalyseur au nickel ou au platine-palladium est :



Et la réaction à la cathode, avec un catalyseur à l'oxyde de Nickel, ou à argent ou au platine-or, est :



Dans cette expérience l'électrolyte utilisé est une solution de KOH avec une concentration (30 à 40%), c'est un électrolyte conducteur d'hydroxyde (OH^-). On compare avec les piles à électrolyte acide, cet électrolyte accélère la réduction de l'oxygène, ce qui rompt la diapositive intéressante pour certaines applications spécifiques. La réaction de l'électrolyte avec le dioxyde de carbone peut former un composé de carbonate, ce qui réduit considérablement le rendement de la pile, le CO_2 réagit de la manière suivante avec l'électrolyte [21].



Une combinaison de Nickel et d'un métal inactif compose habituellement les catalyseurs, l'un des métaux inactifs les plus utilisés est l'Aluminium, ce qui réduit considérablement le coût du système. D'autres matériaux comme le magnésium métallique ou des composés de graphite servent à créer des plaques bipolaires qui sont utilisées comme connecteurs pour construire un assemblage (Stack) en reliant des piles en série

Le fonctionnement est illustré par la Figure I.5

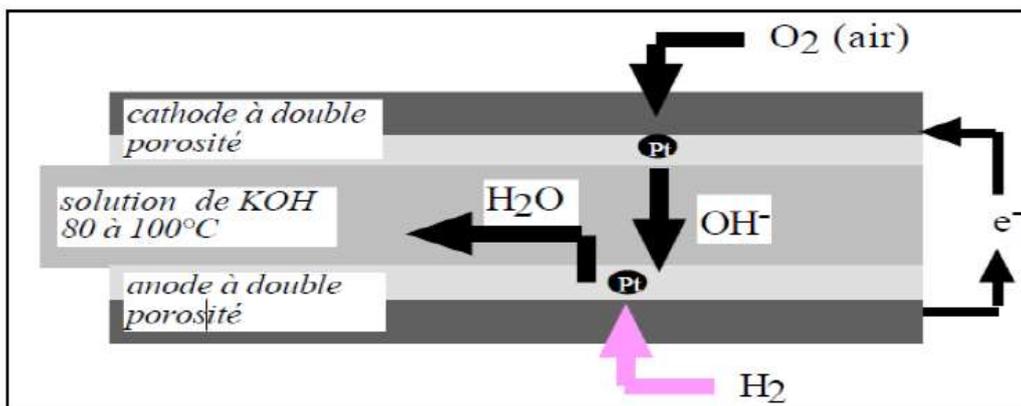


Figure. I.5 : Pile à électrolyte alcalin. D'après Tannenberger [21].

I.3.2. La pile à méthanol direct (DMFC)

Ils existent des piles utilisant du méthanol liquide (CH₃OH) comme combustible à l'anode (DMFC, pour Direct Methanol Fuel Cell) :



Dans ce processus la dissolution du méthanol est une obligation avant l'entrer dans la pile. Cette procédure peut avoir lieu de deux manières différentes « Directes » et « Indirectes », contrairement à la méthode indirecte (externalisation de la transformation de méthanol), notre exemple utilise une méthode directe.

La réaction à la cathode donne :



Une oxydation du méthanol se fait très lentement à l'anode, on remarque d'importantes pertes de tensions provoquées par cette oxydation ce qui baisse considérablement le rendement en comparaison à d'autres piles. De plus une quantité importante de combustible peut être absorbée par la membrane de cette pile la réaction provoquée la consommation et ne peut générer que de la chaleur à la cathode. Pour conclure sur cette pile malgré quelle lacune, le méthanol présente d'énormes avantages, comme la facilite du stockage et du transport ce qui peut être prometteur dans l'avenir.

I.3.3. La pile à oxyde solide (SOFC)

Les piles SOFCs fonctionnent grâce aux mécanismes suivants : la première étape consiste en la dissolution de l'oxygène à la cathode en O₂⁻, ensuite grâce à une migration à travers l'électrolyte de l'anion au travers d'un (conducteur ionique à haute température), l'anion va se combiner l'anode grâce à l'hydrogène ou le monoxyde de carbone. La réaction génère de l'eau et libère des électrons (courant électrique).

Les équations de la réaction sont les suivantes [21] :

- L'anode : un catalyseur au cermet de zirconium et Nickel :



- La cathode : d'un catalyseur au manganite de luthane dopé au strontium



Le fonctionnement est illustré par la Figure I.6.

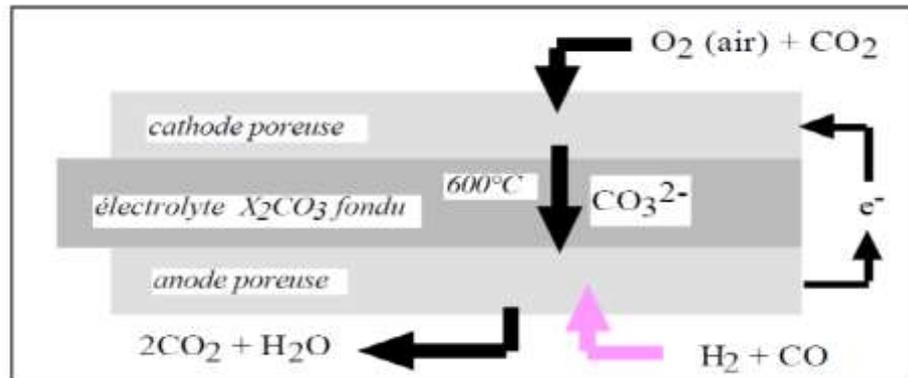


Figure. I.6 : Pile à oxyde solide (SOFC) ; d'après Tannenberger [21].

Les piles de type SOFC ont beaucoup d'avantages dont les principaux sont :

- L'utilisation directe d'hydrocarbures : Grâce à l'utilisation de ses carburants la pile peut se passer d'un catalyseur à base de métaux nobles. Production de chaleur exploitable en cogénération (rendement peut atteindre 80%).

Son principal inconvénient est :

- La lenteur de la mise en production : complique l'utilisation de cycles courts et répétitifs (le principal exemple de cette restriction est le domaine du transport).

Pour ses différents paramètres la technique SOFC est principalement utilisée dans la production d'électricité décentralisée et à la cogénération (puissances de 1 KW à une dizaine de MW). La majorité des piles SOFCs sont de conceptions planes, monolithiques et tubulaires en acier inoxydable ou de l'acier austénitique. Des matériaux en céramique peuvent être utilisés tous dépendent de la température de fonctionnement et l'électrolyte désiré.

	Basse température				Haute température	
Type des piles	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Potasse (KOH) Liquide	Membrane En polymère solide	Membrane En polymère solide	Acide phosphorique liquide	Sel de carbonate (Li ₂ CO ₃ et KCO ₃) fondu dans une matrice liquide LiAlO ₂	Céramique solide ZrO ₂ et Y ₂ O ₃
Ions des électrolytes	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Température de fonctionnement	50°-200°C	30°-100°C	20°-90°C	190°-220°C	600°-660°C	600°-1000°C
Combustible	H ₂	H ₂ (pur ou reformé)	Méthanol	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)
Oxydant	O ₂ (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Rendement électrique	20-50%	50-60%	20-30%	55%	60-65%	55-60%
Domaine d'application	Portable, Spatial	Automobile, Portable, Cogénération, Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération, Production Centralisée d'énergie	Cogénération, Production Centralisée d'énergie
Gamme de Puissance	1W à 10MW	1W à 10MW	1W à plusieurs KW	200KW à 10 MW	500KW à 10MW	1KW à 100MW
Principaux constructeurs	Ballard Nuvera Axane* Helion*	Siemens Hitachi Sanyo	Siemens Ifc(onsi) Fuji	Siemens Fuji Zevco Ifc	Siemens Westinghouse Sulzer	IFC Hitachi Fuji

Tableau I.1 : Les différents types de piles à combustible [21]

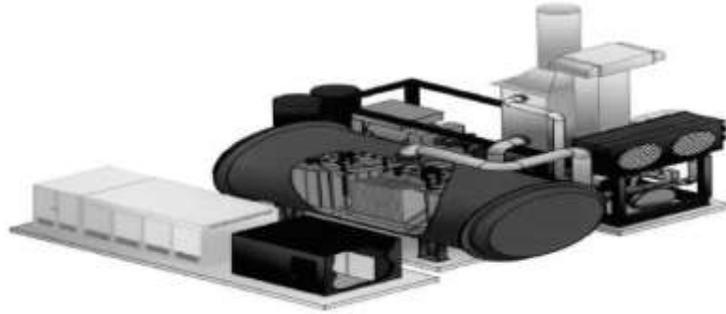


Figure. I.7: Conception d'une pile 300 KW classe MW combiné avec une turbine à gaz réalisée par siemens Westinghouse. la pile de type SOFC est montré au milieu de la figure : la turbine à gaz, le compresseur et l'alternateur sont derrière la pile [24].

I.3.4. La pile à carbonates fondus (MCFC)

Les piles MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell), utilisent principalement comme électrolyte un mélange de (carbonate de lithium et de potasse) ou un mélange de (carbonate de lithium et de sodium). Elles utilisent un électrolyte fluide (liquide) encastré dans une matrice poreuse. Les développements sur les MCFC se font principalement en Europe ainsi qu'aux Etats-Unis et en Asie.

Un exemple de 250KW « Hot Module » développé par MTU Friedrichshafen [25] est schématisé dans la Figure I.8 :

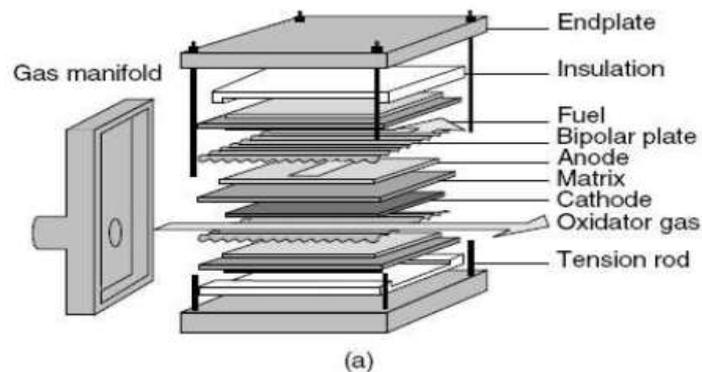


Figure. I.8: Exemple de MCFC – stack du système de cogénération MTU « Hot Module » [21] .

Une fois la pile à haute température une circulation de la cathode à l'anode des ions CO_3^{2-} ce fait grâce à la réaction suivante



La réaction cathodique se présente comme suit :



H₂O est produit à l'anode, la cathode est alimentée en O₂ et du CO₂

Le fonctionnement est illustré par la Figure.I.9.

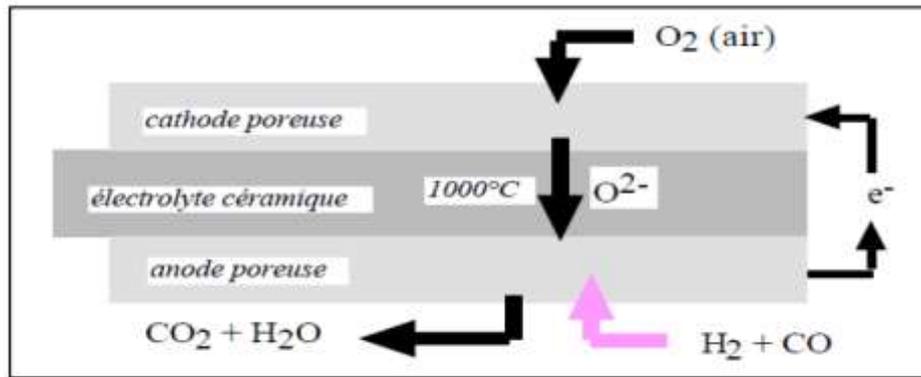


Figure. I.9 : Pile à sel fondu d'après Tannenberger [21].

I.3.5. La pile à acide phosphorique (PAFC)

Les piles PAFC sont les plus développées dans la commercialisation, elles sont principalement utilisées dans des applications stationnaires comme des générateurs d'électricité. Il existe des centrales électriques du type PAFC, installées partout dans le monde dans le but de fournir de l'électricité à de petits villages ou des usines et les hôpitaux. Avec une température de fonctionnement qui oscille entre 150 à 220°C on obtient les réactions suivantes :

- L'anode:



- La cathode :



Les piles PAFC utilisent comme l'électrolyte de l'acide phosphorique (conducteur de protons). Aux tous débuts des développements sur les PAFC de l'acide phosphorique en solution étaient utilisés dans le but de limiter la corrosion de certains constituants, mais grâce aux nombreux progrès réalisés les matériaux utilisés pour la construction des piles, la solution utilisée de nos jours ont une concentration en acide à 100%.

Le principe général est illustré sur la Figure.I.10

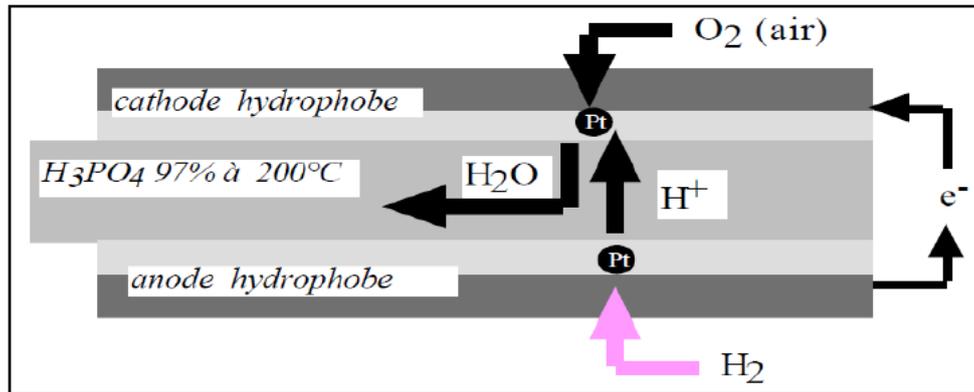


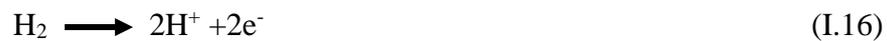
Figure. I. 10 : Pile à acide phosphorique. D'après Tannenberger [21].

I.3.6. Piles à membrane électrolyte polymérique (PEMFC)

Les piles du type PEMFC ont été utilisées dans les années 60 par la NASA (pour des missions spatiales), puis les piles PEMFC ont connu d'énormes progrès dans les années 80 grâce à l'arrivée et l'utilisation de membranes en nouveaux matériaux comme le Nafion (utilisé comme électrolyte). Leur température de fonctionnement est de plus de 80 °C. C'est le type de pile qui suscite le plus d'engouement dans le monde de la recherche de nos jours. Comme indiqué par son nom c'est un polymère conducteur ionique qui est utilisé comme l'électrolyte et le combustible utilisé est l'hydrogène [26-28].

La réaction se produisant dans la pile peut s'écrire :

- L'anode :



- La cathode :



Ces demi-réactions sont catalysées, à l'aide de platines en général, pour augmenter les cinétiques de réactions, relativement lentes aux faibles températures de fonctionnement de la pile. À l'anode, l'hydrogène se dissocie en protons et en électrons. Les protons traversent alors l'électrolyte pour se recombiner à la cathode avec les molécules d'oxygène, et ainsi former de l'eau. Les électrons circulent dans un circuit externe pour boucler le circuit électrique.

Son fonctionnement est résumé dans la Figure.I.11

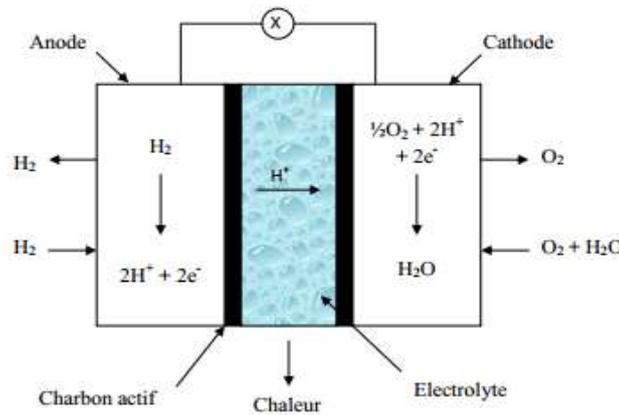


Figure. I.11: Principe de fonctionnement de la PEMFC [27]

I.4. Applications de la pile à combustible

Il y a trois grands domaines dans lesquels on promet un brillant avenir à la pile à combustible : le transport et le stationnaire, le portable [29]

- Les applications de transport dans lesquelles les piles sont utilisées pour l'entraînement ou la fourniture d'électricité pour les appareils de bord dans des systèmes mobiles embarqués (automobile, ferroviaire, aéronautique, spatiale, sous-marine).
- Les applications stationnaires où les piles fournissent de l'énergie électrique et thermique aux réseaux ou aux installations décentralisées.
- Les applications portables qui couvrent un grand champ d'appareils électriques (ordinateurs et téléphones portables, caméscopes, etc.).

I.4.1. Les applications de transport

C'est le domaine qui a engendré l'engouement sur le développement de la pile à combustible dans les années 90. Parmi tout le modèle des piles à combustible étudié celle à membrane polymère protonique PEMFC est sans aucun doute celle qui possède les meilleures capacités d'adaptations aux mondes automobiles. Grâce à : faible température de fonctionnement, simplicité de fabrication, meilleure réactivité et aussi grâce à son bon rendement aux puissances inférieures à la puissance maximale [30, 31]. Parmi lesquels :

- La commercialisation des bus Mercedes-Benz Citaro par le constructeur Mercedes-Benz propulsée à l'hydrogène est prévue en (2015) (Figure I.12) [32, 33].

- La commercialisation des modèles Honda (Honda a pu mettre en évidence que l'utilisation des piles combustibles à grande échelle été possible), avec des modèles tels que sa très innovante Berline FCX Clarity (figure I.13). Honda compte vendre environ 200 unités de ce modèle, au Japon et aux Etats-Unis [34].



Figure. I.12: Bus Citaro (Mercedes-Benz).



Figure. I.13: Honda FCX Clarity

Depuis 1993 plusieurs autres types de bus ont été construits

- Le groupe allemand Daimler Chrysler a présenté en 1997 un bus 'nebus' depuis, il a livré avec sa marque Mercedes-Benz plus de 30 préséries (citaro). En 2003 dans 10 villes européennes différentes, aussi pour les jeux olympiques de 2008 à Pékin trois bus à piles à combustible sont mis en circulation et vont rester fonctionnels sur une ligne fixe [35-38]

I.4.2. Les applications stationnaires

Le domaine des applications stationnaires est diversifié, parmi toutes les applications, l'une des centrales les plus connues et la plus grande à base de pile à combustible (MCFC), et Fuel Cell Energy DFC® 3000. Elle est capable de fournir de l'énergie électrique 24h/7j avec un rendement très élevé avoisinant les 47%, le système très approuvé semble être parfaitement adapté à l'application des hôpitaux, universités et usines de traitement des eaux usées (Figure I.14).

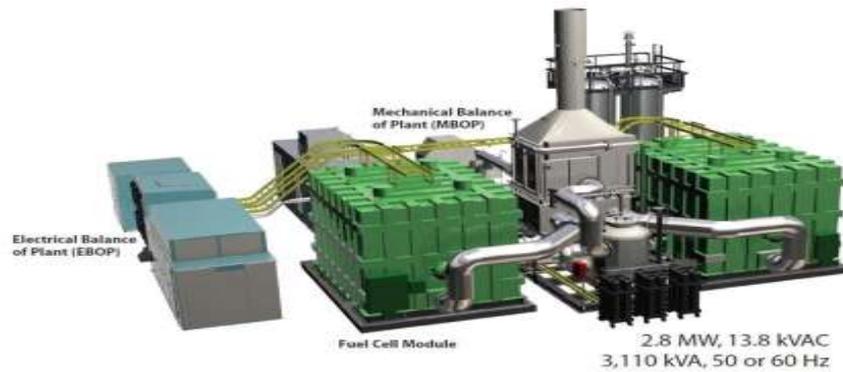


Figure. I.14: Photo du Direct fuel Cell DFC ® 3000, [39].

Sur ce type de domaine l'application est centrée sur deux grands axes d'application :

- La production collective (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 200 KW)
- Production individuelle (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 1-5 KW) : pour le premier domaine, on trouve principalement les activités de :
 - UTC Power (USA) : avec des piles PAFC PureCell™200 de 200 kW dont plus de 280 exemplaires ont été vendus dans le monde à la fin 2007[40].
 - Fuel Cell Energy (USA) : avec des piles MCFC dans la gamme 300 – 3000 kW, dont plus de quarantaine exemplaire ont déjà été vendus [39].

Concernant le second domaine de la production individuelle (habitat), plusieurs projets sont en train de naître :

- Le plus connu est un programme d'expérimentation grandeur nature qui a démarré en 2005 au Japon : plus de 400 fonctionnent actuellement

1.4.3. Les applications portables

Dans le domaine des applications portables les piles à combustible sont en concurrence avec plusieurs types de batteries, l'objectif est de gagner en temps d'autonomie et de recharger au plus vite les réserves d'énergie consommée.

Le choix des piles pour ce domaine est très complexe plusieurs paramètres entrent en jeu :

- La sensibilité aux conditions extérieures.
- Fortes contraintes d'encombrement et de poids.

Les problèmes les plus pertinents concernent essentiellement le téléphone mobile et l'ordinateur portable avec une consommation de l'ordre de 100 MW pour le premier et une consommation de l'ordre 20 W pour le second. Ces appareils souffrent actuellement de leur faible autonomie même avec la plus performante batterie ion-lithium. Le principal avantage de la pile à combustible dans ses applications est que l'autonomie ne dépend que de la taille du réservoir de carburant qui peut être rechargé instantanément [44, 42]. Deux types de piles seulement peuvent être utilisés dans des applications portables. Il s'agit de : PEMFC et des DMFC qui grâce à leur faible température de fonctionnement ($60\text{ }^{\circ}\text{C} \Rightarrow 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ éliminent considérablement les problèmes de gestions thermiques. Cependant leur miniaturisation reste un très grande défi [43].

Dans Les applications les piles à combustible de la série EFOY Pro sont les plus connus. Elles sont commercialisées dans le but de servir dans des applications mobiles et stationnaires hors réseau. Elles sont capables de livrer une énergie toujours à 100 % fiables et d'une disponibilité continue dans le but d'alimenter des installations dans différents domaines : l'ingénierie de circulation, les techniques de sécurité et de surveillance, les capteurs des systèmes de mesures et radio hors réseau, véhicules électriques [44] (Figures. I.15 et I.16)



Figure. I.15: SFC EFOY 2200 Fuel cell family.



Figure. I.16: SFC EFOY Pro Series.

I.5. Caractéristique électrique de la pile à combustible

La Figure. I.17 donne une allure typique de la courbe de polarisation, caractéristique tension courant d'une pile à combustible. On y distingue différentes zones en fonction du point de fonctionnement. Par rapport au point à vide, de nombreuses chutes de tension ou pertes par activation interviennent.

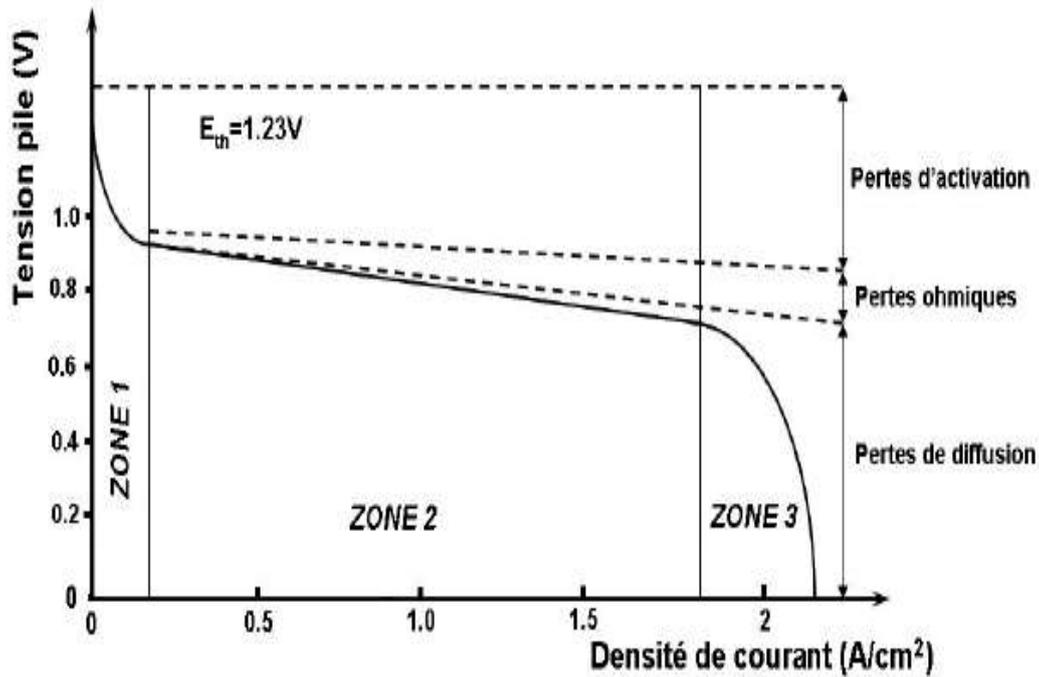


Figure. I.17 : Courbe de polarisation typique [45]

I.5.1. Tension à vide de la pile

La pile à combustible transforme l'énergie chimique contenue dans un gaz en énergie électrique ce qui on fait (un système thermochimique). Le changement d'énergie libre de Gibbs dans une réaction chimique est une mesure du travail net maximum pouvant être obtenue à partir d'une réaction chimique. On peut facilement calculer la puissance du courant électrique juste avec une simple mesure de la tension, malheureusement le calcul de l'énergie chimique du gaz à l'entrée de la pile n'est pas aussi facile à déterminer.

Grâce à la seconde loi de la thermodynamique, on sait que recueillir dans le meilleur des cas que la variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG [46].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.18})$$

L'énergie chimique est directement transformée en chaleur ($T\Delta S$), l'énergie libre de Gibbs (variation ΔG) représente le travail électrique W_{elect} de la pile au cours d'une réaction chimique

$$W_{elect} = -\Delta G \quad (\text{I.19})$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{th} \quad (\text{I.20})$$

Avec :

E_{th} : force électromotrice

n : nombre d'électrons

F : constante de Faraday

La réaction chimique des molécules d'hydrogène donne l'échange de deux électrons ($n=2$), on a :

$$E_{th} = \frac{-\Delta G}{2F} \quad (I.21)$$

Dans les conditions normales de température et de pression (10^5 Pa, 25°C), on admet les valeurs suivantes pour les variations d'énergie libre d'enthalpie et d'entropie pour une molécule de H_2 consommée :

$$\Delta G^\circ = -237 \text{ kJ. (mole H}_2\text{)}^{-1}, \Delta H^\circ = -285 \text{ kJ. (mole H}_2\text{)}^{-1}, \Delta S^\circ = -0,164 \text{ kJ. (mole H}_2\text{)}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

La tension maximale aux bornes de la pile s'exprime donc en fonction de la température

$$(E_a - E_c)_{max} = E_{rev} = -\frac{(\Delta H - T\Delta S)}{nF} \quad (I.22)$$

$$\Delta H = -285.8 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Une partie de l'énergie totale disponible est transformée en chaleur :

$$Q = T\Delta S = -48.6 \text{ kJ. mol}^{-1} \quad (I.23)$$

L'énergie électrique disponible est égale à :

$$\Delta G = \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}\Delta G_{\text{O}_2} \quad (I.24)$$

Ce qui donne comme résultat final une tension réversible maximale de $E = 1,23$ V (référence PCS).

Il est important de noter que comme la variation de l'énergie libre varie en fonction de la température, la tension réversible dépendra aussi de la température comme le sur le tableau I.2.

Forme de l'eau produite	Température [°C]	Δg_f^- [KJ/mole]	Max FEM [V]	Efficacité limite %
Liquide	25	-237.2	1.23	83
Liquide	80	-228.2	1.18	80
Gaz	100	-225.3	1.17	79
Gaz	200	-220.4	1.14	77
Gaz	400	-210.3	1.09	74
Gaz	600	-199.6	1.04	70
Gaz	800	-188.6	0.98	66
Gaz	1000	-177.4	0.92	62

Tableau I.2 : Evolution de la variation d'énergie libre de Gibbs, de la tension réversible et du rendement thermodynamique.

I.5.2. Tension en charge de la pile

La potentielle thermodynamique réversible de la réaction est représentée dans l'équation (I.21) par E_{th} . A cause des pertes dues aux irréversibilités la tension cellulaire U_{cell} reste toujours inférieure au potentiel E_{th} .

$$U_{cell} = E_{th} - \eta_{act-a} - \eta_{act-c} - \eta_{diff} - RI_{cell} \quad (I.25)$$

Avec :

η_{act-a} et η_{act-c} : les pertes dues aux surtensions d'activation à l'anode et à la cathode (zone 1),

η_{diff} : Les pertes dues aux problèmes de diffusion et de noyage de la membrane (zone3)

RI_{cell} : les pertes ohmiques (zone 2).

À la sortie d'une pile la puissance ne dépasse jamais un maximum (Figure. I.18). Cette puissance est obtenue avec de l'oxygène pur comme comburant. On peut apprécier également la valeur maximale tout à fait dans la norme de $0,7 \text{ W.cm}^{-2}$ pour une densité de courant très élevée de $1,8 \text{ A.cm}^{-2}$ qu'il est pratiquement impossible d'atteindre actuellement dans des conditions d'exploitation classiques.

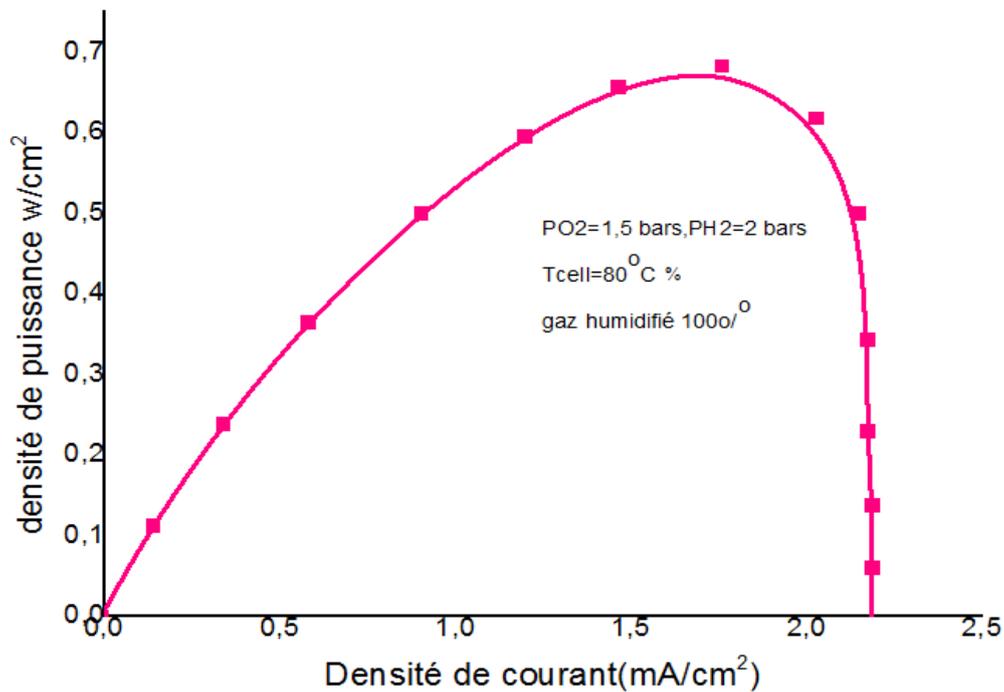


Figure. I.18 : Evolution de la puissance pour une cellule en fonction de la densité de courant [45]

Les chutes de tension appelées également surtensions ou polarisations sont dues à différents phénomènes. La surtension d'activation est liée à l'énergie d'activation des réactions au niveau des électrodes. La plus importante est au niveau de la cathode car la cinétique de réduction de l'oxygène est plus lente. Cette surtension peut être appréciée au moyen de l'équation de Tafel.

La surtension de résistance est relative à la chute ohmique classique dans un circuit. La résistance comprend d'un côté celle de la membrane donc de l'électrolyte mais également celle des plaques bipolaires et des plaques d'extrémité. La surtension de concentration prend en considération deux phénomènes, le transport et la diffusion aux électrodes d'une part et le gradient de concentration aux électrodes d'autre part. Les gaz réactifs sont consommés au fur et à mesure et la diffusion dépend des paramètres liés aux matériaux utilisés mais aussi de paramètres de fonctionnement tel que la pression et la température.

I.5.3. Densité de courant

La réaction électrochimique qui a lieu dans la pile étant une réaction de surface, la densité de courant est donc une grandeur caractéristique d'une pile à combustible. Elle est mesurée en Ampères par centimètre carré. Ramenée à la surface physique de l'électrode. Elle est, cependant, une fonction de nombreux paramètres (type de pile à combustible, débit de combustible, etc. ...)

[47]. Hors équilibre, la densité de courant (j) est liée à la surtension d'activation (η_{act}) par la relation de Butler – Volmer :

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{act}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta_{act}\right) \right] \quad (I.26)$$

Avec (α), le coefficient de transfert de charge qui indique la répartition de la surtension d'activation entre l'anode et la cathode

La partie de l'énergie d'activation indispensable à la réduction à la cathode est donc $(1 - \alpha)$. Sa valeur est toujours comprise entre 0 et 1. Pour une réaction symétrique, $\alpha = 0,5$. Pour des réactions électrochimiques, la valeur de (α) est généralement comprise entre 0,2 et 0,5, [48].

Cette équation, trouvée par Butler et Volmer, représente au niveau macroscopique la cinétique de transfert des électrons en milieu hétérogène. Elle constitue un exemple simplifié des phénomènes d'activation (hypothèse de la concentration en charge à la surface de l'électrode est égale à celle dans l'électrolyte, par exemple). Elle démontre que la densité de courant d'une pile à combustible augmente exponentiellement avec la surtension d'activation (η_{act}) et qu'il est important d'avoir une valeur élevée pour la densité de courant d'échange (j_0), en diminuant la barrière d'activation par l'utilisation d'un catalyseur et en augmentant la température ou la concentration en réactifs.

Pour des valeurs de surtensions importantes, $|\eta_{act}| \gg (RT/F)$, généralement supérieures à 50 ou 100 mV, le terme correspondant à la réaction inverse est négligeable (réaction irréversible) et l'on utilise l'équation simplifiée, établie empiriquement, dite de Tafel qui est une bonne approximation de celle de Butler – Volmer, [48] et [49]. Elle permet de déterminer expérimentalement les valeurs de (j_0) et de (α), l'équation de Tafel demeure ainsi :

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{act}\right) \right] \quad (I.27)$$

Pour des valeurs de surtension inférieures à 10 mV environ, l'équation de Butler – Volmer peut se simplifier en une équation linéaire :

$$j \cong j_0 \left[\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{act}\right) \right] \quad (I.28)$$

I.6. Avantages et inconvénients de la PAC

I.6.1. Avantage de la pile à combustible

- On attribue à La pile à combustible de nombreux avantages énergétiques et aussi environnementaux qui ont la réalité prendrais toute leur valeur avec un avance sur la filière d'hydrogène. Les avantages les plus connus sont [48] :

- Un excellent rendement électrique (même en charge partielle) : cela dépend du type de pile il existe une variation entre 40% et 70% et cela dépend aussi du système global ou auxiliaire pompes, reformeur ou autres qui influe négativement sur ces valeurs.
- Un faible taux de pollution : majoritairement les piles à combustible fonctionnent à l'hydrogène et ne produisent aucun gaz à effet de serre alors que les autres piles fonctionnant au méthanol ou de l'éthanol produisent de faibles quantités de CO₂, de CH₄ et de CO.
- Une construction modulaire : grâce à la constitution des stacks en cellules élémentaires on peut en adaptant le nombre des cellules et la surface obtenir toute la puissance qu'on souhaite.
- Résistance thermique : les piles à combustible possèdent une large plage de températures de fonctionnement. Par exemple, les piles de basse température sont utilisées pour les applications mobiles ou portables qui n'ont pas besoin de la chaleur produite. En revanche, les piles à haute température sont plus adéquates aux applications domestiques où la chaleur dégagée est utilisée pour l'eau chaude et le chauffage. Elles conviennent aussi aux applications industrielles où la chaleur produite est exploitée pour un couplage avec une turbine.
- Longévité mécanique : grâce à l'absence de parties rotatives et l'absence de mouvement résulte une absence totale d'usure mécanique malheureusement la durée de vie d'une pile est réduite par d'autres facteurs.

I.6.2. Inconvénients de la pile à combustible

À cause du développement durable et de la pollution atmosphérique la pile a été présentée comme la solution miracle malheureusement dans les applications réelles son fonctionnement génère beaucoup d'inconvénients [48] :

- Le coût : beaucoup trop élevé pour imaginer une commercialisation à grande échelle due principalement à l'utilisation de matériaux nobles comme le platine et aux coûts de fabrication des membranes et des plaques bipolaires ...
- Volumes et poids : deux contraintes majeures surtout dans le domaine des transports où il faudra résoudre la contrainte de comment intégrer la pile et tous ses auxiliaires sans affecter l'habitabilité tous en réduisant le poids pour ne pas réduire les performances du véhicule
- Danger lié au carburant utilisé : la problématique est double soit le carburant impose l'utilisation d'un reformeur dans le cas d'utilisation du méthane, soit c'est le problème stockage à bord dans le cas d'utilisation de l'hydrogène (risque d'inflammabilité ou d'explosion)

- Approvisionnement en carburant : manque d'infrastructures d'approvisionnement des carburants utilisés par la pile (hydrogène, méthane), la résolution de ce problème nécessite la mise en place de systèmes de production, de transport et de distribution chose qui ne se fera qu'après la commercialisation en masse de la pile.
- La durabilité de la pile : La courte durée de vie des composants du cœur de la pile, principalement la membrane. Entraîne une courte de vie la pile, la durée de vie de la pile PEM pour les applications de transport est limitée à quelques milliers d'heures mois de 5000h avec une diminution progressive du rendement.
- L'humidification de la cellule : le problème le plus délicat, la membrane doit absolument être humidifiée constamment et en même temps l'eau produite au niveau de la cathode doit être évacuée à l'extérieur, ainsi le taux d'humidification impact directement le rendement de la pile ce qui nécessite un contrôle constant sur le taux d'humidification de la membrane.

Conclusion

Ce chapitre s'est intéressé aux piles à combustible et principalement aux piles PEM. Les différents points abordés ont concerné quelques rappels historiques du développement des piles à combustible, leur principe de fonctionnement, l'architecture des systèmes, les principaux fabricants actuels en Europe et en Amérique du Nord. Enfin, leurs principaux avantages et inconvénients

CHAPITRE II

Etude Bibliographique

Introduction

Les phénomènes de transport des espèces chimiques dans la pile à combustible PEM sont difficiles à observer et mesurer par des expériences. La modélisation numérique est une bonne approche alternative dans l'étude de performance des piles à combustible relatives aux processus de transport et aux réactions électrochimiques. Au début des années 1990, la plupart des modèles étaient unidimensionnels, isothermes et se concentraient sur l'électrode, le catalyseur plus tard et la membrane. Vers la fin des années 1990, les modèles sont plus avancés et incluent une multi-dimensionnalité (2-D ou 3-D) et un flux multiphasé. Cependant, un modèle complet qui prend en compte tous les aspects de transport d'espèce et des réactions électrochimiques doit être réalisé. Ce chapitre illustre un bref aperçu des types de modèles de PEMFC et des stratégies de modélisation utilisées par certains des modèles rapportés dans la littérature. Certaines de ces approches de modélisation ont été utilisées dans ce travail.

II.1 Différentes Approches De Modélisation Des Piles à Combustible

La modélisation des piles correspond à une phase très importante des recherches car elle participe à une meilleure compréhension et représentation des phénomènes mis en jeu au sein des PAC. Il existe ainsi, à ce jour, un certain nombre de modèles de piles PEM qui ont chacun leurs propres caractéristiques et utilités.

La construction d'un modèle dépend généralement de l'utilisation à laquelle il est destiné : un modèle peut servir à concevoir, comprendre, prévoir ou commander. Il peut s'appuyer sur l'expression de lois physiques (modèle de connaissance) ou au contraire sur une retranscription comportementale des données collectées expérimentalement (modèle de représentation, dit « boîte noire »). Les modèles développés utilisent en fait fréquemment des approches intermédiaires (pouvant être qualifiées de « boîtes grises »).

Les années 1990 et 2000 ont vu, dans le monde et en France, le développement d'un nombre important de modèles de PAC et systèmes PAC. Les travaux menés ont été liés notamment au besoin et à la volonté de restreindre au mieux la phase du prototypage, très coûteuse dans le domaine des génératrices piles. Cette période a également été accompagnée d'une généralisation de l'outil informatique et d'une amélioration forte des possibilités en matière de moyens affectés à la modélisation. Les modèles proposés varient en fonction de leur niveau de complexité, des échelles de temps et de dimensions sur lesquelles se déroulent les phénomènes étudiés. Les modèles deviennent très, voire même trop compliqués (temps de calcul informatique rédhibitoire) lorsque l'on tente de tenir compte de l'ensemble des phénomènes. C'est pour cette raison que la modélisation

doit encore être faite dans une optique précise, en trouvant juste un équilibre dans le degré de finesse à adopter lors de la description des différents phénomènes et en gardant à l'esprit les limites du modèle.

Des synthèses relatives aux modèles de PAC existants peuvent être trouvées par exemple dans [50-52]. À présent, des modèles de PAC ou de composants de pile sont également disponibles dans le commerce (applications du logiciel Fluent par exemple [FLUENT]). Dans le domaine du génie électrique, de nombreuses approches de modélisation ont également été mises en œuvre ces dernières années [53] [54].

II.1.1. Modélisation du comportement statique et dynamique par des « boîtes noires »

Le but est de décrire le comportement d'une PAC sans avoir recours aux paramètres internes du composant électrochimique. Les paramètres internes (températures locales du cœur de pile par exemple) sont en effet souvent peu évidents à définir et à estimer. Le principal inconvénient de ce type de modèle est bien sûr l'absence de liaison avec les phénomènes physiques mis en jeu.

La caractéristique statique courant – tension d'une PAC (courbe de polarisation) peut ainsi être représentée par un simple tableau de point ou par une fonction mathématique quelconque sans signification physique, du type loi polynomiale. Celle-ci peut représenter très précisément l'allure de la tension pour des conditions physiques données. Par contre, sa plage de validité ne dépasse pas celle des essais qui ont permis l'identification de ses coefficients. Ce type de courbe courant – tension peut par exemple être utile à l'électrotechnicien devant concevoir un convertisseur pour la pile et qui a par conséquent besoin, lors d'une première étape de dimensionnement, de connaître les plages de tension et de courant du stack. L'électrotechnicien doit néanmoins savoir que, pour d'autres conditions de température, de pressions, la courbe de polarisation peut avoir une autre allure. Le modèle obtenu par cette méthode est donc établi pour une configuration d'essai et un mode de fonctionnement bien déterminé.

Dans l'hypothèse d'une représentation d'un phénomène par une fonction mathématique, linéaire ou non linéaire, des méthodes de régression peuvent être mises en œuvre pour estimer en un temps très court les différents paramètres de l'expression retenue. Ce type de démarche peut également être retenu pour représenter des phénomènes dynamiques tels que la réponse de la PAC à des sollicitations en créneaux de courant.

Les réseaux neuromimétiques constituent une alternative à ce type d'approche. Les comportements statiques et dynamiques d'une PAC peuvent être reproduits après des phases d'apprentissage [55]. La commande, le contrôle et le diagnostic sont les principaux domaines d'application de ce type de modèle.

II.1.2. Modélisation semi-physique ou semi-empirique (« boîte grise »)

L'approche par circuits électriques équivalents aide à décrire le comportement électrique, voire énergétique, de la PAC. Les différents éléments du circuit reflètent d'un point de vue macroscopique les phénomènes physico-chimiques locaux. Ils peuvent de plus, dans certains cas, décrire le comportement fréquentiel du composant électrochimique ; ils constituent alors des modèles dynamiques. Ces modèles permettent de conserver un certain lien avec les phénomènes physiques et sont assez facilement paramétrables. Ils sont aussi relativement facilement implantables dans les simulateurs de type circuit utilisé en génie électrique. Ils peuvent dans ce cas être aisément associés à des modèles de convertisseurs électriques en vue d'élaborer des lois de commande, d'étudier l'interaction entre un système PAC et un réseau électrique de distribution ou embarqué [56-58]. La réponse électrique de la pile peut être modélisée par une source de tension mise en série avec une résistance dont la non-linéarité ne dépend que du courant. Soit on considère que c'est un modèle purement statique dont on n'attend aucune réponse temporelle, soit on considère qu'il constitue une représentation fréquentielle valable pour une fréquence ou pour une plage restreinte de fréquences (de l'ordre du KHz) correspondant au comportement purement résistif de la PAC.

La tension aux bornes d'une cellule ou d'un stack peut être calculée au moyen d'une fonction paramétrée par le courant de pile, sa température, les pressions des réactifs, le chargement en eau de la membrane... La forme mathématique de la fonction repose sur des concepts physiques (ainsi, une dépendance logarithmique de la tension en fonction du courant reflète-t-elle un phénomène d'activation). Le domaine de validité de ce type de modèle semi-empirique est plus étendu que celui du modèle de représentation pure évoqué dans le paragraphe précédent. Les résultats de simulation sont toujours qualitativement corrects même si, dans des conditions physiques particulières, ce modèle peut s'avérer être un peu moins précis que le modèle de représentation.

Une expression du type $U = f(I, T, P, \dots)$ permet d'observer les effets de la variation du courant (I), de la température (T), de la pression (P) ... sur la tension de pile (U). Il faut avoir à l'esprit que l'expression mathématique de la tension a été établie en considérant des phénomènes électrochimiques se déroulant dans le cœur de la pile. Ou, souvent, dans de nombreux modèles, les pressions des réactifs par exemple, venant alimenter l'équation de la tension de la pile, ne correspondent pas aux conditions locales de pressions (au niveau de l'AME) mais à celles du canal. Les phénomènes hydrauliques, thermiques ayant lieu entre le canal et le cœur de la pile ne sont alors pas pris en compte. Les paramètres dans l'expression de la courbe de polarisation sont eux-mêmes difficiles à évaluer ; les mesures ne peuvent généralement pas être faites localement, les paramètres doivent être identifiés à partir de mesures de pressions et de températures externes.

Des circuits électriques peuvent être aussi utilisés pour modéliser des phénomènes fluidiques existant dans les PAC et dans les systèmes PAC. Une modélisation dynamique et du type monophasique, basée sur une analogie électricité – fluide, ont ainsi été proposée au L2ES pour les actionneurs et éléments assurant le passage et le conditionnement des gaz [Chn04]. Chaque organe est représenté par un circuit RC (Résistance Capacité) pour modéliser d’une part les pertes de charges des fluides, d’autre part le volume occupé par le mélange de gaz (azote, oxygène, vapeur d’eau du côté cathodique et azote, hydrogène, vapeur d’eau du côté anodique).

II.1.3. Modélisation physique ou mécanistique

Si le but est de comprendre et de prévoir le comportement d'un système, on aura recours à un modèle de connaissance, celui-ci présentant un domaine de validité plus étendu que celui d'un modèle de représentation. Établir un modèle de connaissance, c'est décrire un processus de manière scientifique et quantitative. Les mathématiques permettant cette transcription quantitative des problèmes physiques et offrent de nombreux outils pour résoudre les problèmes, partiellement ou complètement. On ramène ensuite la solution dans son contexte d'origine. Cette description du processus permet d'étudier l'évolution, simuler les variantes, en modifiant certains paramètres.

La modélisation physique d'une PAC est ainsi basée sur la description directe des phénomènes et constituants des cellules. Cette approche nécessite une compréhension fine des phénomènes électriques, thermiques, fluidiques et électrochimiques associés aux éléments des cellules de la PAC et aussi un accès aux paramètres internes du stack (caractéristiques des matériaux, épaisseur des électrodes...). L'inconvénient de ce type de modélisation réside alors dans la complexité de son élaboration et éventuellement aussi dans des temps de calcul pouvant être longs. La description physique devient rapidement très compliquée du fait des effets des nombreux paramètres et phénomènes investigués, souvent fortement couplés, répartis dans l'espace dimensionnel de la PAC et dépendants des variations liées au temps.

Plusieurs voies sont aujourd'hui envisagées pour aboutir à la modélisation des PAC, des systèmes PAC ou de ses composants. Nous pouvons citer ici :

- La modélisation thermique des PAC PEM [60-62],
- La modélisation par élément ou volume finis (« Computational Fluid Dynamics » : CFD)
- La modélisation énergétique (Bond-graphs [63,64] et REM [65]),
- La modélisation électrochimique (modélisation analytique et fréquentielle par circuits électriques équivalents) [66-68],
- La représentation par des équations d'états [69],
- La modélisation d'auxiliaires tels que le compresseur [70],

- Les modèles dynamiques multi-physiques des PAC [71-73],
- Les modèles dynamiques multi-physiques des systèmes PAC [74],

Toutes ces modélisations nécessitent communément des moyens d'essais et des travaux expérimentaux importants.

II.2. Modèles de la PEMFC

Actuellement, la conception/construction des PEMFC impose plusieurs points à discuter sur chaque partie de pile ; la couche de diffusion, la couche active (catalyseur) et la membrane.

II.2.1. Couche de diffusion de gaz (GDL)

Dans une pile à combustible du type PEMFC, les couches de diffusion doivent simultanément amener de manière homogène les gaz des canaux vers la zone active et évacuer les produits de la réaction. Pour cela, ce milieu doit posséder plusieurs propriétés : perméabilité aux réactifs et aux produits ; conduction électronique ; conduction de la chaleur ; résistance mécanique et résistance de contact.... [75]

Les couches de diffusion sont généralement des milieux poreux. La structure poreuse de ce milieu forme un réseau tridimensionnel de pores de tailles différentes. Ces pores sont remplis par un fluide ou un mélange de fluides. Les écoulements, la diffusion et la conduction dans ces milieux sont des phénomènes de transport compliqués, pour lesquels une modélisation rigoureuse est souvent impossible [76]. Il est alors nécessaire de bien définir la géométrie et les problèmes à résoudre. Pour cela, on s'attache dans un premier temps à décrire physiquement les GDL et à identifier les paramètres importants pour l'étude des écoulements. À partir de ces informations, le transfert de matières est modélisé pour des écoulements monophasiques et diphasiques.

➤ Transport monophasique des espèces dans les GDL

Le transport monophasique des espèces dans la couche de diffusion s'effectue soit par convection, soit par diffusion. La loi de Darcy est représentative des écoulements convectifs dans un milieu poreux. En supposant que les effets d'inertie et les effets de la gravité sont négligeables, elle s'écrit sous la forme suivante :

$$u = -\frac{K}{\varepsilon \cdot \mu} \nabla p \quad (\text{II-1})$$

Si la pression totale des gaz est constante dans tout le milieu poreux, il convient dans ce cas de considérer le transport des espèces par diffusion.

$$N_i = D_i \cdot \nabla C_i \quad (\text{II-2})$$

Le coefficient de diffusion de Knudsen été exprimé par la relation :

$$D_i^k = d_{pore} \frac{\xi}{3\varepsilon_{act}} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (\text{II-3})$$

d_{pore} : Diamètre équivalent de pore ; ξ : Tortuosité.

Dans une GDL, le problème du transport monophasique se limite à la diffusion moléculaire. Classiquement, la diffusion moléculaire d'une espèce est décrite par la loi de Fick. Dans le cas d'un mélange à deux espèces (mélange binaire), Krishna et Wesselingh [77] montrent les limites d'utilisation de la loi de Fick et justifient l'existence des lois de Maxwell-Stefan. Plus généralement, les lois de Maxwell-Stefan établies pour un mélange binaire peuvent être étendues à des mélanges multi-espèces.

Lorsque le système n'est pas soumis à des forces électrostatiques ou centrifuges ainsi dans le cas de mélange gazeux à faible pression, les forces de frictions entre les molécules i et j compense le gradient de l'espèce i par les équations de Maxwell-Stefan :

$$\nabla_{T,P} y_i = \sum_{j \neq i} \frac{(y_i \cdot N_j - y_j \cdot N_i)}{c \cdot D_{i,j}} \quad (\text{II-4})$$

Avec : $c = \sum_{i=1}^n c_i$: la concentration molaire totale du mélange ;

$y_i = \frac{c_i}{c}$: fraction molaire du constituant i ;

$D_{i,j}$: coefficient de diffusion binaire de l'espèce i dans l'espèce j ;

Les coefficients de diffusion binaire $D_{i,j}$ peuvent être calculés grâce aux relations établies par Slattery et Bird [78]:

$$D_{i,j} = \frac{a}{p} \left(\frac{T}{\sqrt{T_i^c \cdot T_j^c}} \right)^b (p_i^c \cdot p_j^c)^{\frac{1}{3}} (T_i^c \cdot T_j^c)^{\frac{5}{12}} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-5})$$

➤ Diffusion moléculaire multi espèce dans un milieu poreux

Dans un milieu poreux, les équations de Maxwell-Stefan restent valables et s'écrivent :

$$\nabla_{T,P} y_i = \sum_{j \neq i} \frac{(y_i \cdot N_j - y_j \cdot N_i)}{c \cdot D_{i,j}^{eff}} \quad (\text{II-6})$$

$D_{i,j}^{eff}$: Un coefficient de diffusion binaire effectif, tenant compte de la limitation de la diffusion due à la présence du solide. De nombreux modèles ont été élaborés pour représenter la diffusivité effective des milieux poreux [79,80] en fonction, entre autres, de la tortuosité des milieux poreux, de la saturation en liquide et de la porosité. Si le milieu poreux est homogène, les coefficients de transport macroscopiques peuvent être obtenus à partir des coefficients de transport microscopiques

grâce à un changement d'échelle. Dans ce cas, le coefficient de diffusion binaire effectif est déterminé par :

$$D_{i,j}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{i,j} \quad (\text{II-7})$$

Néanmoins, la quantification de la tortuosité moyenne τ d'une GDL reste difficile. D'autres modèles ne font intervenir que la porosité du milieu. L'approche de Bruggeman a été largement adoptée dans la littérature des piles à combustible [79,81]. Pour un milieu poreux composé de billes, il vient :

$$D_{i,j}^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_{i,j} \quad (\text{II-8})$$

Deux autres corrélations ont été fournies par Mezedur et al [82] pour des milieux granulaires avec une taille de pore variable :

$$D_{i,j}^{eff} = (1 - (1 - \varepsilon)^{0.46}). D_{i,j} \quad \text{pour } \varepsilon < 0.3 \quad (\text{II-9})$$

et par Tomadakis et Sotirchos [83] qui utilisent une théorie de la percolation pour un milieu poreux fibreux ordonné :

$$D_{i,j}^{eff} = \varepsilon \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \right)^\alpha \cdot D_{i,j} \quad (\text{II-10})$$

Pour un milieu possédant une forte anisotropie, telles que les couches de diffusion, Nam et Kaviani [84] suggèrent d'utiliser respectivement les paramètres $\varepsilon_p = 0.11$ et $\alpha = 0.521$ où $\alpha = 0.785$ pour les coefficients de diffusion longitudinale et transversale. Kramer et al. [85] montrent que cette formulation est particulièrement bien adaptée aux GDL de pile à combustible.

➤ Modèles d'écoulement diphasique

Dans la littérature des PEMFC, les écoulements diphasiques de matière sont modélisés soit à l'aide de la théorie des mélanges multiphasiques (modèle M^2 – multi phase mixture Model [86]), soit via la théorie de Darcy généralisée (modèle MFM – Multi phase Flow Model). Le modèle M^2 a été beaucoup utilisé dans des travaux de simulation numérique [87-91]. Dans le cas simple d'une GDL isotherme dans laquelle les transferts sont monodimensionnels, la résolution du problème conduit à une équation différentielle non linéaire du premier ordre [91]. Le modèle MFM est développé ci-dessous et consiste à écrire les équations de la mécanique des fluides pour chacune des phases. Dans le cas d'un écoulement en régime permanent et d'un milieu non déformable, les équations gouvernant le transport des espèces s'écrivent :

➤ Conservation de la masse :

$$\nabla \cdot (\rho_v u_v) = \overline{m}_v \quad (\text{II-11})$$

$$\nabla \cdot (\rho_l u_l) = -\overline{m}_v \quad (\text{II-12})$$

Avec : m_v : le taux de transfert de masse d'une phase vers l'autre.

➤ Conservation du moment :

$$u_1 = -\frac{K.k_{rl}}{\mu_1} \cdot \nabla p_1 \quad (\text{II-13})$$

$$u_g = -\frac{K.k_{rl}}{\mu_g} \cdot \nabla p_g \quad (\text{II-14})$$

Une variante du modèle MFM consiste à supposer la pression de la phase gazeuse constante sur toute la GDL : c'est le modèle UFT (Unsaturated Flow Theory). Les équations (II.13) et (II.14) deviennent alors :

$$u_1 = -\frac{K.k_{rl}}{\mu_1} \cdot \nabla p_1 \quad (\text{II-15})$$

$$u_g = 0 \quad (\text{II-16})$$

➤ Conservation des espèces :

Dans le cas d'écoulements diphasiques, le titre de l'eau dans la phase vapeur est constant, égal au titre de saturation du fait de l'équilibre thermodynamique entre les phases liquides et vapeur. Si la phase gazeuse est composée de deux espèces (vapeur d'eau et hydrogène/oxygène), les titres des espèces sont alors fixés. Par contre, si trois espèces composent la phase gazeuse, alors il est nécessaire de poser le problème de la conservation des espèces. Généralement, ce problème se résoudre soit par les lois de Fick, soit par les équations de Maxwell-Stefan.

La résolution complète du modèle MFM peut être compliquée, mais elle se simplifie en supposant que la pression de la phase gazeuse est constante : cela constitue le modèle UFT (Unsaturated Flow Theory). Le modèle UFT a été utilisé pour modéliser les écoulements diphasiques dans les GDL [92, 81, 93-95].

II.2.2. Membrane

La plupart des modèles de FC qui ont été développés supposent que le système de membrane est un monophasé. On n'assume que le système de membrane à trois composants principaux : la membrane, les protons, et l'eau. Par conséquent, il y a trois propriétés principales de transport. Cette exigence néglige n'importe quels autres types d'ions qui peuvent être dans la membrane et ne considèrent pas le croisement d'hydrogène ou de l'oxygène dans la membrane. L'effet de l'hydrogène ou de l'oxygène n'influe pas de manière significative sur le transport de l'eau ou de proton et, par conséquence, ne peut pas être négligé dans la plupart des modèles de FC sans affecter l'efficacité du modèle.

Le transport des protons et de l'eau est régi par des équations générales, dont la résolution dépend des conditions aux interfaces, et s'exprime en fonction de paramètres mesurés sur lesquels il existe une incertitude. Deux types de modèles macroscopiques font référence dans la littérature [96] : le modèle diffusif de Springer [97] et le modèle hydraulique de Bernardi et Verbrugge [98, 99]. Généralement, ces modèles sont détaillés dans des articles de synthèse traitant plus spécifiquement de la modélisation globale des performances d'une pile à combustible [100-103].

➤ Modèles Diffusifs

Les modèles diffusifs supposent la membrane formée d'une seule phase homogène. De nombreux modèles sont basés sur cette hypothèse, dont les plus répandus ont été établis par Fuller et Newman [104] et par Springer et al. [97]. Le modèle de Fuller et Newman [104] se base sur la théorie des solutions concentrées. Elle a été mise en équation pour les membranes Nafion par Pintauro et Bennion [105]. Ce formalisme a également été repris plus récemment par Janssen [106] et Weber et Newman [96]. Toutefois Meyers [107] remarque qu'il n'est pas possible dans ce cas de caractériser le transport dans une membrane subissant un gradient de pression à ces extrémités.

Le modèle de Springer [97] est basé sur la théorie des solutions diluées. Cette théorie considère uniquement les interactions entre les espèces dissoutes (eau et protons) et le solvant (membrane) [108]. Dans la théorie des solutions diluées, le transport des espèces résulte de phénomènes de migration, de diffusion et de convection et le flux de l'espèce i est donné par :

$$N_i = -z_i \frac{F}{RT} D_i C_i \frac{d\phi_m}{dx} - D_i \frac{dC_i}{dx} + v C_i \quad (\text{II-17})$$

N_i : flux superficiel de l'espèce i ;

z_i : nombre de charge d'espèce i ;

C_i : concentration de l'espèce i ;

D_i : coefficient de diffusion d'espèce i ;

ϕ_m : potentiel électrique dans la membrane ;

v : vitesse de H_2O ;

F : constante de Faraday ;

R : constante des gaz parfaits ;

T : température ;

Pour le mouvement de proton, la loi d'ohm est utilisée :

$$i = -k \nabla \phi \quad (\text{II-18})$$

Où κ est la conductivité ionique de la membrane, ceci peut être facilement intégré pour replacer une résistance en vue de l'utilisation dans une équation de polarisation.

En revanche, le flux de protons induit un mouvement d'eau dans la même direction : le flux électro osmotique. Ce flux résulte d'interactions entre les protons et les molécules d'eau. Dans la littérature, un coefficient électroosmotique ξ est défini comme le nombre de molécules d'eau accompagnant chaque proton lors de son transport [109] :

$$\xi = \frac{n_{H_2O}}{n_{H^+}} \quad (\text{II-19})$$

Le flux électro-osmotique N_w^{osmose} est directement proportionnel au flux de protons dans la membrane et s'exprime par :

$$N_w^{osmose} = \xi \cdot \frac{i}{F} \quad (\text{II-20})$$

L'eau est une espèce électriquement neutre : $Z_w = 0$. Le transport de l'eau se produit aussi par diffusion et le flux diffusif N_w^{Diff} est donné par :

$$N_w^{Diff} = -D_w^m \cdot \nabla c_w \quad (\text{II-21})$$

Où, D_w^m et c_w sont respectivement le coefficient de diffusion de l'eau et la concentration en eau dans la membrane. Le coefficient c_w est reliée à la teneur en eau de la membrane .

Springer et al. [42] supposent finalement que le flux d'eau N_w dans la membrane est la somme des flux électroosmotique et diffusif :

$$N_w = N_w^{osmose} + N_w^{Diff} \quad (\text{II-22})$$

Le modèle de Springer a largement été utilisé dans la littérature traitant des PEMFC. Dans le cas des membranes Nafion, les paramètres de transport k , ξ , et D_w^m s'expriment généralement en fonction de la teneur en eau λ et de la température T . Une étude bibliographique montre qu'il existe une multitude d'expressions pour les coefficients de transport [97, 104].

➤ Modèles Hydraulique

Il y a également beaucoup de modèles dans la littérature qui supposent que le système de membrane est de deux phases. Le modèle hydraulique provient des travaux théoriques de Pintauro et Verbrugge [110]. Ils proposent une description quantitative de l'équilibre d'une membrane baignant dans une solution acide. Appliqué aux membranes PFSA (PerFluoro Sulfonic Acid) placées dans un réservoir d'acide sulfurique, ce modèle a été validé expérimentalement par Verbrugge et Hill [111,112]. Les concentrations des espèces dans les pores sont quantifiées à l'aide de radiotraceurs et sont proches de celles déterminées théoriquement par le modèle. Une fois validé,

Bernardi et Verbrugge [98, 99] ont adapté ce modèle à des solutions diluées dans un milieu poreux et l'ont appliqué aux membranes de pile à combustible pour définir des coefficients de transport macroscopique.

Tel qu'il a été formulé par Bernardi et Verbrugge, le modèle hydraulique suppose la coexistence d'une phase solide (membrane) et d'une phase liquide (eau + protons). La phase solide est supposée inerte. Le déplacement de la solution chargée dans la membrane est le résultat de l'action d'un champ électrique et d'un gradient de pression. La vitesse moyenne de la solution électrolytique est donnée par l'équation de Schlögl [113, 114] :

$$\langle u \rangle = -\frac{K_P^{BV}}{\eta_w} \nabla p_b - \frac{K_\emptyset^{BV}}{\eta_w} C_f \cdot F \cdot \nabla \emptyset \quad (\text{II-23})$$

Où,

K_p et K_\emptyset désignent les perméabilités hydraulique et électrocinétique ;

C_f est la concentration en charges fixes dans la membrane

p est la pression de l'eau liquide dans le pore et η_w la viscosité dynamique de l'eau est supposée uniforme.

Le mouvement des protons est engendré essentiellement par le déplacement du fluide. Le flux de protons peut être modifié par un phénomène de diffusion sous l'action d'un gradient du potentiel électrochimique μ_{H^+} et il est donné alors par l'équation de Nernst-Planck :

$$\langle N_{H^+} \rangle = c_{H^+} u - D_{wH^+}^* F \frac{c_{H^+}}{RT} \nabla \emptyset \quad (\text{II-24})$$

Avec $D_{wH^+}^*$ le coefficient de diffusion effective des protons dans l'eau. Si la concentration c_{H^+} est supposée uniforme dans la membrane, seul un gradient de potentiel électrique induit le déplacement par diffusion des particules chargées : on parle de migration. La densité de courant est donnée par :

$$i = F \cdot N_{H^+} \quad (\text{II-25})$$

La conductivité ionique est définie par le ratio $i/\nabla \emptyset$:

$$k = F^2 \cdot c_{H^+} \cdot \frac{K_\emptyset}{\eta_w} \cdot C_f + D_{wH^+}^+ F^2 \cdot \frac{c_{H^+}}{RT} \quad (\text{II-26})$$

Pour utiliser le modèle hydraulique dans un modèle global de piles à combustible, il est nécessaire de connaître les conditions aux limites. Bernardi et Verbrugge utilisent ce modèle de transport pour une membrane baignant dans de l'eau liquide. Cela implique de considérer une continuité de la pression du liquide aux interfaces. Dans ce cas, les membranes sont vraisemblablement très hydratées.

➤ Modèles Combinés

Il y a un besoin de pouvoir décrire les deux types de comportement, diffusif et hydraulique, d'une façon cohérente, ce qui est conforme également aux données expérimentales. Par exemple, on s'attend à ce qu'une membrane avec un contenu d'eau peut être faible soit commandée par diffusion, et une isotherme de prise doit être utilisée. C'est dû au fait qu'il n'y a pas un chemin continue du liquide à travers le milieu, et que la matrice de la membrane agit l'un sur l'autre d'une manière significative avec de l'eau due à lier et à solvater les sites d'acide sulfonique. Une pression hydraulique dans ce système ne peut être définie. D'autre part, quand la membrane est saturée, le transport se produit toujours. Ce transport doit être dû à un gradient de pression hydraulique parce que les activités sursaturées ne sont pas physiques. Un modèle qui combine les concepts des modèles diffusifs et hydrauliques décrirait le système de membrane doit être plus précis. Les deux types de modèles sont vus comme fonctionnant entièrement aux limites de la concentration en eau. Comme mentionné, les modèles d'hydraulique/diffusive essaient de faire ceci, mais le paradoxe de Schroeder [115, 116] et ses effets sur les propriétés de transport ne sont pas pris en compte.

II.3. Evolution des modèles de la PEMFC

Dans ce qui suit, une revue bibliographique selon ce qui se passe dans les canaux en fonction des différents paramètres (débit, pression, température et degré d'humidité) et une analyse des expériences et des simulations numériques unidimensionnelles (1D), bidimensionnelles (2D) et tridimensionnelles (3D).

II.3.1. Les modèles 1 D

- **Springer, T.A. Zawodzinski et S. Gottesfeld (1991)** [117] fut le premier à proposer l'utilisation du Nafion dans un modèle. Il a ainsi prouvé son intérêt dans une modélisation de la diffusion expérimentale, du coefficient de traînée électroosmotique de l'eau pour un profil équilibré ainsi que pour la conductivité protonique résultante dans la membrane d'une PEMFC en fonctionnement. La distribution de l'eau dans une PEMFC à l'état d'équilibre (à courant constant) a été calculée dans ce modèle en considérant que l'eau traverse cinq régions de section unité. Pour cela, les travaux ont été effectués sur deux canaux d'admission, deux électrodes de diffusion de gaz, et la membrane de Nafion. La cellule a été considérée comme isotherme. L'écoulement de l'eau dans les canaux d'admission a été introduit dans le modèle à la température des humidificateurs externes de gaz. L'inter diffusion des gaz par la couche poreuse a été calculée en utilisant les équations de Stefan-Maxwell avec une correction de Bruggeman pour tenir compte de la porosité des électrodes.

On a considéré que le flux d'eau dans les électrodes est exclusivement sous forme vapeur. Les résultats rapportés lors de cette étude ont montré de faibles flux nets d'eau liés au courant de cellule. Ces flux nets d'eau par protons sont moins significatifs que le coefficient d'électro-osmose. C'est un effet opposé à la rétrodiffusion qui, lors du fonctionnement de la pile, tend à baisser le flux net à travers la cellule bien en dessous du niveau de la résistance protonique.

- **Springer et Gottesfeld (1992)** [118] étudient les phénomènes, dans la couche de catalyseur de la cathode, tout en remplaçant l'air par l'oxygène en tant qu'oxydant. Ce milieu est modélisé avec un simple coefficient de diffusion efficace et une concentration locale. Le modèle explique également le transport ionique à travers le polymère. Les résultats montrent qu'on peut prévoir le changement progressif de la pente des courbes de performance de pile à combustible à haute densité de courant. Cependant, l'accumulation de l'eau liquide est négligée. Le modèle prévoit de bons résultats, mais pour des raisons fausses.
- **Bernardi et Vebrugge (1992)** [99] ils ont étudié l'effet de la gestion de l'eau, l'hydratation et la nature de la membrane, croisement de carburant et d'oxydant sur la performance de la pile. Leurs résultats se concentrent sur le transport des réactifs et de l'eau liquide dans le polymère lui-même aussi bien que le transport des réactifs dans la phase gazeuse. Pour des densités de courant élevées, les réactifs sont consommés complètement dans les premiers 10 micromètres d'épaisseur de couche de catalyseur. Le transport d'eau à travers les couches de catalyseur et la membrane est une fonction de la force de la résistance électro-osmotique et le gradient de pression. Les résultats de modélisation montrent qu'un gradient de pression de 2 atmosphères, peut-être donné pour une densité de courant de moins de 0.6 A/cm^2 à cause de la résistance électroosmotique. En outre, le modèle est également employé pour illustrer l'effet de la porosité de GDL sur la performance de la pile. Des limitations importantes de transport de masse sont prévues pour les porosités moins de 20% de GDL. Le modèle est bien convenable pour simuler la performance de la pile où les limitations de régimes de transport de masse ne sont pas significatives. Il n'est pas bien conforme aux données expérimentales dans le régime où les effets de transport de la masse commencent à dominer la performance de pile.
- **Nguyen et White (1993)** [119] ce modèle est basé sur le canal de gaz en considérant une distribution linéaire de concentration dans celui-ci. L'influence de la teneur en eau liquide sur la conductivité ionique et l'enthalpie due au changement de phase sont pris en

considération, mais la température est considérée constante dans les matériaux et le transfert thermique par conduction dans la phase gazeuse est négligé. La concentration en eau, la température, les pressions et profils partiels de densité de courant le long des canaux de gaz, des pertes de tension dues aux réactions dans la cellule y sont ainsi présentés.

- **Amphlett et al (1996)** [120] est développé un modèle thermique pour une pile de 35 kilowatts du type V. de Ballard en effectuant le bilan de masse et le bilan énergétique. Ce modèle thermique a été couplé à un modèle électrochimique précédemment développé liant la puissance produite par la pile et la température de pile à la quantité et au mode de déplacement de la chaleur produite. Ce modèle électrochimique calcul le rendement de puissance d'une pile PEMFC par la prévision de la tension de cellules comme fonction complexe du courant de fonctionnement. Préalablement, un modèle dynamique global équilibré (modèle électrochimique couplé au modèle thermique) est développé.
- **Broka et Ekdunge (1997)** [121] les auteurs font une comparaison entre le modèle pseudo-homogène et le modèle de catalyseur aggloméré avec un examen microscopique (MEA). Ils supposent que les réactifs sont transportés à travers les pores dans le catalyseur, se dissolvent et diffusent à travers le polymère environnant pour atteindre les emplacements de réaction. Les résultats présentés prouvent que le modèle d'aggloméré peut être employé pour prévoir la performance de la pile à combustible jusqu'au commencement du transfert de masse à la limite du régime. Ce modèle est légèrement limité parce qu'une densité de courant restreinte doit être indiquée plutôt que calculée pendant la simulation.
- **Yi et Nguyen (1998)** [122] est proposé un modèle pour tenir compte du transport convectif de l'eau à travers la membrane par un gradient de pression, de la distribution de la température dans la phase solide le long du canal, et du transfert de la chaleur par convection naturelle. Pour cela des échangeurs de chaleur sont pris en co-courant puis en contre-courant. Les résultats prouvent que la performance de la PEMFC pourrait être améliorée par l'humidification d'anode. La différence de pression positive entre la cathode et l'anode permet d'augmenter le taux de transport de l'eau à travers la membrane. Les résultats prouvent également que le transfert efficace de la chaleur est nécessaire pour empêcher la déshydratation de la membrane.
- **Sui, Chen, Seaba, et Wariishi (1999)** [123] présentent une comparaison entre le modèle pseudo-homogène et une autre basée sur une structure d'aggloméré. Dans la couche de catalyseur pseudo-homogène, ils supposent que le transport de réactif se produit seulement sous la forme dissoute dans le polymère, c'est-à-dire aucun transport de gaz à

travers les pores de la couche de catalyseur. Les auteurs abordent également une analyse de sensibilité sur certains paramètres généralement employés pour ajuster le modèle à des données expérimentales. Les résultats prouvent que le modèle d'aggloméré peut réaliser un accord plus étroit avec des résultats expérimentaux. Cependant, Il y a un inconvénient, c'est que le modèle d'aggloméré exige beaucoup de spécifications de paramètres physiques. Même une petite quantité d'incertitude dans ces paramètres, tels que la porosité de catalyseur ou la taille d'aggloméré, peut conduire à une variation significative des prévisions du modèle.

- **Marr et Li (1999)** [124] présentent un modèle basé sur une structure pseudo homogène, semblable à celui employé par Springer et Gottesfeld [97]. La différence principale est que le coefficient de diffusion du réactif inclut un terme pour expliquer la diffusion de l'eau liquide bien que les auteurs ne résolvent pas explicitement l'équation de transport de l'eau liquide et ils ne négligent pas le transport des réactifs dans la phase gazeuse. Les phénomènes étudiés sont la fraction optimale du vide de la couche de catalyseur, teneur optimale en polymères de la couche de catalyseur et la fraction optimale de poids de platine sur le support de carbone. Leurs résultats indiquent que toutes les réactions électrochimiques se produisent dans quelques micromètres de l'interface de couche de diffusion de gaz. C'est principalement une conséquence de leur hypothèse (pas de diffusion dans la phase gazeuse). Leurs résultats illustrent aussi l'effet de la teneur d'ions et de la teneur de platine dans la couche de catalyseur sur la performance de la pile. La fraction optimale de vide de catalyseur est 60% et indépendante de densité de courant. La fraction optimale de volume d'ions /pores est environ 25% et 40% de platine sur le carbone fournit la meilleure performance. L'approximation du coefficient de diffusion pour l'oxygène dans la couche de catalyseur est basée sur un modèle de résistance en série. L'oxygène se dissout d'abord par l'eau liquide et puis par une couche mince de polymère entourant les sites de réaction. Les hypothèses prises en considération et, le régime stationnaire, la structure de catalyseur aggloméré, les pores de couche de catalyseur sont complètement remplis avec de l'eau liquide, la distribution est uniforme du catalyseur.
- **Baschuk et Li (2000)** [125] développent un modèle mathématique pour le fonctionnement d'une PEMFC simple. Il incorpore tous les processus physiques et électrochimiques fondamentaux se produisant dans la membrane électrolyte, couche de catalyseur de cathode, support d'électrode et canal de gaz. Une des spécificités de ce modèle est qu'il inclut l'effet du degré variable d'humidification de la couche de catalyseur de cathode et la région de

support d'électrode de cathode sur le fonctionnement de cellules. Les prévisions du modèle sont comparées aux résultats expérimentaux existant dans la littérature et un excellent accord a été démontré entre les résultats du modèle et les données mesurées pour les courbes de polarisation de cellules.

- **Eaton (2001)** [126] a proposé un modèle 1D de la membrane d'une PEMFC. La membrane est modélisée en considérant une monophasée et un écoulement multi-espèces. Des équations sont développées pour la conservation des protons et de l'eau, de l'énergie thermique et de la variation du potentiel protonique dans la membrane. Le modèle est résolu en utilisant une approche par différences finies implicites. Les résultats montrent les effets de la densité de courant, du gradient de pression, du flux de l'eau et de la chaleur, de la température, et du potentiel de protons à travers la membrane.
- **Jaouen, Lindbergh, et Sundholm (2002)** [127], dans leur travail, ils supposent les agglomérés sphériques et développent un coefficient efficace de taux de réaction, basé sur la diffusion à travers une structure sphérique, qui est employée pour expliquer la résistance de diffusion. Les résultats montrent les effets de performance liés à la diffusion de l'oxygène à la fois à travers les agglomérés et les pores dans le catalyseur et le GDL, la conduction de protons dans la couche de catalyseur et la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène. Ils trouvent que la pente de Tafel est égale, d'une part, deux fois la valeur initiale quand la limitation de transport est due soit aux protons ou à l'oxygène à travers les agglomérés, et d'autre part, est significative et quadruplée dans les régimes où tous les deux sont présents. Les résultats modélisés indiquent également que le changement de la pente de Tafel disparaît quand des limitations de transport de gaz dans le GDL deviennent significatives. Ce modèle peut être employé pour générer des résultats qualitatifs pour certains facteurs limitant la performance de la cathode, il n'inclut pas le transport d'eau à travers le polymère ou dans la phase liquide à travers les pores de la couche du catalyseur et GDL.
- **Genevey, von Spakovsky, Ellis, Nelson, Olsommer, Topin, and Siegel (2003)** [128] présentent un modèle basé sur une structure de couche de catalyseur d'agglomérés et inclus le transport d'énergie thermique, espèces de gaz, eau liquide et charges. En outre, le modèle est transitoire, isotrope, homogène, et les données de teneur en eau de polymère s'appliquent de 30°C jusqu'à 80°C. Les résultats montrent comment les propriétés structurales de la couche de catalyseur, la porosité et la superficie de réaction qui affectent la performance de la pile. En plus, ils présentent des résultats de modélisation traitant les effets de performance liés à la température de la cathode et l'hydratation avec l'eau liquide.

Le modèle exige des spécifications soigneuses de conditions de frontière sur la membrane et les frontières de GDL qui ne sont pas inclus dans le modèle. En outre, il est nécessaire d'indiquer une densité de courant limite de pile.

- **J.H.Nam et M.Kaviani 2003** [129] utilisent un modèle pour étudier la distribution de la cinétique de la condensation de la vapeur d'eau, la diffusion massique d'espèce, et le mouvement capillaire dans un milieu fibreux hydrophobe. Les effets du diamètre des fibres, de la porosité, de la pression capillaire sur la saturation de l'eau et la performance des cellules ont été examinés. La performance optimale est analysée par l'utilisation de la diffusion moyenne de deux couches.
- **J. Ramousse et al. 2005** [130] présentent un modèle qui tient compte : de la diffusion de gaz dans les électrodes poreuses ; de la diffusion de l'eau et du transport électroosmotique au niveau de la membrane polymère ; du transfert thermique dans l'ensemble électrodes membrane (MEA) et des plaques bipolaires. Ce modèle est construit en combinant des descriptions indépendantes des transferts de chaleur et de masse dans la cellule avec une troisième description des transferts couplés de charge et de masse dans les électrodes. Pour ce modèle basé sur l'équation de Butler-Volmer, la description de couche de diffusion de gaz proposé exige seulement des paramètres intrinsèques. Il permet l'évaluation des surtensions anodiques et cathodiques de telle sorte que les courbes simulées de polarisation montrent un comportement de Tafel. Le comportement de l'électrode et surtout les effets de la géométrie de la microstructure et des variations ioniques de la conductivité de la couche active, en particulier le cas de l'anode sèche a été examiné. D'ailleurs, la modification du modèle de la couche active prend en compte la simulation de l'inondation de l'électrode. Les résultats prouvent également que les gradients thermiques dans le MEA pourraient mener à des contraintes thermiques dans le cas des densités de courant élevées. Une grande différence entre la température de l'air et l'hydrogène d'alimentation augmente ces contraintes thermiques.
- **Zhingang (2006)** [131] a étudié un modèle un régime stationnaire monodimensionnel et qui a consisté à placer une structure microporeuse entre la GDL et la zone active, montre que le flux d'eau liquide à travers la membrane de diffusion croît avec l'angle de contact et la porosité de la structure et ce, lorsque l'épaisseur du diffuseur décroît. Cela augmente la performance d'extraction d'eau liquide de la cellule. Lorsque l'épaisseur totale de la structure microporeuse (inférieure à 3 μm) et celle de la GDL sont constantes, le flux d'eau liquide augmente considérablement.

- **Seung (2007)** [132] a mené la mesure de l'humidification des gaz par utilisation des injecteurs. Les différentes conditions opératoires employées pour évaluer la performance d'humidification des gaz sont entre autres, un injecteur, un appareil de contrôle d'eau et un « Duplex Enthalpy Mixer ». Cela consiste à mesurer la température du point de rosée des gaz humidifiés. Il a constaté que la performance de l'humidification est fortement liée à la température de l'eau injectée ainsi qu'aux débits des gaz au cours du processus. Il est arrivé à la conclusion que l'humidité relative de la cellule peut atteindre 45% lorsque la température opératoire est de 65°C dans une large gamme de débits des gaz. Cette valeur peut être obtenue en utilisant un type d'humidificateur spécialement conçu à cet effet et qui pourrait utiliser la chaleur résiduelle du liquide de refroidissement de la cellule.
- **Sergeï (2009)** [133] a développé un modèle mathématique pour connaître l'effet de la conductivité thermique et du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans la GDL. Différents scénarios sur des types de GDL basés sur la condensation de l'eau dans la structure de la GDL ainsi que la fraction d'eau que la GDL est à mesure d'extraire de la phase vapeur ont été menés. Il a montré que les conditions de condensation de la vapeur et le mode de transport à travers la GDL dépendent fortement de la combinaison du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau et de la conductivité thermique de la GDL.

II.3.2. Les modèles 2D

- **Gurau 1998** [134] a développé un modèle mathématique 2D, non isotherme, d'une cellule complète. Pour prendre en compte les vraies distributions de concentration le long de l'interface entre le diffuseur de gaz et la couche de catalyseur, des équations de transport sont résolues simultanément pour le domaine comprenant le couplage des canaux de gaz, du diffuseur, de la couche de catalyseur et de la membrane. Le modèle schématique pour des milieux poreux est utilisé pour les équations décrivant des phénomènes de transport dans la membrane, couches de catalyseur et diffuseurs de gaz, tandis que les équations de Navier Stokes, de transport d'énergie, de concentration d'espèces et de continuité sont résolues dans les canaux de gaz. Par une résolution des équations de transport utilisant la même méthode numérique (transport dans des milieux poreux), on peut ainsi traiter les domaines de couche de diffuseur catalyseur, de canal-gaz en intégralité, et éviter des conditions aux limites arbitraires à leurs interfaces. La distribution de fraction molaire d'oxygène à la cathode est étudiée pour différentes valeurs de la densité de courant dans la zone diffuseur-canal. Des influences des conditions d'entrée de gaz dans le canal ainsi que de la porosité du diffuseur sont également analysées dans cette étude.

- **Yi et Nguyen (1998)** [135] étudier la gestion thermique et de l'eau. L'équation de transport d'eau à travers la membrane inclut des termes de diffusion, de résistance électro-osmotique et de convection par un gradient de pression appliquée. Les restrictions considérées sont : état stationnaire, écoulement laminaire, incompressible, résistance de transport de gaz est négligée dans le GDL et les couches catalyseur, la résistance et le coefficient de diffusion de l'eau sont déterminés par l'activité de vapeur à l'anode, le catalyseur est considéré comme interfaces. Les résultats présentent la pression partielle de l'eau dans le canal de gaz soumis aux différentes conditions d'entrées. Ils montrent une diminution de la pression partielle de l'eau à l'anode due aux transports d'eau à travers la membrane vers la cathode et que ceci peut être compensé par un gradient de pression appliqué. Les résultats montrant l'effet de la température sur la performance de la pile et explorent diverses options pour refroidir les plaques collectrices pour maintenir une température désirée de la pile. Ils constatent que la manière la plus efficace pour régler la température de la pile se fait par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur à contre-courant.
- **Singh 1999** [136] a développé un modèle théorique pour simuler les phénomènes de transport dans une PEMFC. L'objectif de ce modèle 2D est basé sur les effets bidimensionnels des paramètres négligés dans des études précédentes. Le travail est motivé par la nécessité de comprendre les procédés de transport dans la pile afin d'améliorer la gestion de la chaleur et de l'eau, et pour alléger des limitations de transport de masse. Le modèle tient compte de la diffusion du carburant humidifié (H_2 et H_2O_{vap}) et du gaz oxydant (O_2 , N_2 et H_2O_{vap}) par les électrodes poreuses, du transport convectif et électro-osmotique de l'eau liquide dans les électrodes et la membrane. Le potentiel thermodynamique d'équilibre est calculé en utilisant l'équation de Nernst, et la cinétique de réaction est déterminée en utilisant l'équation de Butler-Volmer. La méthode de volume finis est utilisée pour résoudre le système d'équations. C'est une méthode numérique de résolution des équations de type non linéaires.
- **Wang et Wang (2000)** [137] étudier les effets de performance liés aux transports de l'eau liquide et la distribution du gaz dans la pile. Les restrictions prises sont : régime stationnaire, multiphasique, la performance est indépendante de transport dans la couche de catalyseur. Les auteurs présentent des résultats pour des profils de saturation dans le GDL, les vitesses pour les phases de gaz et de l'eau liquide ont été présentées, pour montrer l'augmentation de la performance de pile. Ils emploient l'équation de Leverett pour rapporter la pression capillaire de l'eau liquide et ils ont conclu que l'utilisation de

cette équation, qui est une relation empirique dérivée d'une analyse de transport de l'eau par le sable, ne peut pas être applicable aux matériaux utilisés dans des électrodes de pile à combustible.

- **UM, Wang et Chen (2001)** [87] développent un modèle pour une PEMFC qui inclut le transport des espèces gazeuses, et protons. Les équations gouvernantes sont résolues sur le domaine entier, même dans les régions où elles ne sont pas physiquement valides. Par exemple, l'équation pour le potentiel ionique est résolue dans les canaux de gaz où le transport d'ions ne se produit pas. L'avantage de cette approche de domaine simple est que ceci n'exige aucune spécification des conditions d'interface entre les domaines étudiés. Les auteurs présentent une comparaison de performance entre les résultats du modèle et les données expérimentales qui ne se prolongent pas au régime limité par le transport de masse. Des résultats supplémentaires montrent la distribution de la densité de courant en bas du canal aussi les courbes de concentration des espèces dans l'anode et la cathode. Le modèle est basé sur l'hypothèse que les pores dans les couches catalysées sont remplis du polymère. Une nouvelle approche est employée pour expliquer la discontinuité de la concentration entre le GDL et la couche catalyseur qui résulte de la dissolution des réactifs gazeux dissous dans le polymère rempli par la couche de catalyseur comme décrit par la loi d'Henry. Le modèle n'inclut pas le transport de l'eau liquide alors il inclut le transport de l'eau à travers la couche de catalyseur et la membrane. Le régime transitoire, l'écoulement laminaire, incompressible, isotherme, perte ohmique négligeable dans les régions électriquement conductrices, le catalyseur est pseudo-homogène, sont les hypothèses prises.
- **Natarajan et Nguyen (2001)** [138] font connaître un modèle de transport de l'eau liquide dans la couche de diffusion de gaz. Le régime est transitoire, bi phasique à plusieurs éléments, le mouvement de l'eau dans la phase liquide est régi par la pression capillaire et tient compte également du transfert de masse entre les phases de vapeur et liquide. La relation entre la pression capillaire et la pression de saturation est basée sur des données expérimentales de pile à combustible par opposition à la relation basée sur l'équation de Leverett, qui était utilisée par Wang et Wang [137]. Les auteurs montrent que la relation empirique de la variation de la pression capillaire avec la saturation est différente de celle obtenue avec l'équation de Leverett. En outre, ils concluent que les résultats montrent que l'accumulation de l'eau liquide est prononcée dans les régions du GDL et la performance augmente quand on diminue l'épaisseur de GDL. Le modèle est limité parce qu'il n'inclut pas les couches catalyseurs dans le domaine d'étude.

- **Costamagna (2001)** [139] a étudié les équations de transport et d'équilibre est à la base d'un modèle de simulation qui permet l'évaluation de la distribution des paramètres physicochimiques dans la structure d'une pile PEMFC. La validation du modèle est présentée et employée pour étudier le comportement du site réactionnel, en se référant plus particulièrement à des conditions critiques de fonctionnement. Les conditions critiques surgissent dans un certain nombre de cas : noyage, séchage et dégradation de la membrane due aux crêtes de température.
- **L.You, H.Liu 2002** [140] développent un modèle, diphasique et plusieurs éléments pour modeler l'écoulement couplé de gaz de diffuseur et le gaz de canal dans la cathode de PEM, ils concluent que le coefficient de transport de l'eau dépend de la densité de courant de fonctionnement, l'activité de l'eau sur côtés de cathode et l'anode, la pression partielle de l'eau sur les deux côtés et les propriétés de membrane. La densité de courant de seuil nécessaire à la forme de l'écoulement diphasique et la distribution de liquide saturante dans le côté cathode dépendent de la température de fonctionnement des cellules, les températures d'humidification de cathode et l'anode et les caractéristiques du diffuseur de gaz poreux. Les densités de courant de seuil dans le diffuseur de gaz de cathode et dans le gaz de canal dans la cathode sont d'environ 0.66 et 0.87 A/cm², quand la température d'humidification d'H₂ est 20°C et la densité de courant diminuent à environ 1.12 A/cm² quand la température d'H₂ est 100°C. Le modèle d'écoulement diphasique est un outil très valable pour la gestion d'eau et de chaleur, aussi bien que pour la conception et le fonctionnement de PEM.
- **Ge et Yi 2003** [141] ont étudié un modèle 2D, employé pour décrire l'effet du mode d'écoulement (Co-courant et contre-courant) comme conditions opératoires. L'effet de l'eau liquide sur le transport d'une couche de diffusion de cathode dans la région diphasique est pris en compte. Le modèle prévoit que les gaz secs de réactifs peuvent être intérieurement bien humidifiés pour maintenir le rendement élevé lorsque la PEMFC fonctionne en mode contre-courant sans humidification externe. Le mode contre-courant ne présente aucun autre avantage tandis que les gaz de réactifs sont par contre hautement humidifiés ou saturés. Comparé au mode co-courant, le mode contre-courant améliore la distribution de la densité du courant avec une humidité sèche ou basse. Les effets de couplage de la diffusion massique et du gradient de température sur la distribution de l'eau dans la membrane sont pris en compte. Des équations de transport en co-courant avec divers états de frontière sont résolues par la méthode des différences finies ou de volume de contrôle. Les prévisions montrent que, dans les conditions de température fixe, la concentration en eau de la cathode, l'effet de la température

de cathode sur l'eau sont significatives. L'augmentation de la température de la cathode peut entraîner une augmentation de la déshydratation de la membrane. Les effets de la température d'anode sur la gestion de l'eau dans la membrane sont également examinés. On constate que la température a un impact considérable sur la teneur en eau de la membrane. En outre, la densité du courant élevée peut causer des irrégularités dans la distribution de la température dans la membrane.

- **Al Kazim (2003)** [142] a étudié l'influence de l'humidité de gaz d'anode sur le rendement de la cellule. Il a employé un modèle mathématique 2D pour étudier les effets de différents paramètres (densité de courant, porosité, fractions massiques des gaz, température d'entrée des gaz, pression...) sur le rendement de la PEMFC avec le champ d'écoulement stratifié. Les résultats théoriques illustrent l'importance d'augmenter la porosité de la couche de gaz diffusion pour obtenir une performance plus élevée des cellules. De même, une augmentation de la fraction molaire, de la pression de fonctionnement ou de la une plus grande performance globale de la cellule.
- **Natarajan et Van Nguyen (2003)** [143] ont étendu un modèle 2D à des distributeurs conventionnels de gaz. Le canal a été discrétisé par des volumes de contrôle mis en série. Un procédé itératif de la solution a été incorporé à chaque volume de contrôle pour déterminer la densité moyenne du courant et la consommation d'oxygène ainsi que la génération correspondante d'eau. Des baisses de concentration dans le canal ont été calculées en tenant compte des débits stœchiométriques et de la solution obtenue à partir des volumes de contrôle précédents. La comparaison des résultats du modèle avec les données expérimentales et le modèle 2D existant, ont prouvé que la compatibilité pour les variations de concentration en oxygène le long du canal et son effet sur la densité de courant est critique pour prévoir exactement le rendement de la cathode. Des variations de la densité de courant le long du canal sont fortement influencées par celles de la concentration en oxygène provoquée par la consommation due à la réaction et de la dilution provoquée par évaporation de l'eau.
- **N.P. Siegel et al (2004)** [144] présentent un modèle qui inclut le transport de l'eau liquide dans les électrodes poreuses et le transport d'espèces gazeuses, protons, énergie, et l'eau dissoute dans le polymère. Le modèle assume que l'eau liquide est transportée par la pression capillaire dans les couches de diffusion du gaz et des couches de catalyseur et par convection dans les canaux des gaz. Le modèle reflète l'influence de nombreux paramètres sur la performance de la pile comprenant la géométrie, la porosité des matériaux des cellules, la surface active, les propriétés du polymère, la composition de la couche catalytique. Les résultats

sont validés par des données expérimentales. Les résultats du modèle montrent que pour simuler le fonctionnement exact d'une cellule, le transport de l'eau liquide doit être considéré comme conséquence d'une perte des performances même à faible densité de courant. En outre, le transport de l'eau à travers la partie de polymère de la couche de catalyseur et la membrane joue un rôle important en ce qui concerne les pertes ohmiques et le transport des réactifs a des restrictions à la cathode. Le modèle prévoit une quantité nette de transport de l'eau à travers la membrane entre 0.16 et 0.34 mole d'eau par mole des protons transportés de l'anode à la cathode. Ceci présente 20 - 40% de la quantité totale d'eau accumulée à la cathode, qui est une combinaison de l'eau produite électro chimiquement et de celle transportée par drague électroosmotique. La partie des pores remplis de l'eau liquide est plus importante dans la couche du catalyseur près de l'entrée de la cellule.

- **Chen (2004)** [145] a entrepris une étude sur les effets des géométries de couche de diffusion et distributeur d'écoulement. En appliquant un modèle 2D de transfert de masse, les effets de friction de la largeur de canal, le nombre de canaux, la porosité de la couche de diffuseur et la surtension de surface de la couche de catalyseur, ainsi que la densité de courant résultante sont étudiés. Le rendement des cellules est évalué par les courbes tension-densité de courant.
- **F. Barreras et al (2005)** [146] Une recherche expérimentale et numérique a été effectuée afin d'étudier la distribution d'écoulement dans une plaque bipolaire du canal parallèle d'une pile à combustible de type PEM commercial. À cet effet, la visualisation de l'écoulement en utilisant la fluorescence et le laser, pour les mesures du champ de vitesses par le cheminement de trace de colorant ont été appliquées. D'autre part, une simulation numérique bidimensionnelle de la distribution d'écoulement basé sur les équations de Navier-Stokes a été également effectuée. Les résultats obtenus à partir des études expérimentales et numériques ont été comparés. Les deux indiquent une distribution non homogène de l'écoulement à travers la plaque bipolaire, ce qui donne probablement une performance limitée de la conversion d'énergie de la pile à combustible. L'excellent accord entre les résultats expérimentaux et les prévisions numériques confirme la validité du code numérique pour étudier des variétés de conceptions dans le besoin de fabriquer réellement les plaques.
- **B.Cheng et al (2006)** [147] présentent un modèle de la gestion de l'eau. Ils ont utilisé l'équation de transport de l'eau à travers la membrane inclus les termes de diffusion, la drague électroosmotique et négligée le gradient de pression entre l'anode et la cathode. Le modèle est employé pour étudier les effets de quelques paramètres structuraux, tels que la taille de la nervure, et les diverses conditions de fonctionnements comprenant le débit du gaz, la

température des cellules, la pression, l'humidification et l'humidité relative à l'entrée. Les résultats montrent que la gestion de l'eau peut être mieux contrôlée par la régulation des conditions de fonctionnement dans l'anode. Le modèle ne peut pas distinguer les modes de flux co-courants et contre-courant.

- **H.C. Liu a et al (2006)** [148] L'étude est faite afin d'examiner le transport de gaz réactif et la performance d'une pile à combustible à membrane échangeuse de proton avec une géométrie conique du canal d'écoulement. Donc, une modélisation numérique bidimensionnelle a été faite sur la réduction de la profondeur du canal le long de la direction de l'écoulement. Le gaz réactif dans le canal conique peut être forcé accéléré dans la couche de diffusion afin d'augmenter la réaction électrochimique et d'augmenter ainsi la performance de la pile. Les effets de la formation de l'eau liquide sur le transport du gaz sont pris en considération dans cette étude. Les auteurs ont conclu que l'application du canal conique d'écoulement dans une plaque bipolaire d'une pile à combustible de type PEM mène à une conséquence favorable dans le transport de carburant, la gestion de l'eau et la performance de la pile. Les effets peuvent être augmentés avec la diminution du rapport de cône de canal. Les effets bénéfiques du canal conique d'écoulement deviennent remarquables aux conditions de basse tension de fonctionnement ou de densité de courant élevée. Il est inévitable qu'une pénalité de la chute de pression accompagne l'utilisation des canaux coniques. Cependant, les résultats actuels révèlent que la perte de pression est tout à fait basse en général et le potentiel dans l'application pratique de cette nouvelle conception des canaux d'écoulement est encourageant.
- **Jenn-Kun Kuo et al (2007)** [149] Présentent un modèle bidimensionnel stationnaire pour étudier les effets de la flottabilité sur les caractéristiques d'écoulement de gaz, la distribution de la température, l'efficacité électrochimique de réaction et la performance d'une pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) avec une conception de canal d'écoulement de gaz onduleux. En général, les résultats de simulation, comparée à la géométrie droite d'un canal conventionnel d'écoulement de gaz, montrent que la géométrie onduleuse augmente le transport par la couche poreuse et améliore la distribution de la température dans le canal. En conséquence, la PEMFC a une efficacité d'utilisation de carburant améliorée et une augmentation du transfert thermique. On constate que l'effet de flottabilité augmente la vitesse des gaz réactifs dans les directions verticales et horizontales. Ceci augmente le taux auquel le gaz de l'oxygène est consommé dans la pile à combustible mais améliore la performance électrique de la PEMFC. Les résultats comparés au canal droit conventionnel d'écoulement de

gaz, montrent que les canaux onduleux d'écoulement de gaz augmentent la tension de sortie et améliorent la densité de puissance maximale d'approximativement 39,5%.

- **H.Wu et al (2007)** [150] étudier effet de l'épaisseur de la membrane sur la performance de la pile. Le flux convectif dans les canaux des gaz est négligé, l'eau liquide est présente dans l'électrolyte et la vapeur dans la GDL ; dans la couche de catalyseur, les deux phases coexistent dans l'équilibre thermodynamique. Dans la GDL, le changement de phase de l'eau est négligé et l'eau existe sous forme de vapeur seulement. Les résultats montrent que la réponse dynamique du temps augmente avec l'épaisseur de la membrane et le Nafion 112 présente la meilleure performance dynamique. Les processus de la membrane hydratation/déshydratation sont analysés par la distribution passagère de la teneur en eau le long des deux directions. Les résultats indiquent que la membrane devient hydraté/déshydraté plus rapidement dans la région sous le canal. L'inclusion des procédés de transfert thermique a une influence significative sur la réponse dynamique de cellules. La réponse des cellules est plus lente si leur tension est augmentée ou si l'humidité relative est diminuée, ce qui provoque dans les deux cas une diminution de la densité du courant. Dans l'autre côté, quand la cellule fonctionne à faible humidité relative, la membrane déshydratée peut réserver plus d'eau que la membrane entièrement humidifiée. Ainsi la réponse dynamique de la cellule devient plus lente. Le temps de réponse peut être doublé si l'humidité relative est réduite par moitié.
- **Wael ALIMI et al (2007)** [151] Présentent un modèle numérique bidimensionnel en régime permanent pour étudier l'influence des différents paramètres internes d'une pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC). Le modèle tient compte simultanément des cinétiques électrochimiques, de la distribution du courant ainsi que des phénomènes de transport. Les restrictions considérées sont : Les mélanges gazeux sont parfaits, les écoulements sont monophasiques, incompressibles et laminaires ; les électrodes, les couches catalytiques et la membrane sont homogènes et isotropes ; la cellule fonctionne à température constante (80°C) en régime permanent. Le modèle est basé sur un unique système d'équations de conservation valable dans les canaux d'alimentation, les couches de diffusion, les couches de catalyseurs ainsi que la membrane. Ce système d'équations est résolu numériquement selon la technique des volumes finis. Ils présentent la courbe de polarisation de la cellule, et montre les distributions du potentiel électrique dans la phase membranaire dans la direction transversale (direction x) qui englobe les couches catalytiques anodique et cathodique et la membrane pour différentes valeurs de la tension de la cellule V_{cellule} (0,4 V, 0,6 V et 0,8V). Les profils montrent

une variation décroissante du potentiel électrique dans les trois couches. On remarque que le potentiel membranaire est une fonction croissante de la tension V_{Cellule} appliquée.

- **Hocine BEN MOUSSA et al (2007)** [152] Présentent un modèle bidimensionnel transitoire de l'écoulement de gaz dans les parties canal et couche de diffusion cathodique d'une pile à combustible (PEMFC). Le modèle k_ϵ pour modéliser le phénomène de turbulence dans le canal est choisi. Les équations, gouvernant le phénomène physique, ont été résolues par la méthode des volumes finis. Les canaux des gaz sont considérés comme un milieu continu, le régime d'écoulement considéré est régi par l'équation de Navier Stokes. Les couches de diffusion et catalyseur sont des milieux poreux ; l'effet de la force exercée par le solide sur le fluide est caractérisé par un nouveau terme additionnel dans l'équation de mouvement. Le phénomène de turbulence est négligé dans les milieux poreux (les vitesses d'écoulement sont faibles). L'objectif de cette étude est de quantifier la concentration d'oxygène à la sortie de la couche de diffusion et de déterminer les conditions de performance de la pile. Les résultats numériques montrent l'effet du régime de l'écoulement et la nature du milieu poreux sur la distribution de gaz dans la couche de diffusion.
- **G.H. Guvelioglu, H.G. Stenger (2008)** [153] développent un modèle isotherme d'une cellule de carburant. Le transport de masse, la quantité de mouvement, et les processus électrochimiques dans l'électrolyte et les couches catalytiques ont été simulés. La méthode des différences finies est utilisée pour résoudre ce modèle à plusieurs composantes de transport couplée avec le flux en milieu poreux, le potentiel électrique, la cinétique électrochimique et le flux de l'eau dans la membrane. L'équilibre complexe de l'eau dans la membrane a été étudié et les conditions de fonctionnement où la membrane devient déshydratée ont été identifiées. Les effets de la largeur du canal et les dimensions de la plaque bipolaire, la porosité, l'humidité relative des gaz d'entrée sur les performances des cellules ont été évaluées. Les auteurs ont constaté que des canaux et des plaques bipolaires sont exigés pour obtenir des densités de courant plus élevées. L'augmentation de la porosité des électrodes aide le transport de masse. L'effet d'humidité relative du gaz de l'anode s'est avéré la condition la plus critique qui affecte la performance de la cellule. En outre, la conception des cellules, les dimensions géométriques des canaux et des plaques bipolaires, l'épaisseur des électrodes et de la membrane, la porosité et la conductivité des électrodes doivent être choisies soigneusement pour les différentes applications.
- **Shiang-Wuu Perng et al (2009)** [154] Présentent un modèle bidimensionnel d'une pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) ; comprenant le transport de masse

et de quantité de mouvement de gaz carburant dans le canal d'écoulement et la GDL de côté cathodique. Le but de cette étude est de mesurer numériquement l'influence de l'installation d'un cylindre rectangulaire transversal long de la couche de diffusion de gaz (GDL) et dans le canal d'écoulement de gaz sur le perfectionnement d'exécution de la pile. Les effets du colmatage à des diverses tailles d'espace et de largeur du cylindre, sur le perfectionnement d'exécution de cellules ont été étudiés avec changement du rapport d'espace de 0.05 à 0.3 (pour le même cylindre) et les rapports de largeur-taille de 0,66 à 1,66 (pour le même rapport de taille et d'espace de cylindre). Pour résoudre ce problème, les auteurs supposent que le flux du fluide est instable, laminaire, et incompressible et l'eau dans l'électrode est sous forme de vapeur seulement. Les résultats prouvent que l'installation transversale d'un cylindre rectangulaire dans le canal d'écoulement du carburant augmente efficacement la performance des cellules d'une PEMFC. En outre, l'influence de la largeur du cylindre sur les performances des cellules est évidente, et le meilleur perfectionnement des cellules se produit au rapport 0,2 d'espace parmi les rapports d'espace de 0,05, 0,1, 0,2, et 0,3.

II.3.3. Les modèles 3D

- **Um et Wang (2000)** [155] ont présenté un modèle numérique de la dynamique de la pile pour élucider les interactions 3D entre le transport de masse et la cinétique électrochimique de la PEMFC. Le modèle comporte un sous-modèle détaillé de MEA dans lequel on explique le transfert d'eau dans la membrane avec les propriétés variables de transport. Les résultats des modèles indiquent que la convection forcée induite par l'écoulement améliore sensiblement le transport de masse de l'oxygène à la cathode et l'extraction d'eau de la couche de catalyseur. À des valeurs de densité de courant plus élevées, les transports de masse sont limités dans une section droite de canal par la convection forcée induite par l'écoulement.
- **Hontanon (2000)** [156] a étudié le perfectionnement du rendement de la PEMFC par optimisation du système de distribution d'écoulement de gaz. Dans cette étude, les simulations 3D numériques d'écoulement du gaz à l'intérieur de l'assemblage, comprenant la face intérieure de la plaque bipolaire et de l'anode, sont obtenues en utilisant un logiciel commercial FLUENT la simulation a prouvé que la perméabilité du diffuseur de gaz est un paramètre principal affectant la consommation du gaz de réactif dans les électrodes. L'utilisation du combustible augmente avec la décroissance de la perméabilité du distributeur d'écoulement. En particulier, la consommation de combustible augmente sensiblement lorsque la perméabilité des matières poreuses passe en-dessous de celle de l'anode. Bien que la perméabilité de la canalisation

diminue lorsqu'on réduit la largeur des canaux, il est difficile d'atteindre des valeurs inférieures à 1mm en pratique.

- **Dutta, Shimpalee, et Van Zee (2001)** [157] présentent un modèle d'un écoulement en serpentin en considérant le régime transitoire, l'écoulement laminaire, incompressible, isotherme, la couche du catalyseur est comme une interface. Le modèle inclut le transport de mouvement, des espèces de gaz et d'eau dans la membrane. Les couches de catalyseur sont modélisées comme interfaces entre le GDL et la membrane auquel les divers termes de sources sont appliqués pour expliquer la production et la consommation des réactifs. Le transport de l'eau liquide est négligé. Les résultats incluent une série de courbes qui montrent la distribution de la vitesse et la densité dans les canaux de gaz et du GDL. En outre, les résultats présentés montrent la variation de la consommation d'hydrogène et de la production de l'eau à travers le MEA. Les résultats de chute de pression le long de l'écoulement serpentin sont moins que celles prévues pour un écoulement laminaire à travers le canal de gaz seul. L'effet de l'eau liquide et le transport dans la couche de catalyseur sont négligés.
- **Genevey (2001)** [158] a présenté un modèle de couche de catalyseur de cathode d'une PEMFC, incorporant certains des dispositifs des modèles pseudo-homogènes actuellement disponibles dans la littérature, en considérant la cinétique de la réaction électrochimique ayant lieu à la surface du platine, le transport des protons à travers les agglomérats de polymère, et le transport de l'oxygène et de l'eau aussi bien dans les pores qu'à travers la membrane de la couche de catalyseur. Des équations de conservation de masse des réactifs et des produits, des courants électriques et ioniques ainsi que de la conservation de l'énergie y sont présentés.
- **Berning, D.M. Lu et N. Djilali (2002)** [159] est développé Un modèle numérique non-isotherme 3D d'une PEMFC. Il prend en compte une cellule complète avec la MEA et les canaux d'écoulement et de distribution de gaz. Excepté le changement de phase, le modèle traduit tous les phénomènes principaux de transport. Il est mis en application dans un code CFD et des simulations sont présentées en détail, en prenant en considération les paramètres physiques ainsi que les concentrations en réactif, sur les densités de courant, les flux de température et d'eau. Les résultats prouvent que des gradients de température significatifs existent dans la cellule, avec des différences de températures de plusieurs Kelvins dans la MEA.
- **Li (2003)** [160] a développé un modèle 3D numérique associant les transferts de chaleur et de masse et la réaction électrochimique dans une PEMFC. Il a simulé une PEMFC miniaturisée avec des canaux d'écoulement complexes. Le calcul numérique est basé sur la méthode des

volumes finis. Les équations régissant l'écoulement et le transfert de masse et de chaleur sont couplés aux réactions électrochimiques et sont résolues simultanément. La chaleur latente de la condensation de la vapeur d'eau dans le canal de cathode a été prise en compte. Les périmètres des plaques bipolaires sont également inclus dans le domaine numérique pour expliquer leur effet sur la conduction de la chaleur. La PEMFC miniaturisée a une MEA serrée par deux plaques bipolaires en laiton gravées à l'eau forte avec un certain nombre de canaux de gaz de section carrée de 250 μm côté.

- **Nguyen (2003)** [161] a présenté un modèle 3D d'une PEMFC avec des canaux de gaz en serpent. Ce modèle complet explique les phénomènes principaux de transport dans une PEMFC : transferts convectif et diffusif de la chaleur et de la masse, cinétique d'électrode et champs de potentiels. Le couplage de la distribution de surtension d'activation donnée par la courbe de polarisation locale et de la concentration des réactifs rendent ce modèle capable de prévoir la distribution exacte de densité du courant locale. Les résultats de simulation donnent des distributions de courant qui sont sensiblement différentes de celles obtenues dans des études considérant une surtension surfacique extérieure constante.
- **S.Um et C.Y.Wang (2004)** [162] présentent un modèle numérique dynamique des cellules (CFCD) pour élucider les interactions tridimensionnelles entre le transport de masse et la cinétique électrochimique dans les piles (PEMFC) avec le champ d'écoulement direct et interdigitale. Le modèle membrane électrode assemblé (MEA) explique le transport de l'eau à travers la membrane. Le domaine d'étude est le canal de gaz, la couche de diffusion de gaz, la couche de catalyseur pour les deux côtés anode et cathode et la membrane. Les résultats du modèle indiquent que la convection forcée induite par le champ d'écoulement améliore sensiblement le transport de masse de l'oxygène et le déplacement de l'eau dans la couche de catalyseur, menant ainsi à un transport de masse plus important et limite la densité de courant par rapport à celle du champ d'écoulement droit.
- **Wang Ying et al (2005)** [163] développent un modèle mathématique couplé en trois dimensions et valident ses résultats par des données expérimentales. Les équations régissant le transfert de chaleur et de masse et la dynamique des fluides sont combinées avec les réactions électrochimiques. La résolution numérique des équations est effectuée en utilisant le code commercial STAR-CD, basé sur les méthodes des différences et des volumes finis. Les caractéristiques électrochimiques de transport de l'eau sont également présentes pour étudier l'effet de la configuration des canaux sur la performance globale du système.

- **Wei-Mon Yan et al (2006)** [164] hauteur présentent un modèle tridimensionnel du canal droit d'écoulement conique dans la taille ou la largeur pour améliorer l'efficacité de l'utilisation de carburant pour des cellules de carburant de PEM. Des canaux de carburant de divers rapports de taille et de largeur cône sont numériquement analysés pour comprendre leurs effets sur des caractéristiques de transport de carburant et la performance de la cellule. Pour la simplicité, les hypothèses suivantes sont faites : écoulement laminaire et stationnaire ; gaz parfait et incompressible et le est système isotherme. Les résultats obtenus ont démontré que, avec les conceptions de canal coniques, la contraction du secteur d'écoulement le long du canal d'écoulement mène à l'augmentation de la vitesse de carburant et augmente ainsi le transport de carburant par des couches poreuses, les résultats indiquent également que la performance des cellules peut être améliorée par rapport décroissant de la taille du cône ou rapport croissant de la largeur du cône. Si la perte de puissance due à la chute de pression n'est pas considérée, la performance de la cellule de carburant avec les canaux coniques d'écoulement est uniformément améliorée avec des rapports de taille de cône faible et le rapport de largeur de cône grand. La perte de pression étant considéré, cependant, la meilleure performance peut être obtenue au rapport de taille de cône (A_z) de 0,5 et au rapport de largeur de cône (A_z) de 1,8 parmi les rapports de cône étudiés dans ce travail.
- **S. Shimpalee et al (2006)** [165] présentent un modèle en trois dimensions qui décrit les processus de transport, de distribution et de consommation des réactifs, ainsi que le transport d'eau à travers la membrane. Le modèle apporte une modification de distribution des flux des réactifs, qui est d'une manière plus uniforme et d'une façon qui permet de réduire les contraintes de diffusion. Les résultats montrent comment la température, la teneur en eau et la distribution de la densité de courant sont de plus en plus uniformes pour un domaine des canaux serpentin plus large et avec un plus grand nombre de chemins.
- **Dewan Hasan Ahmed et al (2006)** [166] Le CFD a été utilisé pour étudier la performance des piles à combustible de type PEM avec différentes géométries du canal aux densités de courant de fonctionnement élevées mais aux mêmes conditions de frontière. Un modèle tridimensionnel non-isotherme a été employé pour un canal de géométrie droite simple. D'abord, trois canaux de sections transversales différentes (rectangulaire, trapézoïdal et parallélogramme) ont été choisies avec la même taille du canal. Ils ont examiné la performance de la pile pour chaque type des canaux. Les simulations des trois sections transversales des différents canaux employant les mêmes conditions de frontière ont prouvé que parmi les paramètres géométriques des piles, la largeur de l'épaule est une des plus influentes en matière d'impact sur la

performance des piles. Les simulations employant différents rapports de largeur de l'épaule du canal ont prouvé qu'aux densités du courant de fonctionnement élevées, les pertes ohmiques augmentent de manière significative avec la largeur décroissante d'épaule. En revanche, une plus petite largeur de l'épaule facilite la répartition des réactifs et aide à réduire les pertes de concentration. Les simulations ont révélé l'existence d'un rapport optimum de largeur d'canal-épaule qui donne la tension la plus élevée de cellules dans des conditions de fonctionnement élevées de densité du courant. Cependant, dans de telles conditions de la performance de la pile diminue nettement avec la largeur décroissante de l'épaule, même lorsque les débits des réactifs et les vitesses d'admission sont augmentés.

- **Yuh Ming Fernga et al (2007)** [167] Présentent un modèle tridimensionnel et utilisent le CFD afin d'étudier les effets de différentes conceptions du canal d'écoulement sur la performance de la PEMFC. Les conceptions du canal d'écoulement utilisées dans cette étude incluent les canaux d'écoulement parallèles et serpentins, le simple-chemin et les canaux d'écoulement par trajets multiples, les canaux de profondeur uniforme et de profondeur par étapes d'écoulement. Les hypothèses considérées sont : écoulement laminaire, la PEMFC est à l'état d'équilibre et isotherme, tous les gaz réactifs peuvent être considérés comme gaz idéaux et l'effet de gravité sont négligés. Les résultats montrent que la performance de la PEMFC avec le canal d'écoulement serpentin est supérieure à celle de la PEMFC avec le canal à flux parallèle. La performance de la PEMFC avec des canaux d'écoulement à profondeurs par étapes est supérieure à celui de la profondeur uniforme, ce qui est confirmé par les données expérimentales.
- **S. Shimpalee et al (2007)** [85] ce travail étudié numériquement comment les canaux d'écoulement de géométrie serpentine avec de différentes sections canal/nervure affectent les distributions d'espèce et la performance pour des moteurs à véhicules et des moteurs stationnaires. De plus, l'influence du sens d'écoulement sur la performance et la distribution d'espèces ont été également rapportées. Pour cela un modèle tridimensionnel stationnaire a été établi. Ce modèle utilise le solveur CFD, pour le calcul dans un état d'équilibre, multi espèce, multi phase et non isothermes. Trois configurations de champ d'écoulement et leurs effets sur la performance de cellules de carburant de PEM ont été choisis pour cette étude. Les courbes de performance et leurs paramètres relatifs comprenant la distribution locale de densité du courant pour ces configurations de champ d'écoulement ont été analysés. Après cette étude, les auteurs attestent que : la performance est légèrement plus haute pour le canal plus étroit avec un espacement de nervure plus large pour la condition stationnaire. L'uniformité globale des

distributions est semblable pour toute la largeur de canal/nervure. Un canal plus large avec une nervure plus étroite montre des distributions locales non uniformes entre le canal et la nervure. La chute de pression augmente quand le secteur du canal est réduit. Pour la condition des moteurs à véhicules, la performance est meilleure pour le canal plus large avec un espacement plus étroit de nervure. Le sens d'écoulement est très sensible à la performance et à l'uniformité. Pour l'état stationnaire, l'écoulement de contre-courant montre que la performance est beaucoup inférieure et l'uniformité plus élevée que l'écoulement Co-courant. Pour l'état des moteurs à véhicules, l'écoulement de contre-courant montre une faible performance et uniformité que l'écoulement Co-courant.

- **P. T. Nguyen et al (2007)** [88] présentent un modèle numérique tridimensionnel de pile à combustible du type PEM avec des canaux d'écoulement serpentinaux. Ce modèle complet explique tous les phénomènes importants de transport dans la pile à combustible, telle que le transfert thermique, transfert de masse, cinétique d'électrode, et les champs potentiels de gaz dans la membrane et pose l'accouplement entre la densité de courant locale et la concentration d'oxygène. La suppression d'activation est entièrement mise en application en employant un nouvel algorithme pour obtenir les pertes potentielles à travers la pile. Pour les paramètres de couche de catalyseur indiqués dans cette étude, on constate que l'oxygène est consommé la plupart du temps à l'interface de GDL- catalyseur.
- **Xiao-Dong Wang et al (2008)** [168] un modèle a été employé pour analyser l'effet des paramètres de conception des plaques bipolaires sur le fonctionnement d'une cellule PEMFC. L'effet de la formation de l'eau liquide dans les pores des couches poreuses a été également pris en considération dans le modèle, tandis que l'écoulement diphasique complexe était négligé. L'étude montre que pour un canal d'écoulement sous forme de serpent simple, la performance de la cellule s'améliore en augmentant le nombre de coudes, aussi la performance d'une cellule à serpent simple est mieux que celle à doubles ou à triples serpentinaux.
- **Wei-Mon Yan et al (2008)** [169] un champ d'écoulement serpentinaux a été conçu avec des canaux de sortie ayant modifié des tailles ou des longueurs pour améliorer l'utilisation de réactif et l'enlèvement de l'eau liquide dans une pile à combustible à membrane échangeuse de proton. Un modèle numérique tridimensionnel a été employé pour examiner les effets des réductions du secteur d'écoulement du canal de sortie sur la performance des cellules et les phénomènes locaux de transport. Le modèle suppose que le système est stationnaire ; les réactifs d'admission sont des gaz idéaux ; le système est isotherme ; l'écoulement est laminaire et incompressible ; les propriétés thermo-physiques des réactifs et des produits sont constantes. Les couches

poreuses telles que la couche de diffusion, de catalyseur et la membrane sont isotropes. Les prévisions prouvent que les réductions des secteurs d'écoulement du canal de sortie augmentent les vitesses des réactifs dans ces régions, ce qui augmente le transport des réactifs, l'utilisation des réactifs et l'enlèvement de l'eau liquide ; donc, la performance de la pile est améliorée et rivalise avec le champ d'écoulement serpentin conventionnel. Les prévisions prouvent également que la performance de la pile est améliorée par des incréments dans la longueur du secteur d'écoulement réduit, sans compter les grandes décroissances dans le secteur d'écoulement de sortie. Si les pertes de puissance dues aux chutes de pression ne sont pas considérées, la performance de la pile avec les secteurs d'écoulement contractés du canal de sortie continue à s'améliorer pendant que les secteurs d'écoulement de sortie sont réduits et les longueurs des secteurs d'écoulement réduits sont augmentées. Quand les pertes de pression sont également prises en considération, la performance optimale est obtenue à un rapport de contraction de taille de 0,4 et à un rapport de contraction de longueur de 0,4 dans la conception actuelle.

- **Rajesh Boddu et al (2008)** [170] un modèle numérique tridimensionnel décrit des phénomènes de transport de chaleur et de masse et les écoulements des réactifs dans les canaux. L'influence des écoulements des réactifs sur la diffusion du gaz d'une pile à combustible du type PEM est étudiée. En particulier, pour les pertes causées par le transport des masses, la conception des plaques bipolaires doit être d'épaisseurs réduites et de faible masse et volume, les faces de contact devraient assurer une faible résistance de contact et un haut degré d'uniformité thermique et électrique tout en réduisant les chutes de pression. Dans cette étude, les auteurs supposent que l'écoulement est régulier, incompressible et turbulent. Les équations de Navier Stokes avec viscosité constante sont employées et résolues par le CFD pour analyser l'écoulement du gaz dans les canaux pour les modèles de plaque bipolaires. Les résultats d'une modélisation dynamique des plaques bipolaires avec différentes géométries des canaux serpents, montrent que l'augmentation des nombres des canaux parallèles permet d'augmenter la surface efficace de contact avec une diminution de la pression.
- **Mohammad Hadi Akbari et al (2008)** [171] présentent un modèle tridimensionnel d'une cellule de carburant à membrane échangeuse de proton. La conservation de la masse, de la quantité de mouvement, des espèces, d'énergie et de charge sont développées. Pour étudier ces phénomènes, les auteurs ont supposés que l'écoulement du gaz est laminaire, instationnaire, non isotherme et incompressible, mais pas de densité constante et les champs d'écoulement des côtés anodique et cathodique sont modélisés comme des canaux droits. Dans ce modèle, l'effet de la

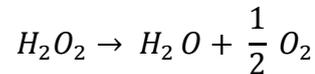
résistance de contact est également inclus. La solution numérique, par le CFD, est basée sur la méthode du volume fini. Dans ce travail, les effets des dimensions du canal d'écoulement sur la performance de cellules sont étudiés. Les résultats de simulation indiquent que l'augmentation de la largeur du canal améliore la densité du courant limiteuse. Cependant, ils ont observé qu'une taille optimale d'épaulement des canaux d'écoulement existe pour ce que la performance de cellules est meilleure. Des courbes de polarisation sont obtenues pour différentes conditions de fonctionnement qui, en général, rivalisent favorablement avec les données expérimentales correspondantes. Un tel modèle de CFD peut être employé comme outil dans le développement et l'optimisation des cellules de carburant de PEM.

- **Maher A.R. Sadiq Al-Baghdadi (2009)** [172] développent un modèle présentatif qui permet de simuler les processus de transport pour le développement et l'optimisation des systèmes PEMFC. Ce modèle décrit les phénomènes de transport, la cinétique électrochimique des électrodes, le mécanisme de changement de phase et l'interaction des nombreux phénomènes de transport qui ne peut pas être étudié expérimentalement. A travers ce modèle les profils des espèces, la distribution de la température, de la tension et de la densité du courant locale sont présentés et analysés pour un régime stationnaire.

II.3.4. Modélisation du catalyseur

- **Gottesfeld et al (1987)** [173] a étudié l'effet des niveaux bas d'oxyde de carbone sur le fonctionnement de PEMFC. Pour la première fois, il a décrit les effets des niveaux de CO dans une alimentation H₂ (anode) variant entre 5 et 100 ppm ; la PEMFC dispose de diffuseurs de gaz anodiques avec un catalyseur en platine avec une densité de l'ordre de 0,45 mg.cm⁻². On constate que de faibles niveaux d'oxyde de carbone peuvent produire des pertes graves de rendement dans la PEMFC. On justifie cela par l'affinité très élevée de la molécule de CO avec le platine à une température relativement basse de fonctionnement.
- **Uribe et ses collègues (1992)** [174] ont appliqué un film de Nafion à des microélectrodes de platine afin d'étudier le taux de l'ORR en fonction des états de la température et de l'humidification, afin d'essayer d'imiter aussi étroitement que possible la composition et la structure de la cathode.
- **Mukerjee et Srinivasan (1993)** [175] ont démontré l'augmentation d'activités d'ORR avec certains alliages de platine utilisés au niveau de la cathode.
- **Schmidt (1995)** [176] a montré une autre manière d'augmenter la tolérance de CO est d'employer un catalyseur d'anode en alliage de platine. Une telle amélioration de la tolérance a

été montrée en particulier aux densités de courant faibles de cellules, considérant qu'elle est plus significative d'autant qu'on observait toujours des pertes à des densités de courant plus élevées. Il a proposé d'ajouter du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dans l'humidificateur pour réduire l'influence du CO sur le catalyseur. Dans les conditions de fonctionnement des cellules de la pile, l'oxygène peut être produit selon la condition suivante :



- **Johnson (2001)** [177] a effectué une modélisation d'une PEMFC avec une approche thermodynamique. Pour valider le modèle, un banc d'essai a été construit. Il permet également d'évaluer la performance de la pile. Des efficacités de l'ordre de 48 % et de 55 % ont été obtenues.
- **Daud (2004)** [178] s'est impliqué dans la méthode d'analyse par spectroscopie par rayons X d'électrodes de MEA fabriquées, commercialisées et disponibles. Un modèle mathématique simple utilisant les résultats obtenus expérimentalement, a été développé pour déterminer les meilleures conditions de fonctionnement. On a remarqué qu'une bonne adhérence du catalyseur sur la membrane a été obtenue par pressage à chaud lors de la fabrication.
- **Farhat (2004)** [179] a développé un modèle pour étudier l'effet de la dimension particulière de catalyseur, du chargement, de l'utilisation et de la distribution des composants dans la couche de catalyseur. Le modèle prévoit une grande augmentation de l'échange de courant et du potentiel de cellules avec une réduction correspondante de polarisation d'activation lorsque la dimension particulière de catalyseur diminue à quelques nanomètres.

II.3.5. Modélisation du transport dans la membrane (Absorption de l'eau)

- **Huba (1979)** [180] a rendu compte de la sorption d'eau à la température ambiante des membranes de Nafion 120, prouvant que 16,5 molécules d'eau par groupe de sulfonates sont absorbées par la membrane sous forme protonique.
- **Eismann (1986)** [181] a étudié la sorption d'eau par les membranes immergées. Elle dépend fortement de la masse molaire équivalente (M_i). Lorsque la masse molaire équivalente est plus basse ($M_i = 597 \text{ kg.mol}^{-1}$), la membrane est sans aucun doute au bord de la dissolution ; l'absorption de l'eau est à un niveau de presque 50% de la masse sèche de polymère. Pour une masse molaire équivalente M_i comprise entre 850 et 950 kg.mol^{-1} , l'absorption d'eau est plus modeste, approximativement de 25% à 40% de la masse sèche.

- **Rieke et Vanderborgh (1987)** [182] se sont focalisés sur la dépendance de la température de sorption d'eau en fonction de la vapeur d'eau saturée. Ils ont surveillé le transfert d'eau par une méthode de spectroscopie infrarouge et ont prouvé que la teneur en eau dans une membrane en contact avec la vapeur d'eau saturée diminue avec l'augmentation de la température au-dessus de 70 °C approximativement. Quand la prise d'eau est exprimée en termes de rapport du nombre de molécules d'eau au nombre de groupes de sulfonâtes, les courbes de prise semblent pratiquement identiques pour les différentes membranes de PFSA¹⁵. Le coefficient élevé d'activité d'eau dans la membrane reflète la nature hydrophobe de l'ionomère.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons parlé des différents modèles de la pile PEMFC et leurs approches, tel que le modèle microscopique et physique, modèles diffusives, le modèle hydraulique, et le modèle de combinaison. En plus d'une revue bibliographique sur les travaux qui existent dans la littérature, selon ce qui se passe dans les canaux en fonction des différents paramètres (débit, pression, température et degré d'humidité) et une analyse des expériences et des simulations numériques unidimensionnelles (1D), bidimensionnelles (2D) et tridimensionnelles (3D).

Chapitre III

*La pile à membrane
échangeuse de proton*

PEMFC

Introduction

Les piles à combustible sont des moyens de production électrique sans émission de gaz à effet de serre pour cette raison elles suscitent actuellement un grand intérêt. Les piles à membrane échangeuse de protons (ou PEMFC pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell) sont le type de piles le plus couramment utilisé. La pile à combustible a besoin de l'hydrogène et l'oxygène dans la réaction d'oxydoréduction pour donner de l'eau, de l'électricité et de la chaleur, selon les lois de la thermodynamique, cette réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique). Nous en proposons une étude générale sur la pile à combustible du type PEM, les principes de fonctionnement, les phénomènes physico-chimiques et les caractéristiques de la PEMFC.

III.1 Généralités sur la PEMFC

Dans les années 1960, les PEMFCs ont été fabriquées par Willard Thomas Grubb et Lee Niedrach de General Electric. Des membranes en polystyrène sulfoné étaient initialement utilisées comme électrolyte, mais en 1966, elles ont été remplacées par la membrane perfluorée sulfonée, Nafion®, fabriquée par la société Dupont de Nemours, supérieure en performances et durabilité [183]. Les piles du types PEM semblent susciter de notre jour suscitent énormément de travaux de recherche et les avancés sont énormes et rapides. Cet engouement est dû à la volonté des fabricants pour piles de mettre rapidement sur le marché des produits économiquement viables et fiables. Cette technique semble être la plus proche de la commercialisation dans le transport. Malgré les succès dans les programmes spatiaux Gemini de la NASA, les applications des piles à combustible PEMFC étaient limitées en raison de leur coût élevé. Malgré une forte réduction des coûts de fabrication, les PEMFC restent toujours très onéreuses, notamment à cause de l'utilisation du platine, nécessaire à l'augmentation des cinétiques des réactions électrochimiques, et du coût des membranes échangeuses d'ions [183]. C'est la pile qui possède le plus d'attractivité en comparaison aux d'autres [184] et ses principaux avantages sont :

- Une densité de puissance très élevée ;
- Démarrage rapide a basses températures ;
- Diminution des pertes dans le rendement de la transformation d'énergie chimique en énergie électrique ;
- Rigidité et solidité du polymère (réduction des couts de fabrication du transport et augmentation de la fiabilité) ;

- Légèreté et compactage : augmente la densité de puissance volumique ;
- Modularité et aisance d'installation.

III.2 Principe de fonctionnement de la pile PEMFC

Les piles PEMFC ont une faible température de fonctionnement et une densité de puissance élevée car ils utilisent une membrane d'électrolyte polymère à l'état solide fabriquée à partir de perfluoré sulfonique (PFSA), généralement c'est le Nafion [185]. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (voir la figure III. 1) en bleu foncé est intercalée entre des couches de catalyseur appliquées sur des couches de diffusion de gaz (GDLs). Enfin, l'ensemble de l'électrode à membrane (MEA) est enfermé dans deux plaques bipolaires qui permettent au gaz de s'écouler vers l'ensemble de l'électrode à membrane et de recueillir le courant produit par les réactions montrées dans les équations suivantes. Deux réactions électrochimiques s'enchaînent sur la surface des électrodes (sur le triple contact). L'oxydation de l'hydrogène de façon catalytique à l'anode génère des protons et des électrons selon la réaction suivante [186] :



Les protons générés sont transportés de l'anode à la cathode via une membrane, alors que les électrons sont transportés via un circuit électrique extérieur, ces deux contribuent à la réduction de l'oxygène pour donner de l'eau selon la réaction suivante :



La réaction globale obtenue par une oxydoréduction électrochimique, produit de l'électricité en provoquant une réaction de l'hydrogène avec de l'oxygène, eau, électricité et chaleur son produit avec la réaction chimique suivante [186] :



Le schéma suivant explique le fonctionnement d'une pile PEM

Circuit électrique

(40 % - 60 % efficacité)

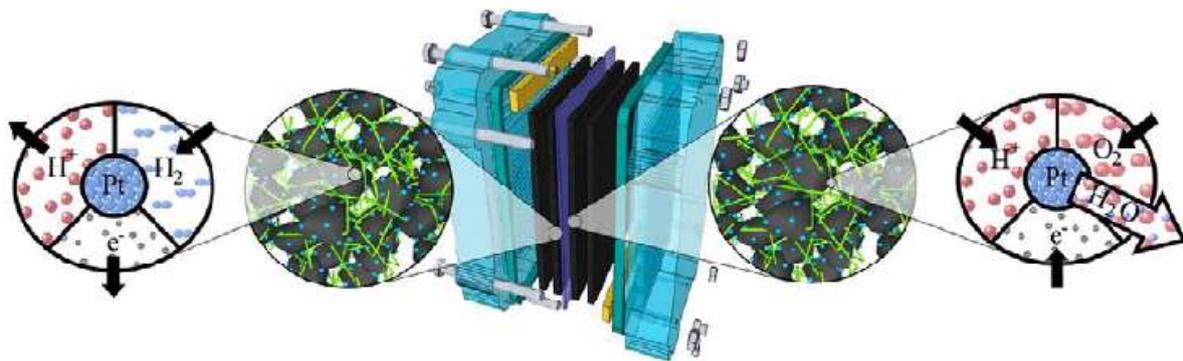
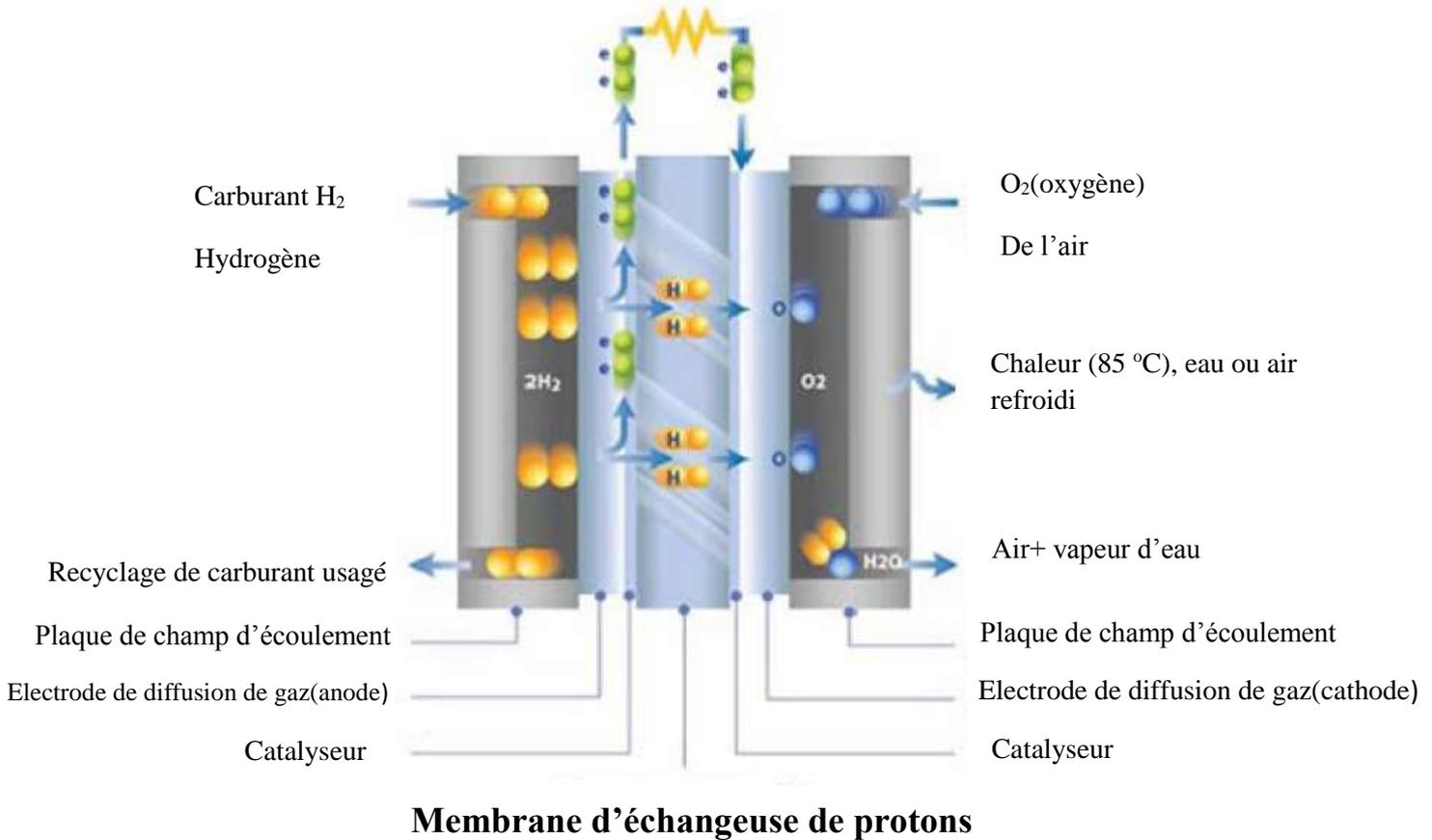


Figure. III.1 : Schéma de principe d'une pile à combustible PEMFC et leur structure de base

[186]

III.3 Construction de la pile à combustible de type PEM

La pile PEM est constituée énormément de cellules reliées électriquement en série (nommé stack). Une cellule est constituée d'un assemblage membrane-électrodes(MEA), l'anode, la cathode et l'électrolyte serré à l'intérieur de deux plaques de graphite. Le carburant et l'air sont dirigés par les plaques des deux côtés opposés de l'assemblage. Cet empilement est représenté par la figure suivante :

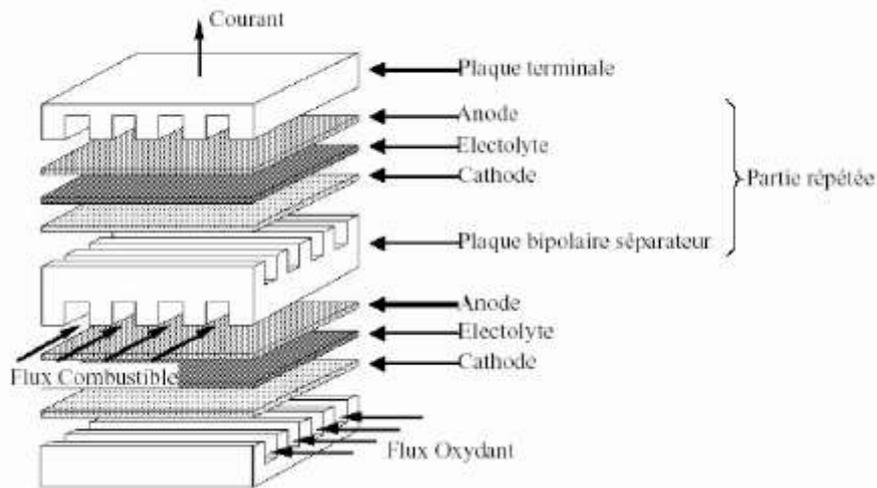


Figure. III.2: Structure d'un empilement de cellule PEMFC [187]

III.3. 1 Les électrodes (anode et cathode)

Les électrodes contenues dans les piles à combustible sont le siège des réactions chimiques d'oxydoréduction. Ces réactions mettent en jeu : L'oxygène, les protons en solution (H^+), le platine (catalyseur solide). Les électrodes créent une zone de triple contact au niveau du site réactionnel ce qui leur donne une triple réaction [187] :

- Maintenir le catalyseur finement divisé et simplifie le contact avec les gaz ;
- Permet le déplacement des protons depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène, vers les sites de réduction de l'oxygène ;
- L'évacuation des électrons des sites catalytiques anodiques et leur redistribution sur les catalytiques cathodiques.

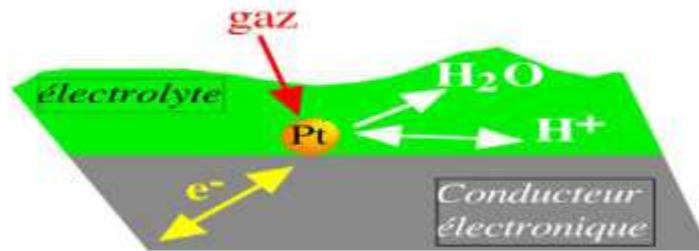


Figure. III.3: Représentation schématique d'un point triple.

III.3.2 Le catalyseur

Le catalyseur le plus utilisé pour les électrodes est le platine pur ou allié à un élément de transition (Chrome, Manganèse, Nickel, Cobalt, Fer). En effet, le platine est le seul métal qui possède l'activité électro-catalytique suffisante vis-à-vis de la réduction d'oxygène et de l'oxydation de l'hydrogène. De plus, il résiste durablement à la corrosion dans un tel environnement chimique très acide. Afin de favoriser la création de la zone du triple contact, les électrodes doivent présenter les caractéristiques suivantes [187] :

- Être poreuses pour permettre la diffusion des gaz jusqu'aux sites des réactions. Elles sont généralement en feutre de carbone ou en papier carbone.
- Être imprégnées d'une pâte constituée de catalyseur contenant du carbone platiné sur la face en contact avec l'électrolyte. La partie de l'électrode imprégnée de pâte constitue la zone active et la partie non imprégnée constitue la zone diffusionnelle.
- Avoir un caractère hydrophobe pour faciliter l'évacuation de l'eau. Un matériau du type PTFE (Téflon) est généralement ajouté. L'évacuation de l'eau est primordiale pour une PAC afin d'éviter le noyage qui représente une source de dysfonctionnement.
- Être de bons conducteurs électroniques pour assurer la collecte des électrons et leur conduction vers les plaques bipolaires.
- Être flexibles pour augmenter la surface de contact avec l'électrolyte.

Le platine convient parfaitement pour une alimentation en gaz très purs (hydrogène et oxygène). Côté hydrogène, on fonctionne avec une qualité dite 99,999% c'est à dire qu'il n'y a que 10ppm de gaz autre que l'hydrogène (on peut trouver du gaz de qualité 99,9995% mais le prix est en conséquence). La qualité ne peut être garantie et il y a toujours présence de monoxydes de carbone (CO) qui est un véritable poison pour le platine. Les molécules de CO s'adsorbent à la surface du platine et bloquent l'accès à l'hydrogène. Pour y remédier on utilise un mélange platine-ruthénium à proportion à peu près égal [187].

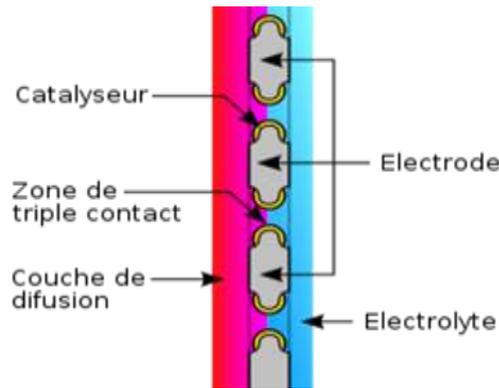


Figure. III.4: Schéma de Catalyseur du côté cathode

III.3.3 L'électrolyte (Membranes polymères ioniques)

Ces membranes sont le cœur de nombreuses piles combustibles notamment (PEMFC). Ils ont une importance capitale puisque c'est leur propriété de conduction qui conditionnera la recombinaison électrochimique des deux éléments (oxygène, hydrogène) et donc conditionneront les performances globales de la pile. Les chutes ohmiques ont une tentante à limiter le mouvement à haute densité du courant, cette problématique est généralement associée aux membranes (les épaisseurs et la conductivité protonique d'une membrane sont directement liées à la résistance de la membrane. En plus les membranes doivent présenter une résistance (mécanique et chimique), dans toutes les conditions d'utilisation et aussi être perméables aux gaz et maintenir une teneur en eau élevée à haute température, ses propriétés sont directement liées aux propriétés de conduction.

Il existe une multitude de membranes différentes, on peut les classer en 5 classes différentes [188] :

1. Les membranes perfluorées ;
2. Les membranes partiellement fluorées ;
3. Les membranes non fluorées ;
4. Les membranes composites non fluorées ;
5. Les membranes hybrides organiques/inorganiques.

Les structures polymérisées des membranes ont des groupements acides échangeurs de protons (PEM : Proton Exchange Membrane), dans la plupart des cas de terminaison $-SO_3H$ ou $COOH$. Ces regroupements permettant le transfert des protons de l'anode vers la cathode, de nombreux modèles sont proposés [188].

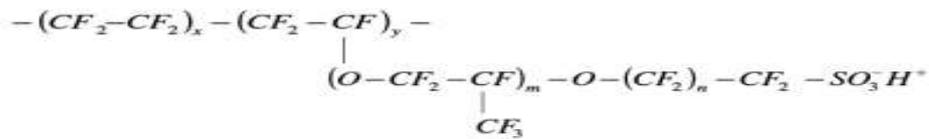


Figure. III.5: Structure chimique d'une membrane de type Nafion® 117

La membrane polymère échangeuse d'ions a généralement une épaisseur entre [50 et 150 µm]. Cette épaisseur résulte d'un compromis entre ces paramètres divers : les caractéristiques mécaniques, la conductivité ionique, la perméation des gaz, les caractéristiques d'hydratation, le coût de fabrication.

III.3.4 Les couches de diffusion

Les couches de diffusion ont pour rôle :

- Assurer la provision de la couche active en électrode (gaz réactif généralement hydraté) ;
- Assure la conduction électrique entre la couche active et les plaques bipolaires ;
- Permet l'évacuation de l'eau produite du côté cathode dans le but d'éviter une trop forte accumulation d'eau liquide qui a pour effet d'augmenter la résistance aux transports des gaz et limite leur diffusion.

Toutes les composantes des couches de diffusion doivent garantir l'alimentation uniforme en gaz dans le but d'éviter les points chauds (caractère isotherme de la réaction électrochimique). Les composantes peuvent engendrer des fissures dans l'électrode donc nécessitent une bonne inertie chimique puisqu'elles sont dans un milieu hyper corrosif [188].

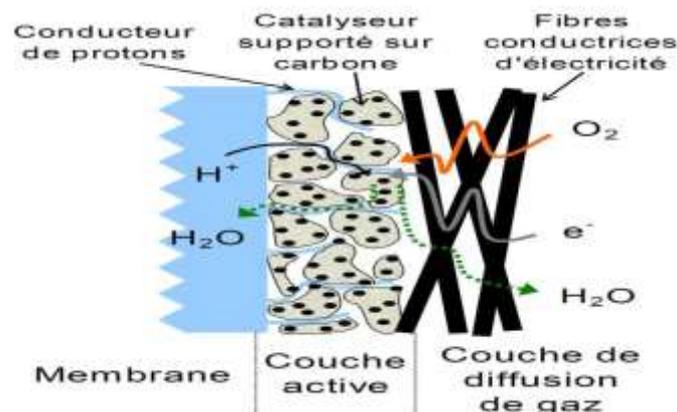


Figure. III .6 : Schéma d'une couche de diffusion.

III.3.5 Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires se composent de canaux de distribution qui alimentent une des surfaces en combustible et une autre en comburant, elles peuvent avoir plusieurs fonctions ([189], [190]) :

- Collecte du courant électrique (électrons).
- La distribution et la désunion des différents (gaz) à l'anode et à la cathode.
- Ecoulement de tout produit générer (l'eau à l'anode).
- Tenue mécanique de la cellule.

Les matériaux qui composent les plaques bipolaires nécessitent un niveau de conductivité électrique important (supérieur à 10 siemens/cm) ainsi qu'une bonne inertie chimique vis-à-vis des fluides présents dans le cœur de la pile (eau, acide, oxygène...).et aussi une imperméabilité au gaz supérieur à celle de la membrane échangeuse de protons. La majorité de ces plaques sont en graphites haute densité. Elle participe au refroidissement en utilisant différentes technologies :

- La circulation d'un fluide caloporteur dans leurs canaux de distribution.
- L'utilisation d'un ventilateur (les plaques bipolaires sont équipées par des ailettes afin d'assurer l'échange de chaleur par convection).

III.3.5.1 La géométrie des canaux

Dans les piles PEM la plupart des plaques utilisées se composent de graphite, les gaz s'acheminent via des canaux usinés dans ces plaques qui portent plusieurs géométries. La géométrie des canaux d'écoulement a un effet sur les vitesses d'écoulement des gaz réactifs et le transfert de masse, et donc, sur la performance de la pile à combustible. Par conséquent, modeler les canaux du champ d'écoulement est utile en tenant compte du transfert de masse, de la chute de pression, et de la gestion optimale de l'eau de la pile à combustible [190].

La Figure III.7 représente les différentes structures géométriques existantes : structure points en carrée Figure III.7 (a), Structure en serpentes Figure III.7 (b), Structure à canaux stratifiés Figure III.7 (c), Structure en cascade Figure III.7 (d).

- **Structure points en carrée III.7 (a)** : n'est pas optimale pour une distribution égale des gaz qui peuvent circuler à travers la pile par n'importe quel chemin possible.

Le résultat est que certains chemins peuvent être bloqués et ainsi la distribution de courant dans l'électrode n'est pas homogène. L'avantage de cette géométrie est que la baisse de pression est minimale durant le trajet.

- **Structure en serpents III.7 (b) :** Le canal d'écoulement serpentin est continu du début à la fin. L'avantage du canal serpentin d'écoulement est qu'il atteint le secteur actif entier de l'électrode en éliminant des domaines d'écoulement stagnant. L'inconvénient d'écoulement serpentin est l'épuisement du réactif par la longueur du canal.
- **Structure à canaux stratifiés (interdigital) III.7 (c) :** L'écoulement des réactifs pour la conception stratifiée du canal d'écoulement est parallèle à la surface d'électrode. Souvent, les canaux d'écoulement ne sont pas continus de l'entrer jusqu'à la sortie de la plaque.
- **Structure en cascade III.7 (d) :** utilise des canaux fermés ce qui provoque des bouchons par formation de gouttelettes d'eau. Cette structure souffre aussi de fortes différences de pressions.

Dans la plupart des piles PEM la géométrie la plus utilisée est une mise en parallèle de plusieurs canaux de section rectangulaire serpentant sur la surface de la plaque (Figure III.7 (b)). Le nombre de canaux ainsi que leur dimension sont fortement corrélés aux transports (gaz, eau) dans la cellule.

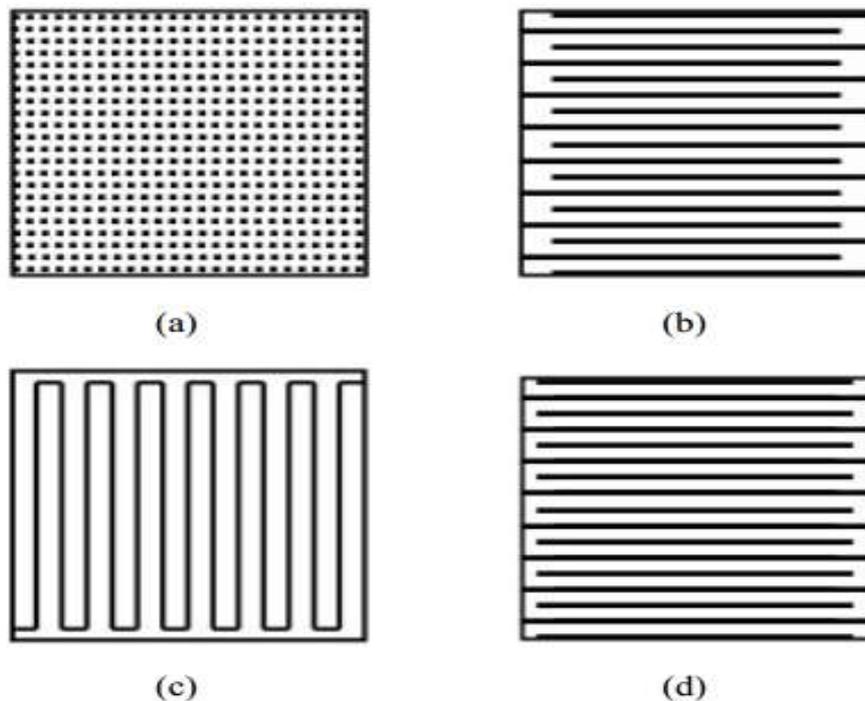


Figure. III.7: Différentes structures géométriques de canaux

On peut résumer les fonctions et les phénomènes physiques et chimiques liés à chaque composant de la pile à combustible PEM dans le tableau III.1 [189] :

Tableau III.1 : Fonctions et phénomènes de transport liés à chaque couche de la pile à combustible PEM

Couche	Fonctions & phénomène de transport
Plaque Bipolaire	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Guidage le flux de réactif de gaz ▪ Fournir un soutien structurel pour l'assemblage de la pile ▪ Transport d'électrons ▪ Transport d'eau liquide ▪ Transfert de chaleur
Couche de support d'électrode	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ecoulement de milieu poreux de réactif gazeux ▪ Evaporation de l'eau et condensation ▪ Ecoulement de milieu poreux dans l'eau liquide ▪ Transport d'électrons ▪ Transport de chaleur
Couche de catalyseur	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Réactions électrochimiques ▪ Ecoulement de milieu poreux de réactif gazeux ▪ Evaporation de l'eau et condensation ▪ Ecoulement de milieu poreux dans l'eau liquide ▪ Transport de l'eau à la membrane (dissous) ▪ Sorption d'eau de membrane / désorption ▪ Transport d'électrons ▪ Transport des protons ▪ Transport de chaleur
Membrane	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Repousser les électrons ▪ Barrière imperméable aux réactifs gazeux ▪ Transport de l'eau à la membrane (dissous) ▪ Transport des protons ▪ Transport de chaleur

III.4 Les systèmes auxiliaires dans le fonctionnement de la pile à combustible

Les piles à combustible doivent être intégrées dans un système auxiliaire d'alimentation complet tel que l'approvisionnement, l'humidification, le refroidissement, le contrôle et la régulation pour un bon fonctionnement. Le système global (cœur de pile et auxiliaires) est appelé « système pile à combustible ». Le système de pile à combustible doit avoir un poids et un volume appropriés pour tenir dans l'espace prévu pour l'opération. Le fonctionnement de l'ensemble du moteur doit maintenir les émissions proches de zéro et le rendement élevé des piles à combustible. En outre, toutes ces exigences doivent être satisfaites avec des composants qui sont à la fois peu coûteux et conçus pour une fabrication à faible coût et à grand volume. La Figure III.8 est un schéma du système typique d'hydrogène de PEMFC [191], [192].

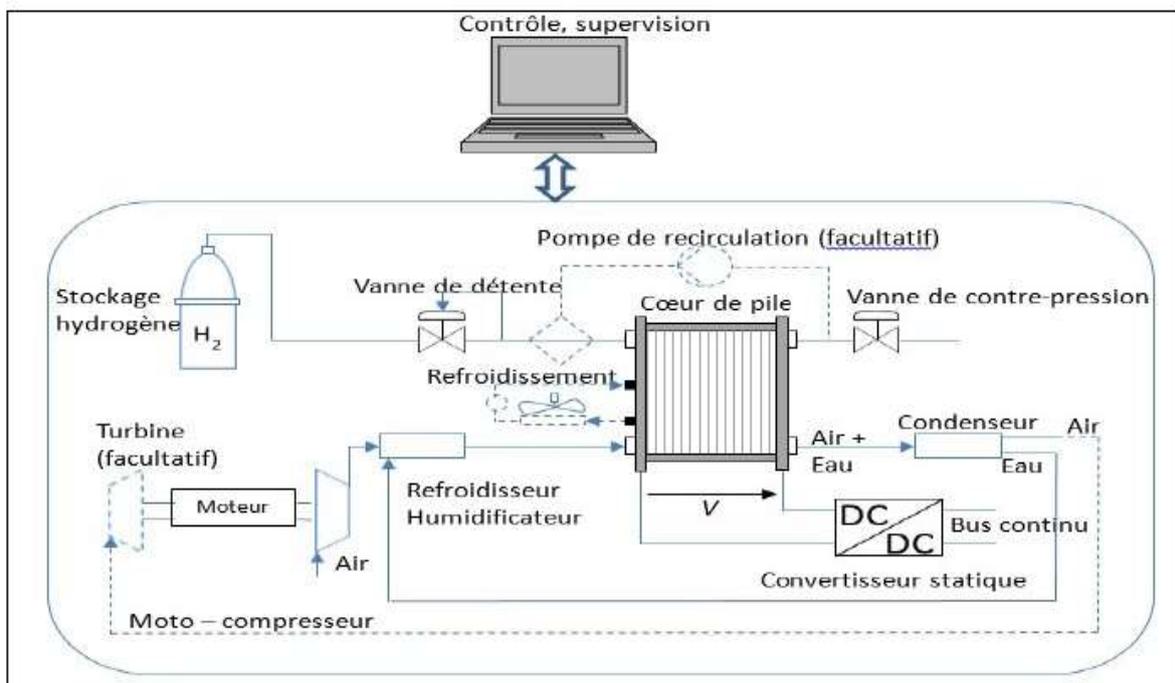


Figure III.8 : Le système type de contrôle et de supervision d'une pile PEM [192]

Le système à pile à combustible à hydrogène comprend les sous-systèmes et composant de contrôle suivants :

III.4.1 Le système d'approvisionnement

Les circuits de gaz sont contrôlés en débit et en pression grâce à des systèmes de régulation et de contrôle qui permettent de contrôler les conditions d'approvisionnement de la pile. Pour améliorer les performances, il est important de travailler à des débits en air élevé afin d'expulser l'eau produite et de réduire les effets de la faible pression partielle en oxygène de l'air. Cependant, l'utilisation de

compresseurs génère un coût énergétique important, [192]. Du côté anodique, l'intérêt d'augmenter la stœchiométrie en hydrogène est limité et il est nécessaire d'intégrer une recirculation d'hydrogène pour récupérer l'hydrogène non consommé à la sortie et le réinjecter à l'entrée. L'oxygène qui alimente la pile à combustible est prélevé en général de l'air ambiant pour empêcher son stockage. Néanmoins l'air ne contient que 21% d'oxygène, et afin d'augmenter sa pression partielle, il est parfois nécessaire (pour les puissances élevées) de comprimer l'air. L'utilisation d'un compresseur n'a aucune conséquence sur le rendement global du système. Celui – ci est alimenté par la pile et lui prélève une énergie non négligeable qui représente approximativement 20% de la puissance électrique qu'elle délivre, [191]. Enfin, il existe un dispositif de stockage (ou de production) de l'hydrogène. La tolérance aux impuretés dans les gaz combustibles est un paramètre important. Certains poisons tels que le soufre ou le monoxyde de carbone peuvent endommager gravement la pile. Dans le cas de piles prototypes, l'hydrogène utilisé est généralement un gaz très pur, [192].

III.4.2 Système de contrôle

Comme on a décrit précédemment, le système dispose d'un grand nombre d'auxiliaires interconnectés et interdépendants. Afin d'assurer un bon fonctionnement du système (rendement global, sécurité de fonctionnement, prise en compte des contraintes). Il est important d'avoir un système de contrôle global permettant d'agir sur les différents sous – systèmes (convertisseur statique, débit des gaz, contrôle du compresseur, pompe à eau nécessaire au refroidissement, température de l'humidificateur, etc.).

III.4.3 Le convertisseur statique

Le convertisseur statique permet de mettre en forme l'énergie électrique produite par la pile à combustible, la tension de cette dernière, qui est relativement faible, n'est pas constante en fonction du courant délivré. Les convertisseurs sont du type continu – continu, élévateur de tension (faible tension, fort courants) et unidirectionnels en courant. Ils peuvent être réalisés en plusieurs étages. Le convertisseur statique permet, généralement, de faire l'interface entre la pile et un bus continu où sont connectés, selon l'application, d'autres composants de stockage énergétique comme les batteries ou des supercondensateurs et d'autres convertisseurs (DC/DC ou DC/AC) qui peuvent permettre de faire l'interface entre le bus continu et la charge (par exemple, un moteur électrique) [191].

III.4.4 Le circuit de refroidissement

La conversion de l'hydrogène et de l'oxygène en électricité produit aussi de la chaleur qui doit être évacuée afin de maintenir la température de la pile constante. L'évacuation de cette chaleur, pour des petites puissances, peut se faire avec un ventilateur (convection forcée d'air) qui peut être le même que celui alimentant la pile en air. Dans le cas des piles de plus fortes puissances, la convection forcée à air ne suffit plus à évacuer la chaleur. On fait donc appel à d'autres types de refroidissement plus complexes comme le refroidissement à eau. Ce système fonctionne en boucle fermée grâce à une pompe qui assure la circulation de l'eau déminéralisée dans un circuit secondaire à l'intérieur de la pile [192].

III.4.5 Le circuit d'humidification

Dans la plupart des cas, les piles du type PEMFC requièrent un circuit d'humidification des gaz pour que la membrane ne soit pas déshydratée (l'assèchement de la membrane a pour conséquence une augmentation la résistance ionique de la membrane) ou que les électrodes ne soient pas noyées en raison d'un excédent d'eau. Ce circuit a donc pour rôle d'humidifier les gaz à l'entrée de la pile, généralement à partir de l'eau produite par la pile, récupérée au moyen d'un condensateur. Le contrôle de l'humidification est très délicat. De plus en plus de recherches se font dans le but de trouver des solutions permettant de s'affranchir d'un tel circuit en augmentant, par exemple, la température de fonctionnement de la pile (membranes haute température), [192].

III.5 Phénomènes Physico-chimiques d'une pile PEM

Après l'explication facile de principe de fonctionnement de la pile. Les phénomènes physico-chimiques qui se produisent dans le cœur de pile sont nombreux. Nous avons les phénomènes fluidiques, électrochimiques, thermiques ainsi que le transport d'eau. L'interaction entre ses différents phénomènes fortement couplés est importante pour le bon fonctionnement du système. La figure III.9 donne le schéma d'une cellule électrochimique qui permet de définir les différents phénomènes physico-chimiques au sein d'une pile à combustible [193] :

1. Phénomènes fluidiques : flux gazeux
2. Diffusion des gaz
3. Phénomènes ohmiques : transport des protons

4. Transport d'eau
5. Phénomènes électrochimiques + diffusion
6. Phénomènes thermiques : flux thermiques

- ① Phénomènes fluidiques : flux gazeux
- ② Diffusion des gaz
- ③ Phénomènes électrochimiques + diffusion
- ④ Phénomènes ohmiques : transport des protons
- ⑤ Transport d'eau
- ⑥ Phénomènes thermiques : flux thermiques

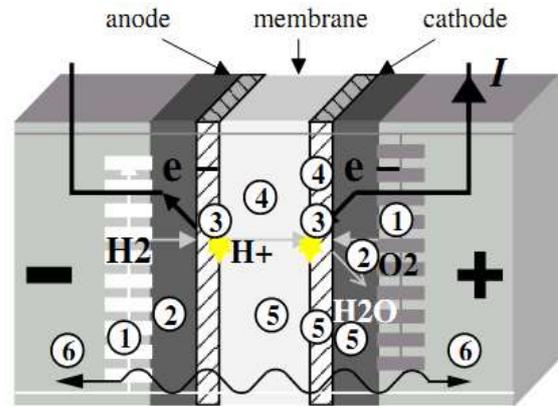


Figure. III.9 : Description générale des phénomènes électrochimiques au sein d'une pile PEM [193].

III.5.1 Phénomènes fluidiques

Les gaz tournent dans les canaux, généralement ciselés dans les plaques bipolaires, pour atteindre le cœur de la cellule. La conception des canaux a une importance particulière pour assurer une distribution homogène des gaz sur toute la surface de l'électrode tout en minimisant les pertes de pression. Les gaz sont en habituellement humidifiés avant d'être injectés dans les canaux, mais peuvent également être humidifiés intérieurement en raison de la présence d'eaux, la pression partielle du gaz est généralement inférieure à la pression totale des gaz qui est régulée [193].

III.5.2 Diffusion des gaz

En ce qui concerne le phénomène de diffusion des gaz, on constate que les gaz sortant des canaux se diffusent à travers une première partie de l'électrode, appelée « couche de diffusion ». Le matériau de l'électrode est un milieu poreux comme le montre la Figure III.10. Les pores de cette substance sont partiellement remplis d'eau et résistent en effet à la résistance à la diffusion des gaz. En effet, même si cette couche de l'électrode est excitée, il est très probable que l'eau était présente à l'état liquide, surtout le côté de la cathode où l'eau est produite. Notons que la présence de cette eau peut être vue comme un noyage de la couche de diffusion de l'électrode. Elle réduit l'espace disponible pour une diffusion rapide des gaz, augmentant ainsi

la résistance aux transports des gaz. Ces phénomènes de diffusion résultent de la diminution et la limitation de la concentration des gaz au niveau des zones réactives de l'électrode [194].

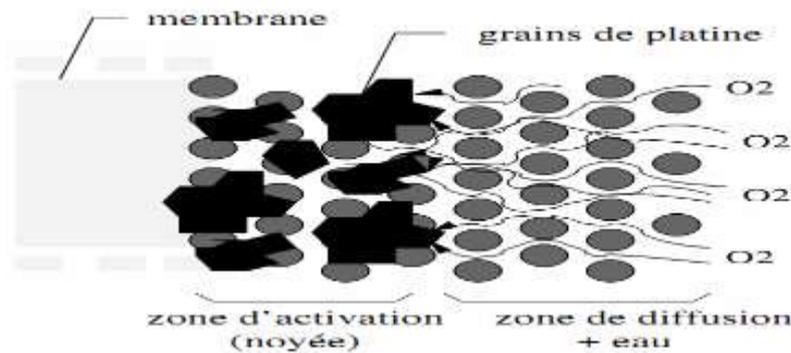


Figure. III.10: Schéma de la diffusion de l'oxygène dans la cathode [194]

III.5.3 Phénomènes électrochimiques

Les gaz qui se diffusent à travers la couche de diffusion atteignent alors la « couche » ou « zone active », ou encore « zone de catalyse », lorsque le mécanisme d'interaction des réactions de demi-oxydation est appliqué pour réduire l'oxydation. C'est là que se produit la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Des pertes apparaissent en raison de la cinétique chimique des réactions se manifestent malheureusement. La condition nécessaire pour ce mécanisme de réaction n'est la convergence au même point que le gaz interactif, du proton, des électrons et du catalyseur (cas de la cathode). Cet endroit s'appelle le lieu du « triple contact ». Cette condition est remplie si le catalyseur est recouvert d'électrolyte et si le gaz peut diffuser à travers ce dernier pour atteindre le catalyseur lui-même. La figure III.11 représente une description simplifiée du mécanisme.

Notons que cette partie de l'électrode, « la couche active », présente peu de caractère hydrophobe, et généralement considérée comme noyée [194], fournissant une résistance à la progression du gaz comme dans la couche de diffusion.

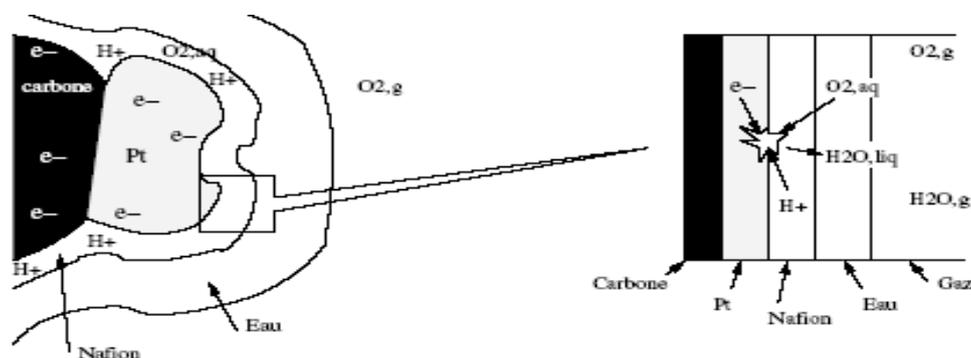


Figure III.11: Mécanisme réactionnel autour du triple contact côté cathode [194]

La perte d'activation est due à la vitesse de la réaction électrochimique. En effet, une certaine énergie d'activation est nécessaire pour démarrer la réaction, similaire à l'étincelle nécessaire pour démarrer un moteur à explosion. Son expression est donnée par la loi de Tafel, qui montre une relation logarithmique avec la densité de courant i :

$$V_{act} = \frac{R_g T}{\alpha n F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (\text{III.4})$$

Où i_0 : est la densité de courant d'échange qui représente la valeur minimale fournie par la pile ($i > i_0$).

III.5.4 Phénomènes ohmiques

Les phénomènes ohmiques sont liés à la circulation des protons de l'anode vers la cathode qui est réalisée par migration dans l'eau trouvée dans l'électrolyte sous l'influence du champ électrique anode-cathode. Les pertes sont liées à la conductivité protonique de l'électrolyte. Ce phénomène crée une chute de tension qui se détermine principalement par la résistivité de la membrane polymère solide au transfert de protons, qui est supérieure à toutes les autres. En effet, il s'agit, dans la membrane électrolyte polymère, d'une conduction ionique. Or, les ions ayant une mobilité bien plus faible que les électrons, la résistance de la membrane est bien plus grande [195, 196].

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

$$V_0 = R_0 \cdot i \quad (\text{III.5})$$

R_0 : est la résistance équivalente de contact à la conduction des électrons ;

R_M : est la résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons. Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$R_M = \frac{r_M \cdot l}{A} \quad (\text{III.6})$$

Où ;

l : est l'épaisseur de la membrane (μm) ;

r_M : est la résistance spécifique de la membrane ($\Omega \cdot \text{cm}$) [197] ;

A : est la surface active de la pile (cm^2).

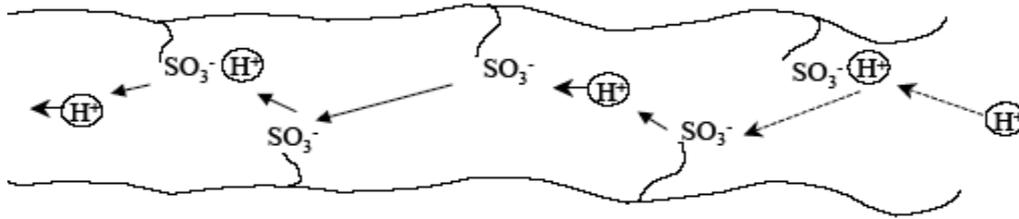


Figure III.12: Phénomène de circulation des protons [193]

III.5.5. Transport d'eau

L'eau liquide est produite par la réduction en réduisant l'oxygène (côté cathode) et en migrant de part et d'autre de la zone de catalyse : à travers la région de diffusion cathodique et à travers la membrane. La figure III.13 montre un schéma des principaux phénomènes de transport d'eau. Deux phénomènes adverses cohabitent au niveau d'une membrane en Nafion, affectant sur l'hydratation [198] :

- L'électro-osmose : phénomène est déterminé en entraînant les molécules d'eau qui entourent les sites sulfonates, suite à la migration des protons sous l'influence du champ électrique. Ce phénomène provoque les molécules d'eau de l'anode à la cathode et, en particulier, a tendance à dessécher le côté anodique de la membrane.
- Le transport dû au gradient de concentration de molécules d'eau qui est plus important côté cathode lieu de la production d'eau. Ce phénomène provoque les molécules de la cathode vers l'électrode positive l'anode.

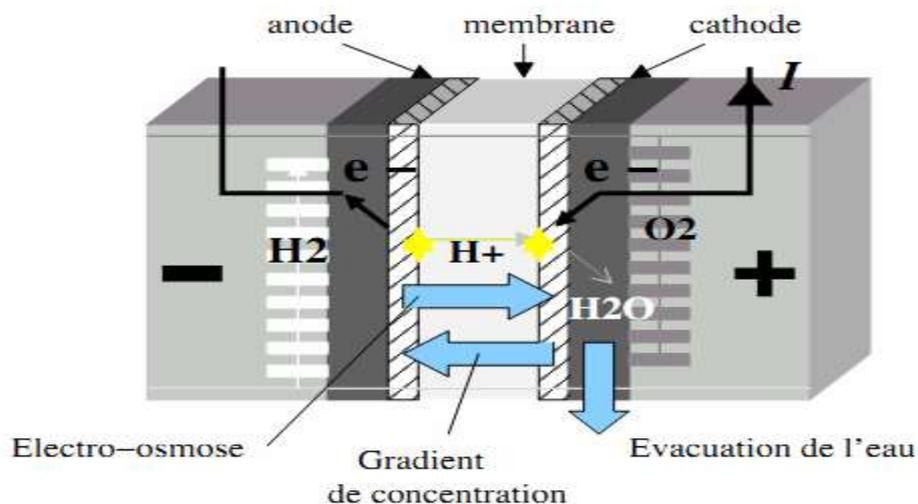


Figure III.13 : Phénomènes de transport d'eau au sein d'une cellule électrochimique type PEM [194, 198,199].

La dominance d'un phénomène ou d'un autre dépend du niveau de courant. L. Gerbaux [198] a noté qu'un certain niveau de courant, l'électro-osmose était mal compensée par la diffusion de l'eau. La référence [199] présente un modèle unidimensionnel du transport de matière dans la membrane.

III.5.6 Phénomènes thermiques

En plus de la chaleur de la réaction (réaction exothermique entre H_2 et O_2), les différents phénomènes décrits dans les paragraphes suivants contribuent au chauffage interne de la pile à combustible. La figure III.14 présente les différentes pertes qui produisent de la chaleur. Deux moyens classiques de refroidissement sont actuellement anticipés :

- Par des moyens naturels, et par la circulation des gaz en excès à la cathode et de la chaleur et leur évacuation par radiation et convection sur les surfaces extérieures. La convection peut être améliorée en ajoutant un refroidissement par air pulsé (ventilateurs) pour des piles à combustible de faible puissance ou à faible consommation d'énergie [199].
- Circuit de refroidissement interne et dédié par air, eau ou fluide caloporteur (radiateur).
 - 1) Pertes thermodynamiques
 - 2) Pertes électrochimiques
 - 3) Pertes ohmiques

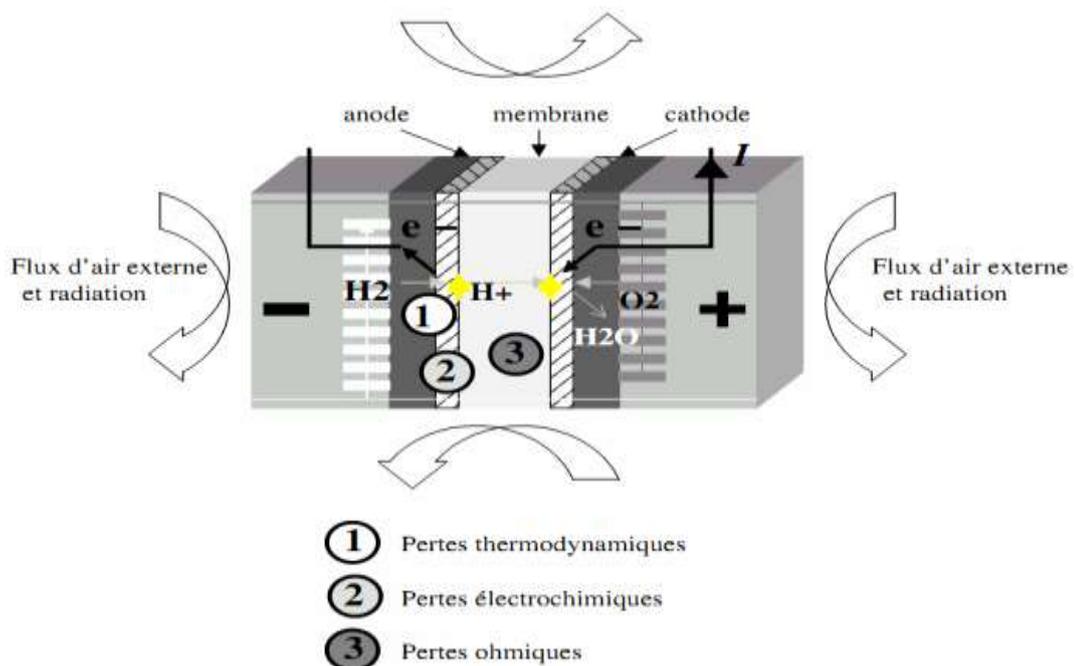


Figure III.14 : Phénomènes thermiques au sein d'une cellule électrochimique type PEM (refroidissement naturel ou par air pulsé) [199]

III.6 L'effet de la pression

Un accroissement de la pression a une conséquence positive sur la tension de sortie et donc sur la puissance. La pression différentielle entre anode et cathode est limitée où il faut mettre en œuvre un compresseur. Celui-ci est le gros consommateur d'énergie et ceci pénalise fortement le rendement global du générateur [186].

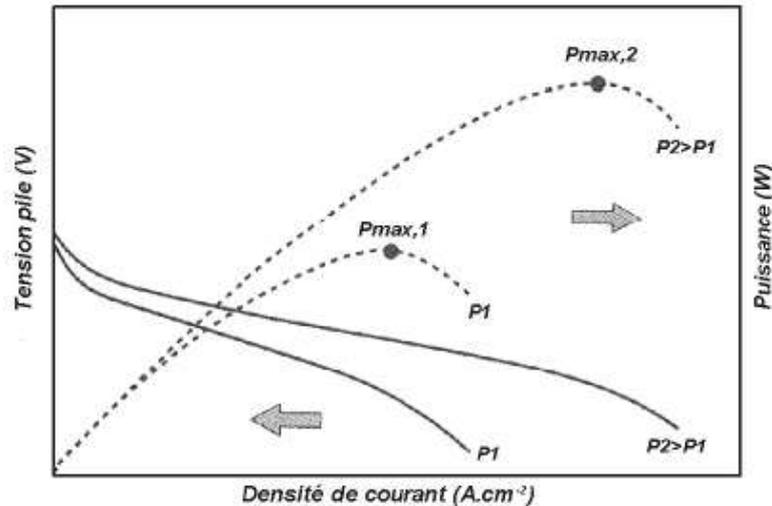


Figure III.15 : Influence de la pression [186]

La température a un effet inverse et la variation est de $-0,23\text{V/K}$ si l'eau formée est sous forme vapeur. Cela peut être facilement montré sur la tension à vide à partir de la variation d'entropie.

III.7 Porosité et perméabilité de la GDL

Dans la pile à combustible, la GDL en papier carbone est classiquement en tissu et mousse avec une porosité initiale élevée afin de faciliter l'alimentation du gaz pour la réaction électrochimique au sein de la PAC. La capacité des GDLs à transporter les gaz réactifs est mesurée par la perméabilité. Des études sur la perméabilité de la plaque GDL [200-204] ont montré l'importance de son influence sur la performance de la PAC. Feser *et al.* [205] et Gostick *et al.* [206] ont mesuré la perméabilité de la GDL comme une fonction de la compression et ont constaté qu'elle diminuait avec l'augmentation de la force de serrage. Le calcul de la perméabilité des gaz est basé sur la loi de Darcy avec un faible nombre de Reynolds.

$$k = K \cdot v = \frac{q \cdot \delta}{A \cdot \Delta p} \quad (\text{III.7})$$

Où

q : flux de fuite gazeuse ;

v : épaisseur de la couche ;

A : aire de la couche ;

Δp : différence de pression ;

δ : vitesse gazeuse ;

K : perméabilité gazeuse de la couche ;

k : perméabilité gazeuse spécifique.

On a la loi de Darcy est une loi idéale, une relation entre la perméabilité et les propriétés des pores fut proposée par Kozeny et modifiée par Carman. L'équation résultante est connue sous le nom de Kozeny-Carman (KC). Elle est une prédiction plus précise, fonction de la porosité et de la taille du filament des fibres. Depuis sa première apparition, cette équation a pris plusieurs formes, celle qui est couramment utilisée [205] est :

$$k = C \frac{\varepsilon_p^3}{(1-\varepsilon_p)^2} \quad (\text{III.8})$$

Où

K : coefficient de perméabilité ;

C : coefficient constant ;

ε_p : porosité.

C'est l'une des relations très largement utilisée dans l'étude des milieux poreux. Mais pour atteindre une estimation précise, l'équation de KC demande une évaluation d'un facteur constant C , qui doit être mesuré de façon expérimentale. Un modèle plus précis et robuste a été créé par Tomadakis *et al.* [207] dans une étude des milieux poreux, il offre une équation pour mesurer la perméabilité :

$$k = r^2 \frac{\varepsilon_p}{8 \ln^2 \varepsilon_p} \frac{(\varepsilon_p - \varphi)^{\alpha+2}}{(1-\varphi)^\alpha [(-\alpha+1)\varepsilon_p - \varphi]^2} \quad (\text{III.9})$$

Où

La perméabilité (k) est comme une fonction de la porosité ε_p du diamètre du filament de la GDL r , de l'orientation du filament α et d'un coefficient constant φ . Dans les couches, des filaments sont positionnés aléatoirement (figure III.16).

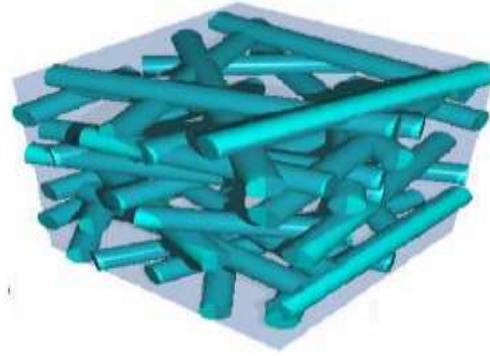


Figure III.16 : Profile de la plaque de la GDL [207]

Selon l'équation (III.9), la proportion entre la perméabilité et la porosité de la plaque GDL peut être décrite par une courbe (figure III.17). Qui montre que la perméabilité de la plaque GDL augmente avec la porosité de la plaque.

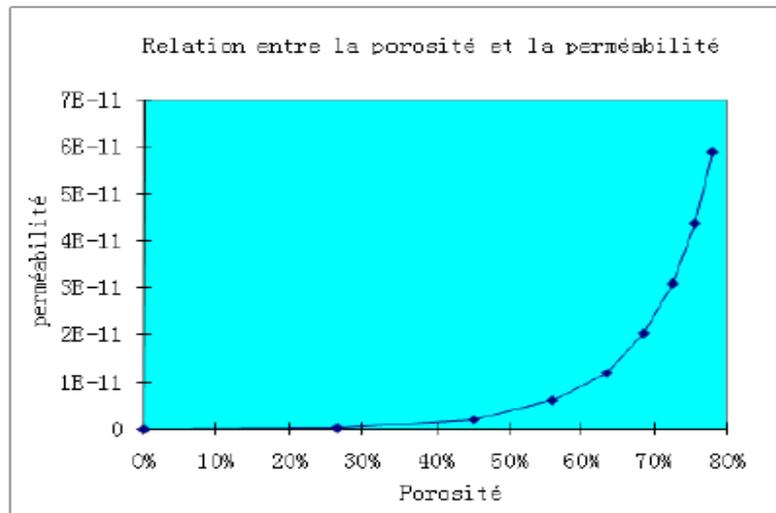


Figure III.17 : Relation "perméabilité-porosité" [207]

La porosité est un facteur permettant d'évaluer l'espace au transport des fluides. C'est le pourcentage de l'espace poreux par unité de volume total. La porosité est définie comme :

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_t} = \frac{(V_{t0} - \Delta V_t) - (V_{s0} - \Delta V_s)}{V_{t0} - \Delta V_t} \quad (\text{III.10})$$

Où

V_{t0} : est la valeur initiale du volume total, ΔV_t : est sa variation ; V_{s0} : est la valeur initiale du volume solide, ΔV_s : est sa variation.

$$\varepsilon_p = \frac{\varepsilon_{p0} - \varphi_v + \frac{\Delta V_s}{V_{t0}}}{1 - \varphi_v} = \frac{\varepsilon_{p0} - \varphi_v + \varphi_s}{1 - \varphi_v} \quad (\text{III.11})$$

Avec :

$$\varepsilon_{p0} = \frac{V_{t0} - V_{s0}}{V_{t0}}, \quad \varphi_v = \frac{\Delta V_t}{V_{t0}} = \frac{\varphi_x + \varphi_y + \varphi_z}{V_{t0}}, \quad \varphi_s = \frac{\Delta V_s}{V_{t0}} \quad (\text{III.12})$$

Si le changement du volume solide des fibres peut être négligé, c'est-à-dire, $\Delta V_s = 0$, l'équation (III.12) devient :

$$\varepsilon_p = \frac{\varepsilon_{p0} - \varphi_v}{1 - \varphi_v} = 1 + \frac{\varepsilon_{p0} - 1}{1 - \varphi_v} \quad (\text{III.13})$$

La porosité initiale ε_{p0} de la GDL, est déterminée par les caractéristiques du matériau. L'équation (III.13) montre que la porosité de la GDL décroît lors de l'augmentation de la déformation de la GDL. Une déformation élevée de la GDL conduit à une baisse de la porosité et de la perméabilité de la GDL qui doit être étudiée.

III.8 Rendement global d'une pile PEM

III.8.1. Rendement énergétique maximal

La définition du rendement énergétique maximal ou rendement thermodynamique ce définie comme suit : Un rapport entre le travail électrique de la pile durant la réaction chimique et l'énergie n'apporte pas (réactifs).

$$\eta = -\frac{W_{elec}}{\Delta H} = -\frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (\text{III.14})$$

Définition du rendement en tension : dans la théorie la tension électrique d'une pile est de 1,129 mais dans la réalité elle n'est jamais atteinte. Pour comparer le potentiel (réel) d'une pile et son potentiel théorique on le définit comme suit [208] :

$$\eta = -\frac{E}{E_{th}} = -\frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (\text{III.15})$$

La tension maximale aux deux extrémités d'une pile (bornes) diminue quand la température augmente, ce phénomène est dû à la variation d'entropie (négative) diminution du nombre de moles. Le rendement (théorique) de la pile, soit le rapport entre E_{rev} et E_{th} , diminue donc lui aussi en fonction de la température. D'après la loi de Nernst, cette différence de potentiel dépend à la fois des pressions partielles des réactifs, au niveau des sites réactionnels et de la température :

$$E_{th} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P} \sqrt{\frac{P_{O_2}}{P}} \right) \quad (\text{III.16})$$

Avec $P=10^5 Pa$ et $R=8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$

III.8.2. Rendement faradique

On considère le rendement faradique d'une pile H_2/O_2 proche de 1 malgré que le nombre d'électrons réellement obtenus ne sois pas identique en vrai [208].

III.8.3. Rendement en matière

Prendre en compte le fait que tout le combustible alimentant la pile ne participe pas à la réaction (électro chimique). Il représente le rapport en entre la matière entrante (combustible) dans une pile et la matière sortante (électricité) [208].

$$\eta = \frac{i}{n.F} * \frac{1}{n_g} \quad (III.17)$$

Dans la pratique tous le combustible fourni à la pile n'est pas consommé (on définit alors un coefficient d'utilisation des gaz).

$$\eta_{matière} = 95\%$$

Au final le rendement global est obtenu en prenant en compte tous ces rendements

$$\eta_{global} = \eta_{nrj} \cdot \eta_{tension} \cdot \eta_{faradique} \cdot \eta_{matière} \quad (III.18)$$

Pour une tension de fonctionnement de 0,7 V, on peut estimer un rendement global aux alentours de :

$$\eta_{global} = 45 \%$$

Conclusion

Les piles à combustible PEMFC utilisent une membrane polymère comme électrolyte et ses performances dépendent fortement de l'état d'hydratation de la membrane. Il est donc nécessaire de développer une méthodologie pour décrire les différents phénomènes de transport de l'eau dans la pile en cours de son fonctionnement. Nous avons vu au travers de ce chapitre le principe de fonctionnement et les constituants de la pile PEMFC, les différents phénomènes pouvant être rencontrés dans une pile à combustible du type PEMFC (phénomènes de transport d'eau, thermiques, fluidiques, électrochimiques, ohmiques...). Pour cela, des méthodes et modèles mathématiques ont été développés et implémentés pour réaliser les caractéristiques physico-chimiques du transport de l'eau et de protons dans l'électrolyte qui sont utilisés pour assigner des simulations pour traiter et analyser les résultats dans les chapitres suivants.

Chapitre IV

*Modèle Mathématique et
Simulation Numérique*

Introduction

Un modèle mathématique de pile à combustible PEM peut être aussi simple qu'une fonction empirique qui prédit la performance de la cellule uniquement en fonction de plusieurs paramètres. Ce type de modèle est généralement appelé « modèle de performance ». En revanche, un modèle mathématique peut être très compliqué aussi. Il peut être composé d'un ensemble d'équations aux dérivées partielles étroitement couplées qui décrivent les phénomènes de transport qui se produisent dans les piles à combustible du type PEM. Des techniques avancées de dynamique des fluides computationnelle (CFD) sont généralement requis pour résoudre de tels systèmes d'équations, fournissant ainsi leur nom- CFD modèle [209].

Le modèle mathématique décrivant l'écoulement est composé des équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'équation de conservation de l'énergie, Lorsque le fluide est homogène. Dans ce chapitre, on va présenter le couplage entre le modèle électrochimique et le modèle dynamique, tout ça pour déterminer les courbes de polarisation (courant-tension). Le type des équations peut varier d'un composant à un autre de la pile à combustible PEMFC. Les canaux des gaz sont considérés comme un milieu continu, le régime d'écoulement est considéré laminaire et régi par l'équation de Navier-Stokes. La couche de diffusion, la couche de catalyseur et la membrane sont des milieux poreux.

IV.1. Dynamique des fluides computationnels dans PEMFC

La dynamique des fluides computationnelle (CFD) gère le couplage de phénomènes de transport multidimensionnels en plus de la cinétique électrochimique et le transport d'électrons et des ions qui aident à fournir la compréhension compréhensive de la dynamique de piles à combustible [209].

La CFD est basée sur la mécanique des fluides et les équations de Navier-stokes pour la conversion de masse, de mouvement et d'équations d'énergie. Le logiciel CFD effectue les itérations du Navier-stokes et des équations d'énergie pour un problème jusqu'à ce qu'une convergence de valeurs soit atteinte [210]. Les lois de physique sont utilisées pour dériver les équations pour la conservation de masse, le mouvement et l'énergie. Ces lois incluent : la première loi de thermodynamique, la conservation de masse et la somme des forces qui égalent le changement de mouvement.

En conséquence de la nature de l'environnement expérimental, les méthodes CFD sont nécessaires pour aider à simuler et déterminer l'écoulement de fluide couplé multidimensionnel et le transport de réactifs, la chaleur et l'espèce chargée [211]. Une opération d'une PEMFC

implique une combinaison de réactions électrochimiques ayant lieu simultanément. Ceux-ci incluent ; écoulement de fluide multi composant, multidimensionnel et à phases multiples en plus du transfert de chaleur et de masse. D'où, les modèles CFD sont nécessaires en plus des modèles mathématiques qui aideraient à créer une meilleure compréhension du comportement physique et phénomènes complexes ayant lieu dans la pile à combustible.

IV.2. Validation de simulations CFD

La validation implique l'évaluation des résultats de simulation en utilisant des données expérimentales comme un point de référence pour l'évaluation d'erreurs.

Pour confirmer l'exactitude et la fiabilité des résultats, la validation prudente est exigée, où la validation sert d'un moyen d'assurance que le modèle mathématique correct soit utilisé comme une représentation précise parce qu'il respecte des critères de performance spécifiques. Il y a beaucoup de techniques qui peuvent être utilisées pour la validation de CFD en ce qui concerne les besoins du projet. Le type le plus commun de validation implique une comparaison de résultats de simulation avec des données expérimentales. Un sens général d'accord entre l'expérience et les résultats de calcul peut fournir la validation. Une autre méthode implique l'utilisation de bancs d'essai qui aident avec le maintien du contrôle sur les piles à combustible. Tout en assurant des opérations sûres et fiables, les conditions telles que la charge, flux à gaz, conditionnement de flux à gaz, humidification des gaz, température d'exploitation, pression, stoechiométrie de gaz et de l'utilisation, la pression différentielle, tension d'une cellule, la fuite à gaz, surchauffant et le renversement cellulaire peuvent être contrôlés [210].

Quand la pile à combustible est opérée sous des pressions accrues, la densité de puissance augmente aussi, les problèmes ainsi élevant qui peuvent résulter de la perte d'eau dans la membrane. Afin de maintenir l'état de conductivité élevé des électrolytes de membrane, un certain niveau d'humidification des gaz requis. Aussi, la production de chaleur en conséquence de la génération d'électricités électrochimique de l'hydrogène doit être surveillée afin d'éviter la surchauffe de la pile à combustible. Outre la comparaison des résultats de simulation avec des données expérimentales, les autres méthodes qui peuvent être utilisées pour valider des simulations CFD incluez [210] :

- 1- Comparaison des résultats de simulation avec des équations analytiques.
- 2- Vérification de convergence de maille. Cette méthode permet l'évaluation de la robustesse du modèle.
- 3- Comparaison de résultats de deux paquets différents.
- 4- Comparaison des résultats de simulation à la littérature existante.

Les méthodes pour validation peuvent être exécutées indépendamment ou simultanément, selon les ressources disponibles et la complexité du problème.

IV.3. Hypothèses Adoptées

Sans perdre les caractéristiques physiques génériques des piles à combustible PEM, certaines hypothèses ont été faites pour que le modèle mathématique rende les simulations numériques plus faciles.

Les hypothèses adoptées pour la modélisation sont :

- Le système fonctionne dans un état transitoire.
- Les mélanges gazeux sont considérés comme des gaz parfaits.
- Les mélanges gazeux entrants sont considérés comme un fluide incompressible.
- L'écoulement de fluide dans les canaux est supposé être laminaire.
- Milieux poreux isotropes et homogènes, couche de catalyseur et membrane.
- Dans la cellule, à cause de la réaction électrochimique, le processus est non-isotherme. Mais les parois de la cellule et les gaz d'entrée ont une température constante (isotherme).

IV.4. Modèle mathématique de la pile à combustible PEMFC

IV.4.1. Modèle électrochimique de PEMFC

Lorsque l'on relie les bornes de la pile à combustible à la charge, traversée par un courant d'intensité (j), la tension aux bornes de la pile diminue par rapport à la tension théorique suite aux phénomènes de polarisation dont on distingue trois formes : d'activation, ohmique et de concentration [212-214].

$$V_{cell} = E_{Nernest} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{con} \quad (IV-1)$$

V_{cell} : tension réelle d'une pile unitaire [Volt] ;

$E_{Nernest}$: potentiel thermodynamique (idéal) de chaque pile et représente la tension réversible [Volt] ;

η_{act} : polarisation d'activation de l'anode et de la cathode [Volt] ;

η_{ohm} : polarisation ohmique de l'anode et de la cathode [Volt] ;

η_{con} : polarisation de concentration de l'anode et de la cathode [Volt] .

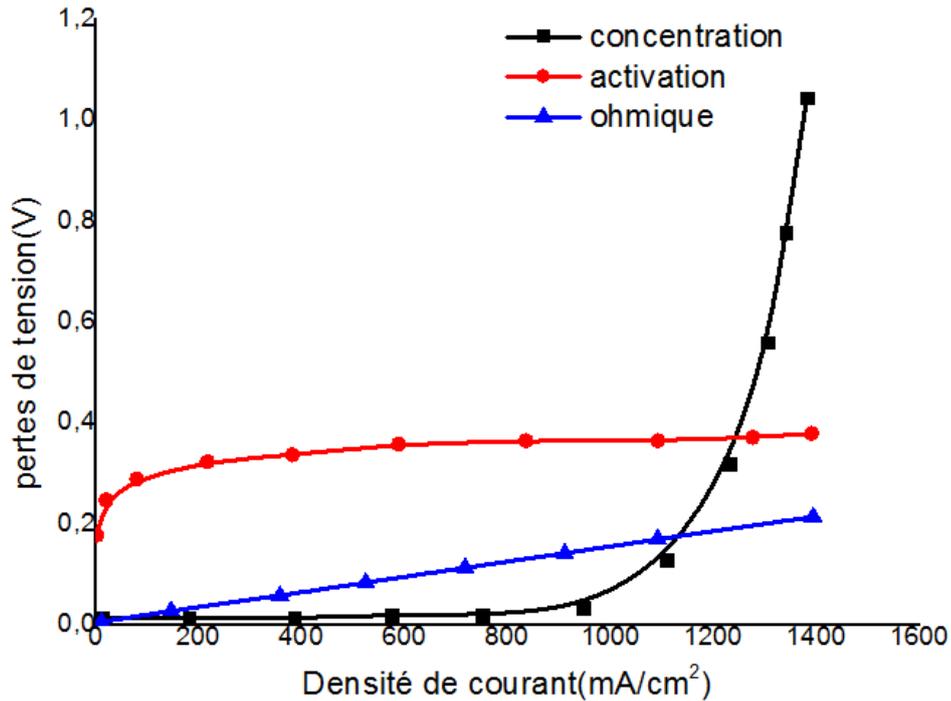


Figure IV.1 : Courbes de polarisation pour les pertes de tension [213]

➤ **Potentiel Idéal**

L'expression de l'équation de Nernst dans le cas de la production de l'eau liquide dans la PEMFC [213] :

$$E_{Nernst} = 1.229 - 0.85 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298.15) + 4.31 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot [\ln(P_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2})] \quad (IV-2)$$

P_{H_2} et P_{O_2} sont les pressions partielles à l'interface respectivement de l'hydrogène et de l'oxygène, dans le cas de la production de l'eau liquide pour la PEMFC. Etant donné que nous utiliserons de l'oxygène pur :

$$P_{O_2} = P_{c.cath} \cdot [1 - \chi_{H_2O}^{sat}] \quad (IV-3)$$

$P_{c.cath}$: pression de l'oxygène dans l'interface de la surface catalytique de la cathode ;

$\chi_{H_2O}^{sat}$: fraction molaire de saturation d'eau dans le gaz humidifié. Étant donné que nous utiliserons ;

✓ De l'hydrogène pur qui ne contient pas du monoxyde de carbone à l'anode :

$$P_{H_2} = P_{a.anode} \cdot \left[1 - \frac{1}{2} \chi_{H_2O}^{sat}\right] \quad (IV-4)$$

$P_{a.anode}$: pression de l'hydrogène à l'anode dans de la surface catalytique de l'anode.

➤ **Polarisation d'activation**

La polarisation d'activation est plus nécessaire dans la cathode, après de la cinétique de la réduction de l'oxygène, plus lente que de réduire l'hydrogène dans l'anode.

Cette polarisation est due à l'énergie d'activation des réactions aux électrodes. La cinétique chimique aux électrodes est le résultat d'étapes d'interactions complexes avec chacune sa propre cinétique. Cette polarisation d'activation peut être estimée en utilisant l'équation empirique de Tafel sous sa forme détaillée comme suit, [215-217] :

$$\eta_{act} = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln j \quad (IV-5)$$

Cette équation donne la chute de tension sur une électrode. Afin de connaître la chute de tension sur une cellule de pile à combustible, il est nécessaire de connaître les chutes de tension à la cathode et à l'anode. En notant, respectivement, (j_{0-a}) et (j_{0-c}) les courants d'échanges à l'anode et à la cathode, et (A_a) et (A_c) les coefficients de l'équation de Tafel à l'anode et à la cathode, l'expression de la chute de tension sur la cellule est :

$$\eta_{act} = A_a \ln\left(\frac{j}{j_{0-a}}\right) + A_c \ln\left(\frac{j}{j_{0-c}}\right) \quad (IV-6)$$

La valeur de j_{0-c} est beaucoup plus petite, d'un facteur 10^5 , que la valeur de j_{0-a} , il est donc admis que la surtension au niveau de l'anode est négligeable, d'où l'équation (IV-6) peut se mettre sous la forme :

$$\eta_{act} = A_{ac} \ln\left(\frac{j}{b}\right) \quad (IV-7)$$

Avec (A_{ac}), exprimé en (V) et caractérisée par la relation suivante :

$$A_{ac} = A_a + A_c \quad (IV-8)$$

Et (b) exprimée en (mA/cm²) et caractérisée par la relation suivante :

$$b = j_{0-a}^{\frac{A_a}{A_a + A_c}} + j_{0-c}^{\frac{A_c}{A_a + A_c}} \quad (IV-9)$$

A : étant la pente de la droite de Tafel

$$A = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (IV-10)$$

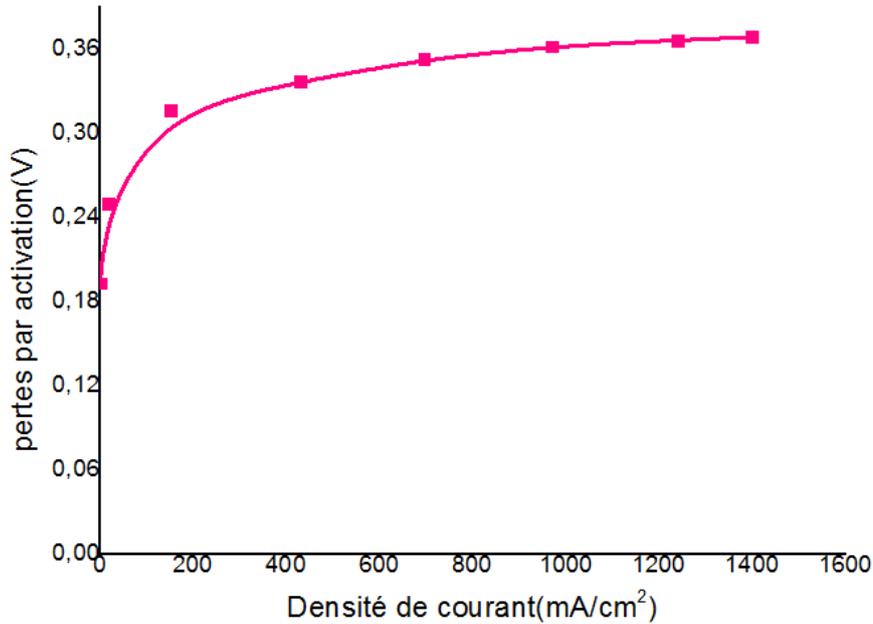


Figure IV.2 : Courbe de polarisation pour les pertes d'activation [216]

La courbe de la figure IV.2 donne un exemple sur l'évolution de la perte de tension par activation qu'une cellule de la pile peut prendre.

➤ *Polarisation ohmique*

Lorsque le débit de combustible augmente, la densité de courant augmente aussi, par contre la résistance interne de l'électrolyte entraîne une diminution de la tension aux bornes des électrodes. On observe une chute de tension (η_{ohm}), aussi appelée pertes ohmiques, et qui sont principalement fonction de la résistance électrique de la membrane. Ces pertes sont dues à des phénomènes conjugués qui sont la résistance électrique de l'électrode, les résistances de contact et la résistance de l'électrolyte au passage des ions. Cette dernière est caractérisée par la conductivité ionique (σ_{H^+}).

Cette résistance est en fait dominante par rapport à la résistance électrique des électrodes, elle dépend principalement de la température. La chute de tension, provoquée par les pertes ohmiques, est exprimée tout simplement par la loi d'Ohm [215] :

$$\eta_{ohm} = R_m \cdot j \quad (IV-11)$$

Où, R_m est la résistance surfacique spécifique de la membrane, elle est aussi notée (ASR : Area Specific Resistance) et est exprimé en ($\Omega \cdot \text{cm}^2$). Elle dépend de la conductivité ionique (protonique) de la membrane (σ_{H^+}) et de son épaisseur (e_m) exprimé en (cm).

$$R_m = \frac{e_m}{\sigma_{H^+}} \quad (IV-12)$$

La conductivité est écrite en fonction de la température et la teneur en eau [216] :

$$\sigma_m = \varepsilon_m \sigma_{m303} \exp\left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (\text{IV-13})$$

σ_{m303} : La conductivité de la membrane à 303 K

$$\sigma_{m303} = \left(0.5139 \frac{\lambda_{H_2O}}{SO_3} - 0.326\right) \quad (\text{IV-14})$$

La ligne droite de la figure IV.3 donne l'évolution de la perte de tension ohmique qu'une cellule de la pile peut prendre.

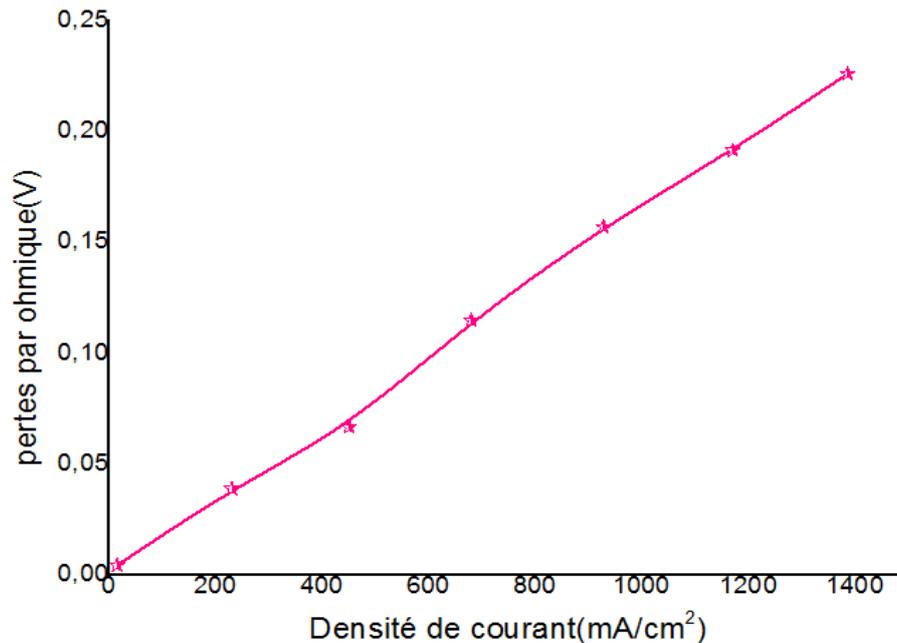


Figure IV.3 : Courbe de polarisation pour les pertes ohmique [216]

Les pertes dues à cette polarisation ohmique (aussi appelée de résistance) peuvent être minimisées en réduisant la résistance de l'électrolyte, (réduction de la section par diminution de l'épaisseur, par exemple), ou bien en augmentant la conductivité ionique de l'électrolyte, (nature du matériau, augmentation de température, etc.).

➤ Polarisation de concentration

Les pertes par concentration ont pour origine la baisse de concentration des réactifs sur la surface des électrodes. Elles apparaissent pour des courants élevés où la concentration des réactifs diminue très fortement en surface des électrodes. Dans le cas de l'air (qui contient normalement 0,21% d'oxygène), la fraction d'oxygène à la surface des électrodes va diminuer, plus ou moins fortement suivant l'intensité du courant, provoquant une chute de la pression partielle d'oxygène (l'arrivée d'oxygène est, par ailleurs, bloquée par l'azote) et par conséquent de la tension [216]. En d'autres termes, c'est la vitesse de réaction qui diminue. Il se passe le même phénomène pour l'anode qui est alimentée en hydrogène. L'équation de Nernst permet de calculer la perte de tension si l'on passe d'une concentration initiale (à l'arrivée du réactif) à une concentration finale. Le cas extrême étant

celui où la concentration finale est égale à zéro ; dans ce cas, on définit une densité de courant limite (j_L), [216] et la surtension de concentration peut prendre la forme :

$$\eta_{con} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right) \quad (IV-15)$$

La densité de courant limite (j_L) est une mesure du débit maximal des gaz, la densité de courant (j) ne peut être supérieure à (j_L). A cette densité de courant limite, la concentration des gaz au niveau des électrodes devient quasi nulle et la tension chute très fortement.

L'utilisation de l'équation de Butler – Volmer (cinétique de réaction) conduit à un résultat similaire avec une équation générale de la forme [217] :

$$\eta_{con} = c \ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right) \quad (IV-16)$$

Où (c) est une constante obtenue empiriquement. On trouve dans la littérature [217], une autre formule, totalement empirique mais donnant de meilleurs résultats, exprimant les pertes par concentration, elle est présentée dans l'équation suivante :

$$\eta_{con} = m. \exp^{(n.j)} \quad (IV-17)$$

Où :

(m) exprimé en (V) et (n) exprimé en (cm^2/mA) sont des coefficients empiriques.

Une autre équation empirique suggérée par Kim et al [218].

$$\eta_{con} = c. \exp\left(\frac{j}{d}\right) \quad (III-18)$$

Avec (c) et (d) étant des coefficients empiriques, des valeurs de $c= 3.10^5$ V et $d=0, 125$ A.cm² ont été suggérées.

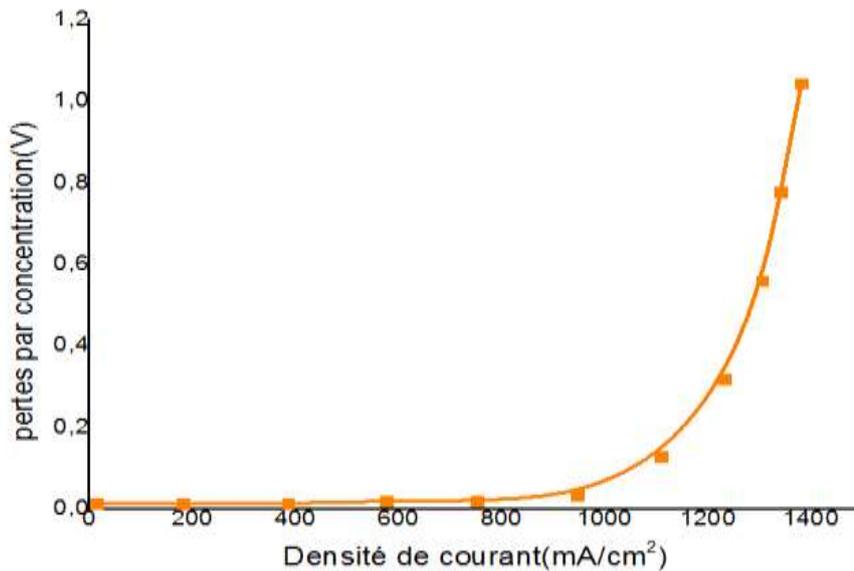


Figure IV.4 : Courbe de polarisation pour les pertes de concentration [216]

La courbe de la figure IV.4 donne l'évolution de la perte de tension par concentration qu'une cellule de la pile peut prendre. Le regroupement des différentes polarisations est présenté dans la figure IV.1.

IV.4.2. Modèle dynamique

IV.4.2.1 Flux dans les canaux de gaz

Dans les canaux, les champs d'écoulement des gaz et des concentrations des réactifs sont, supposés incompressibles, l'équation de continuité, les équations de mouvement, l'énergie et de conservation d'espèces régissant les processus physiques s'écrivent [219], [224] :

➤ Equation de Continuité

L'équation de continuité décrivant la conservation de la masse est utilisée pour l'ensemble de la pile à combustible.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho U}{\partial x} + \frac{\partial \rho V}{\partial y} + \frac{\partial \rho W}{\partial z} = 0 \quad (\text{IV-19})$$

➤ Equation de Mouvement

$$\frac{\partial \rho U}{\partial t} + U \frac{\partial \rho U}{\partial x} + V \frac{\partial \rho U}{\partial y} + W \frac{\partial \rho U}{\partial z} = - \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu^{\text{eff}} \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu^{\text{eff}} \frac{\partial U}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu^{\text{eff}} \frac{\partial U}{\partial z} \right) + S_U \quad (\text{IV-20})$$

$$\frac{\partial \rho V}{\partial t} + U \frac{\partial \rho V}{\partial x} + V \frac{\partial \rho V}{\partial y} + W \frac{\partial \rho V}{\partial z} = - \frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu^{\text{eff}} \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu^{\text{eff}} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu^{\text{eff}} \frac{\partial V}{\partial z} \right) + S_V \quad (\text{IV-21})$$

$$\frac{\partial \rho W}{\partial t} + U \frac{\partial \rho W}{\partial x} + V \frac{\partial \rho W}{\partial y} + W \frac{\partial \rho W}{\partial z} = - \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu^{\text{eff}} \frac{\partial W}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu^{\text{eff}} \frac{\partial W}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu^{\text{eff}} \frac{\partial W}{\partial z} \right) + S_W \quad (\text{IV-22})$$

➤ Equation d'Energie

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial x} + V \frac{\partial T}{\partial y} + W \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha^{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha^{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha^{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S_T \quad (\text{IV-23})$$

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + U \frac{\partial C_k}{\partial x} + V \frac{\partial C_k}{\partial y} + W \frac{\partial C_k}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_k^{\text{eff}} \frac{\partial C_k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_k^{\text{eff}} \frac{\partial C_k}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_k^{\text{eff}} \frac{\partial C_k}{\partial z} \right) + S_{C_k} \quad (\text{IV-24})$$

Où k : représente respectivement O_2, H_2O, H_2

Où, les termes sources et les coefficients de diffusion se différencient d'une équation à une autre, et qui vont se présentés dans ce qui suit : les termes sources de l'équation de mouvement expliquent la résistance de l'écoulement (c'est-à-dire le terme de Darcy) [219] :

$$S_{\vec{U}} = -\varepsilon \frac{\mu}{k} U \rightarrow \quad (\text{IV-25})$$

ε : la porosité ;

k : la perméabilité de chaque milieu de la pile ;

μ : la viscosité dynamique.

- Le terme source de chaleur dans l'équation d'énergie est :

$$S_T = i \eta + \frac{i^2}{\sigma} \quad (\text{IV-26})$$

Où le premier terme est la chaleur produite par la surtension d'activation et le second terme est la chaleur produite par effet joule dans la membrane ou le catalyseur (anode ou cathode).

IV.4.2.2 Couche de catalyseur

La couche de catalyseur est les régions les plus importantes du domaine de calcul computationnel. C'est là que se déroulent les réactions électrochimiques qui consomment ou génèrent les espèces disponibles dans la pile à combustible. Plus précisément les termes source sont utilisés pour remodeler la conception ou la production de ces espèces comme suit :

- Le terme source des espèces dans la couche de catalyseur est défini par les réactions électrochimiques des espèces :

La réaction électrochimique générale est donnée par :



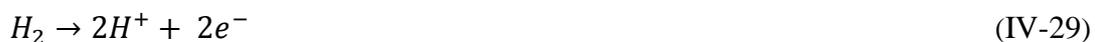
Où, b_k est le coefficient stœchiométrique d'espèce k , et B_k est le composé chimique de la même espèce.

k : le taux de consommation de l'espèce est lié à la densité volumique de courant J (A.m^{-3}) par la relation [219]:

$$S_k = -\frac{b}{nF} J \quad (\text{IV-28})$$

Par convention, le signe du taux de consommation ou production des espèces sera déterminé par le courant électrique.

La réaction électrochimique qui a lieu à l'anode s'écrit comme suit :



Le terme source ' S_k ' où le taux de consommation ou production de chaque espèce du côté anode de l'expression sera donné par :

$$S_{H^+} = -\frac{-2}{2F}J_a = \frac{1}{F}J_a \quad (IV-30)$$

$$S_{H_2} = -\frac{1}{2F}J_a \quad (IV-31)$$

Où, la densité de courant volumique ' J_a ' est définie par l'équation de Butler-Volmer [217]:

$$j_a = a j_{0,a}^{ref} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}} \right) \left[e^{\frac{\alpha_a^c F}{RT} \eta_a} - \frac{1}{e^{\frac{\alpha_a^c F}{RT} \eta_a}} \right] \quad (IV-32)$$

La réaction électrochimique qui a lieu à la cathode s'écrit comme suit :



Et, sa forme générale est la suivante :



Le terme source ' S_k ' où le taux de consommation ou production de chaque espèce du côté cathode de l'expression sera donné par :

$$S_{H^+} = -\frac{-2}{2F}J_c = \frac{1}{F}J_c \quad (IV-35)$$

$$S_{O_2} = -\frac{-1/2}{2F}J_c = \frac{1}{4F}J_c \quad (IV-36)$$

$$S_{H_2O} = -\frac{1}{2F}J_c = \frac{1}{2F}J_c \quad (IV-37)$$

O, la densité de courant volumique ' j_c ' est définie par l'équation de Butler-Volmer :

$$j_c = a j_{0,c}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right) \left[e^{\frac{\alpha_c^c F}{RT} \eta_c} - \frac{1}{e^{\frac{\alpha_c^c F}{RT} \eta_c}} \right] \quad (IV-38)$$

La cinétique de la réaction électrochimique est exprimée par l'équation de Butler-Volmer qui relie la génération du courant dans le volume unitaire aux conditions électrochimiques (concentrations, potentiels et propriétés physiques du catalyseur) [217].

- Le terme source de l'équation de concentration de l'eau dans la membrane due à la force de frottement par les ' H^+ ' est donné par :

$$S_{H_2O} = -\frac{\partial(n.i)}{\partial x} - \frac{\partial(n.i)}{\partial y} - \frac{\partial(n.i)}{\partial z} \quad (IV-39)$$

Où :

$$n = 2.5 \frac{\lambda_{H_2O/SO_3}}{22} \quad (IV-40)$$

$$\lambda_{H_2O/SO_3} = \frac{C_{H_2O}}{\frac{\rho_{sec}}{M_m} - b C_{H_2O}} \quad (IV-41)$$

n : est le coefficient de résistance mesuré aussi appelé le coefficient de transfert de l'eau. On suppose que le coefficient de résistance étant une fonction linéaire du teneur en eau [218]. Le

nombre '2.5' représente le nombre de molécules d'eau traînées par les ions H⁺ déplacés par le champ électrique pour une membrane entièrement hydratée. Le nombre '22' dans le dénominateur décrit la teneur en eau maximum mesuré à l'intérieur de la membrane une fois immergé dans l'eau bouillante. 'i': courant protonique, 'F': constante de Faraday,

λ_{H_2O/SO_3} : Teneur en eau en (mol_{H_2O}/mol_{SO_3})

ρ_{sec}^m : Densité de la membrane sèche ($Kg_{m sec} \cdot m_{sec}^{-3}$)

M_m : Masse moléculaire ($Kg_{m sec} \cdot mol_{SO_3}^{-1}$)

'b': Coefficient d'extension de la membrane est égal à 0.0126.

Tableau IV.1. Les termes sources dans chaque équation [220].

		S_U	S_V	S_W	S_{O_2}	S_{H_2}	S_{H_2O}	S_T
A n o d e	Canal	0	0	0	0	0	0	0
	GDL	$-\varepsilon_{da} \frac{\mu}{k_{da}} U$	$-\varepsilon_{da} \frac{\mu}{k_{da}} V$	$-\varepsilon_{da} \frac{\mu}{k_{da}} W$	0	0	0	0
	Catalyseur	$-\varepsilon_a \frac{\mu}{k_a} U$	$-\varepsilon_a \frac{\mu}{k_a} V$	$-\varepsilon_a \frac{\mu}{k_a} W$	0	$-\frac{J_a}{2F}$	0	$i \cdot \eta + \frac{i^2}{\sigma_{ct}}$
	Membrane	$-\varepsilon_m \frac{\mu}{k_m} U$	$-\varepsilon_m \frac{\mu}{k_m} V$	$-\varepsilon_m \frac{\mu}{k_m} W$	0	0	$-\nabla(n \cdot i)$	$\frac{i^2}{\sigma_m}$
c a t h o d e	Catalyseur	$-\varepsilon_c \frac{\mu}{k_c} U$	$-\varepsilon_c \frac{\mu}{k_c} V$	$-\varepsilon_c \frac{\mu}{k_c} W$	$\frac{J_c}{4F}$	0	$-\frac{J_c}{2F}$	$i \cdot \eta + \frac{i^2}{\sigma_{ct}}$
	GDL	$-\varepsilon_{dc} \frac{\mu}{k_{dc}} U$	$-\varepsilon_{dc} \frac{\mu}{k_{dc}} V$	$-\varepsilon_{dc} \frac{\mu}{k_{dc}} W$	0	0	0	0
	Canal	0	0	0	0	0	0	0

On complète le model de la pile de PEMFC par la définition de coefficients de diffusion

- ✓ La viscosité effective μ^{eff}
- ✓ Le coefficient de diffusion des espèces D_k^{eff}
- ✓ La diffusivité thermique α_k^{eff}

Tableau IV.2. Les coefficients de diffusion dans chaque équation [220].

		μ^{eff}	$D_{O_2}^{eff}$	$D_{H_2}^{eff}$	$D_{H_2O}^{eff}$	α^{eff}
Anode	Canal	$\mu + \mu_t$	0	$D_{H_2} + \frac{\mu_t}{S_C}$	$D_{H_2O} + \frac{\mu_t}{S_{Ct}}$	$\alpha + \frac{\mu_t}{Pr_t}$
	GDL	$r \cdot \mu$	0	$\varepsilon_{da}^{1.5} \cdot D_{H_2}$	$\varepsilon_{da}^{1.5} \cdot D_{H_2O}$	k_{eff}/C_P
	Catalyseur	$r \cdot \mu$	0	$\varepsilon_a^{1.5} \cdot D_{H_2}$	$\varepsilon_a^{1.5} \cdot D_{H_2O}$	k_{eff}/C_P
	Membrane	$r \cdot \mu$	0	0	$\varepsilon_m^{1.5} \cdot D_{H_2O}^{eff}$	k_{eff}/C_P
Cathode	Catalyseur	$r \cdot \mu$	$\varepsilon_c^{1.5} \cdot D_{O_2}$	0	$\varepsilon_c^{1.5} \cdot D_{H_2O}$	k_{eff}/C_P
	GDL	$r \cdot \mu$	$\varepsilon_{dc}^{1.5} \cdot D_{O_2}$	0	$\varepsilon_{dc}^{1.5} \cdot D_{H_2O}$	k_{eff}/C_P
	Canal	$\mu + \mu_t$	$D_{O_2} + \frac{\mu_t}{S_{Ct}}$	0	$D_{H_2O} + \frac{\mu_t}{S_{Ct}}$	$\alpha + \frac{\mu_t}{Pr_t}$

IV.4.2.3 couche de diffusion de gaz

Le transport dans les couches de diffusion de gaz est modélisé comme transport dans les milieux poreux. Le volume de porosité (ε) est défini comme le rapport du volume V disponible pour le débit et du volume physique V de la cellule. Donc [219] :

$$V' = \varepsilon \tag{IV-42}$$

L'équation de continuité dans les couches de diffusion de gaz devient :

$$\nabla \cdot (\rho \varepsilon \mathbf{u}) = 0 \tag{IV-43}$$

Avec : ρ est la dénotation de la densité de mélange de fluide, \mathbf{u} est la vitesse du mélange de fluide et ε est la porosité

L'équation de l'élan se réduit à la loi de darcy :

$$\mathbf{u} = - \frac{k_p}{\mu} \nabla P \tag{IV-44}$$

L'équation de transport de masse dans la couche de diffusion de gaz GDL devient :

$$\nabla \cdot (\rho \varepsilon \mathbf{u} Y_i) - (\rho \varepsilon D \nabla Y_i) = 0 \tag{IV-45}$$

Le coefficient de diffusion des espèces D_k^{eff} est défini pour décrire les effets de la porosité dans les couches de diffusion de gaz poreux et de catalyseur par les corrélations de bruggeman [219] comme :

$$D_k^{eff} = (\varepsilon^{eff})^{1.5} D_k \quad (IV-46)$$

Coefficient de diffusion des gaz D_k (hydrogène, oxygène et de l'eau) effective du milieu poreux est [221] :

$$D_k = D_k^0 \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.5} \cdot \left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (IV-47)$$

Le transfert de chaleur dans la couche de diffusion de gaz peut être modélisé par :

$$\nabla \cdot (\rho \varepsilon \mathbf{u} H) - (\lambda_{eff} \varepsilon \nabla T) = \varepsilon Q \quad (IV-48)$$

Où :

λ_{eff} : la conductivité thermique effective et Q contient la source de chaleur ou couler vers ou à partir du milieu poreux.

La conductivité thermique effective peut être calculée à partir des conductivités thermiques du gaz et du graphite par une expression de Gurau et al [222].

$$\lambda_{eff} = -2\lambda_{gr} + \frac{1}{\frac{\varepsilon}{2\lambda_{gr} + \lambda_g} + \frac{1-\varepsilon}{3\lambda_{gr}}} \quad (IV-49)$$

➤ Equation de l'Energie Cinétique

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + U \frac{\partial \rho k}{\partial x} + V \frac{\partial \rho k}{\partial y} + W \frac{\partial \rho k}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu^{eff} \frac{\partial k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu^{eff} \frac{\partial k}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu^{eff} \frac{\partial k}{\partial z} \right) + P_k - \rho \cdot E \quad (IV-50)$$

La production de l'énergie cinétique (P_k) est prise en considération le gradient verticale (selon y), de la composant longitudinale de la vitesse (c'est à dire U)

$$P_k = \mu_t \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 \quad (IV-51)$$

Où : μ_t : la viscosité turbulente

$$\mu_t = \rho \cdot C_\mu \cdot \frac{k^2}{E} \quad (IV-52)$$

IV.4.2.4 Membrane

La membrane est supposée entièrement humidifiée. Le flux net de l'eau est modélisé comme la trainée électroosmotique de l'eau de l'anode à la cathode et la diffusion arrière de la cathode à l'anode [222].

$$N_w = n_d M_w \frac{i}{F} - \nabla(\rho D_w Y_w) \tag{IV-53}$$

Où,

n_d : coefficient de trainée électro- osmotique ;

D_w : le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane.

Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane $D_{H_2O}^m$ en fonction la température et la teneur en eau [222].

$$D_{H_2O}^m = D' \cdot \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot \frac{\lambda_{H_2O/SO_3}}{a \cdot (17.81 - 78.9a + 108a^2)} \tag{IV-53}$$

Où 'a' est l'activité de l'eau,

D' : coefficient de diffusion mesuré à température constante (30°C) et dans le gonflement de la membrane [222].

Les propriétés de transport des espèces sont données dans le tableau IV.3

Tableau IV.3. Les propriétés de transport [222]

Propriétés	Valeurs
Diffusivité dans le canal de gaz H ₂ , $D_{H_2}^0$	$1.10 \times 10^{-04} \text{ m}^2/\text{s}$
Diffusivité dans le canal de gaz O ₂ , $D_{O_2}^0$	$3.2 \times 10^{-05} \text{ m}^2/\text{s}$
Diffusivité dans le canal de gaz H ₂ O, $D_{H_2O}^0$	$7.35 \times 10^{-05} \text{ m}^2/\text{s}$
Diffusivité dans la membrane H ₂ , $D_{H_2}^{mem}$	$2.59 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Diffusivité dans la membrane O ₂ , $D_{O_2}^{mem}$	$1.22 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

IV.4.2.5 Plaque bipolaire

La plaque bipolaire conduit la chaleur et les électrons. La conduction des électrons est très rapide dans les plaques bipolaires de graphite et la perte potentielle due au transport d'électrons dans la plaque bipolaire est négligeable. Donc la plaque bipolaire est modélisée comme un solide conducteur de chaleur seulement [222].

$$\nabla \cdot (\lambda_{gr} \nabla T) = 0 \tag{IV-54}$$

La conductivité ionique k_e dans la phase d'ion métrique et qui a été incorporé par springer, Zawodzinski, and Gottesfeld [97] comme :

$$k_e = \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \times (0.005139\lambda - 0.00326) \quad (\text{IV-55})$$

De plus, dans l'équation ci-dessus, λ est défini comme le nombre de molécule d'eau par groupe sulfonâtes et à l'intérieur de la membrane. Le teneur en eau peut être supposée en fonction de l'activité de l'eau, a est définie à base des données expérimentales [188] :

$$\lambda = 0.3 + 6a[1 - \tanh(a - 0.5)] + 3.9\sqrt{a}[1 + \tanh\left(\frac{a-0.89}{0.23}\right)] \quad (\text{IV-56})$$

L'activité de l'eau a est définie par :

$$a = \frac{x_{H_2O}P}{p_{sat}} \quad (\text{IV-57})$$

➤ Equation de la pression

Le problème principal, puis de la résolution des équations de Navier- Stokes est la vérification de l'équation de continuité à chaque pas de temps. En effet, en se basant sur les équations de quantité de mouvement discrétisées, il est totalement implicite, on peut se satisfaire à chaque itération de déduire le champ de vitesses à partir du champ de pression.

Cependant, il y a de fortes raisons de croire que le champ ainsi calculé ne respecte pas la condition de conservation de la masse. D'un autre côté, nous ne pourrions pas déduire l'évolution du champ de pression à partir de l'équation de continuité unique [220]. Si l'écoulement est compressible, l'équation de continuité devient l'équation de transport de la masse volumique et l'équation d'énergie est l'équation de transport de la température, et à partir de la loi des gaz parfaits, nous pouvons calculer le champ de pression (on a besoin des algorithmes de type couplage pression-vitesse car le champ de pression n'est pas connu dans le cas incompressible).

L'astuce numérique que nous allons mettre en place pour surmonter cette difficulté est basé sur une méthode développée par « Cf. Peyret R. & Taylor T.D ». [220], cette astuce est basée sur une scission de l'étape temporaire. Réécrivons l'équation de conservation de la quantité de mouvement comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho U^{\rightarrow}) = -U^{\rightarrow} \nabla^{\rightarrow}(\rho U^{\rightarrow}) + \nabla^{\rightarrow} \cdot (\mu^{eff} \nabla^{\rightarrow}(U)) + S_{U^{\rightarrow}} - \nabla^{\rightarrow} P \quad (\text{IV-58})$$

On introduit un temps arbitraire t^* dans l'intervalle $[t, t + \Delta t]$, on trouve :

$$\frac{\rho U^{\rightarrow t+\Delta t} - \rho U^{\rightarrow*}}{\Delta t} + \frac{\rho U^{\rightarrow*} - \rho U^{\rightarrow t}}{\Delta t} = -U^{\rightarrow} \nabla^{\rightarrow}(\rho U^{\rightarrow}) + \nabla^{\rightarrow} \cdot (\mu^{eff} \nabla^{\rightarrow}(U)) + S_{U^{\rightarrow}} - \nabla^{\rightarrow} P \quad (\text{III-59})$$

On pose :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\rho U^{\rightarrow*} - \rho U^{\rightarrow t}}{\Delta t} = -U^{\rightarrow} \nabla^{\rightarrow} (\rho U^{\rightarrow}) + \nabla^{\rightarrow} \cdot (\mu^{\text{eff}} \nabla^{\rightarrow} (U)) + S_{U^{\rightarrow}} \quad (\text{a}) \\ \frac{\rho U^{\rightarrow t+\Delta t} - \rho U^{\rightarrow*}}{\Delta t} = -\nabla^{\rightarrow} P \quad (\text{b}) \end{array} \right. \quad (\text{IV-60})$$

La résolution de la première équation (a) représente l'étape dite de prédiction, elle permet, l'obtention d'un champ provisoire de vitesse $U^{\rightarrow*}(U^*, V^*, W^*)$ calculé uniquement à partir du champ $U^{\rightarrow t}$. Ce champ provisoire ne vérifie à priori pas l'équation de continuité [220].

On introduit l'opérateur ∇^{\rightarrow} sur la deuxième équation, d'où :

$$\nabla^{\rightarrow} \left(\frac{\rho U^{\rightarrow t+\Delta t} - \rho U^{\rightarrow*}}{\Delta t} \right) = -\nabla^{\rightarrow} \cdot (\nabla^{\rightarrow} P) \quad (\text{IV-61})$$

On fait la somme on trouve :

$$\nabla^{\rightarrow} \left(\frac{\rho U^{\rightarrow t+\Delta t}}{\Delta t} \right) - \nabla^{\rightarrow} \left(\frac{\rho U^{\rightarrow*}}{\Delta t} \right) = -\nabla^{\rightarrow} \cdot (\nabla^{\rightarrow} P) \quad (\text{IV-62})$$

$$\nabla^{\rightarrow} \left(\frac{\rho U^{\rightarrow t+\Delta t}}{\Delta t} \right) = 0 \text{ (équation de continuité)} \quad (\text{IV-63})$$

Alors on aura :

$$-\nabla^{\rightarrow} \left(\frac{\rho U^{\rightarrow*}}{\Delta t} \right) = -\nabla^{\rightarrow} \cdot (\nabla^{\rightarrow} P) \quad (\text{IV-64})$$

D'où :

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = \left(\frac{\partial(\rho U^*)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho V^*)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho W^*)}{\partial z} \right) / \Delta t \quad (\text{IV-65})$$

La résolution de l'équation de pression (ci-dessus), nécessite évidemment de fixer des conditions aux limites. La dernière étape de la méthode consiste évidemment à réinjecter le champ de pression, calculé ci-dessus, dans l'équation (b), ce qui permet d'obtenir le champ de vitesse $U^{\rightarrow t+\Delta t}$ (c-à-d $U^{\rightarrow t+\Delta t}, V^{\rightarrow t+\Delta t}, W^{\rightarrow t+\Delta t}$) celui-ci satisfaisant aussi bien à l'équation de quantité de mouvement qu'à l'équation de continuité. C'est l'étape de projection qui a donné son nom à la méthode [220] :

$$U^{\rightarrow t+\Delta t} = U^{\rightarrow*} - \Delta t \cdot \nabla^{\rightarrow} P / \rho \quad (\text{IV-66})$$

Sa projection sur les trois axes donne :

$$U_{IJK}^{\rightarrow t+\Delta t} = U_{IJK}^* - \Delta t \cdot (P_{I+1JK} - P_{IJK}) / (\rho \cdot \Delta x) \quad (\text{IV-67})$$

$$V_{IJK}^{\rightarrow t+\Delta t} = V_{IJK}^* - \Delta t \cdot (P_{IJ+1K} - P_{IJK}) / (\rho \cdot \Delta y) \quad (\text{IV-68})$$

$$W_{IJK}^{\rightarrow t+\Delta t} = W_{IJK}^* - \Delta t \cdot (P_{IJK+1} - P_{IJK}) / (\rho \cdot \Delta z) \quad (\text{IV-69})$$

Il existe d'autres algorithmes qui résolvent le problème de couplage pression-vitesse comme : Simple, Simplec, Piso.

IV.5. Présentation de maillage et des conditions aux limites

Les conditions aux limites sont spécifiées à toutes les limites externes du domaine de calcul ainsi que les limites pour divers transports de masse et équations scalaires à l'intérieur du domaine de calcul [223]

IV.5.1. Conditions initiales

On suppose que la pile est initialement vide (il n'y a pas de réactifs) alors que les concentrations initiales des différentes espèces sont nulles. La vitesse a été initialisée par une valeur aussi nulle [223]

IV.5.2. Conditions aux limites

▪ Les entrées :

Les conditions aux limites sont appliquées à toutes les frontières externes du domaine de calcul. La condition de Dirichlet est utilisée à l'entrée des canaux $\phi = \phi_0$, la vitesse d'entrée est une fonction du courant de la cellule et du rapport d'écoulement stœchiométrique, la zone MEA, et la section transversale du canal. En d'autres termes, le débit massique d'entrée doit être suffisant pour fournir la quantité d'espèces réactives requise pour une densité de courant spécifique et le débit stœchiométrique [223]

▪ Les sorties :

À la sortie des canaux, les conditions aux limites de pression sont spécifiées. On suppose que les gradients sous la forme $\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0$, dans le sens de l'écoulement, des vitesses de pression et des concentrations des espèces sont nulles (condition de Neumann). Sur les parois des canaux et les extrémités de MEA, les conditions aux limites pour la pression, les concentrations des espèces sont aussi du type Neumann [223].

Toutes les conditions initiales et aux limites sont illustrées dans le tableau suivant :

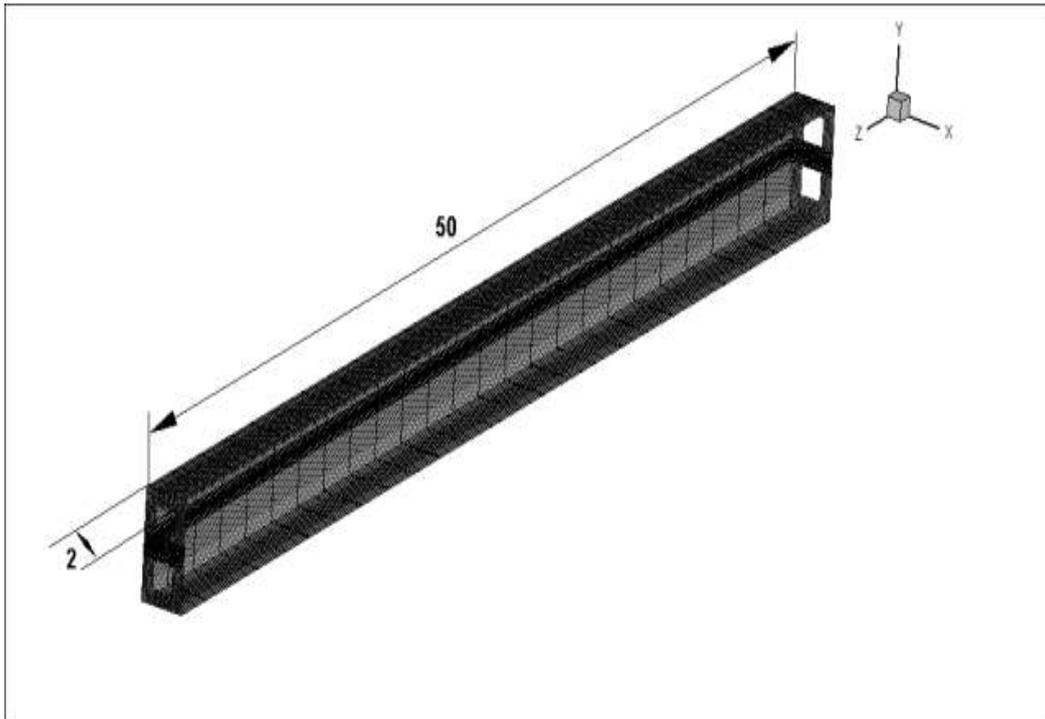


Figure. IV.5 : Présentation du maillage et des conditions aux limites

Tableau IV.4. Conditions aux limites [226].

	U	V	W	P	C_{O_2}	C_{H_2}	C_{H_2O}	T
Entrée du canal	$U = f(y)$	0	0	P_0	$C_{O_2}^0$	0	$C_{H_2O}^0$	T_0
Entrée du canal	$U = f(y)$	0	0	P_0	0	$C_{H_2}^0$	$C_{H_2O}^0$	T_0
Parois	0	0	0	$\frac{\partial P}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial n} = 0$
Sortie du domaine	$\frac{\partial U}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial V}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial W}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial P}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial n} = 0$

IV.6. Résolution des équations par la méthode des volumes finis

IV.6. 1. Principe de la méthode des volumes finis

La méthode devait décrire pour la première fois en 1971 par Patankar et Spalding et publiée en 1980 par Patankar. En analyse numérique, la méthode des volumes finis est utilisée pour résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles, comme la méthode de

différence finies et la méthode des éléments finis. Mais, par contre la méthode de différences finies utilise des approximations de dérivées.

Le principe des volumes finis consiste à discrétiser la forme différentielle des équations de conservations. Le résultat de l'intégration exprime la conservation exacte de la quantité physique (Φ) sur chaque volume de contrôle. Cette relation claire entre l'algorithme numérique et le principe de conservation physique qui détermine l'attraction principale de la méthode des volumes finis et son concept devient plus facile à découvrir [223].

IV.6. 2. Maillage

Le maillage est la subdivision du domaine d'étude en grilles longitudinales et transversales dont l'intersection représente un nœud. La discrétisation du domaine est obtenue par un maillage constitué d'un réseau de points (nœuds) [223].

L'équation aux dérivées partielles est résolue d'une manière approximative sur un maillage. Ce maillage est constitué de volumes finis. Les volumes finis sont des petits volumes appelés **volumes de contrôle** (en 1D), des surfaces en (2D) figure IV.6, des segments en (3D) dont la réunion forme le domaine d'étude (figure IV.7), chacun de ces derniers volumes finis peut être construits autour de point d'un maillage initial. Chacun de ces derniers (volumes de contrôle) contient un nœud dit : « nœud principal ». Pour un nœud principal (P), les points E et W (E : Est, W : West (ouest)) sont des voisins dans la direction X, tandis que N et S (N : Nord (North), S : Sud (South)) sont ceux dans la direction Y. le volume de contrôle entourant (P) sont montrés par les lignes discontinues. Les faces de volume de contrôle sont localisées aux points (e) et (w) dans la direction X, (n) et (s) dans la direction Y.

Un avantage pour la méthode des volumes finis est qu'elle est facilement utilisable avec des maillages non-structurés. En effet, la formulation d'une méthode de volumes finis ne prend pas en compte d'aucune de la complexité du maillage, pour la discrétisation des lois de conservation. D'autre part, les caractéristiques géométriques du maillage peuvent jouer un rôle déterminant en ce qui concerne les flux diffusifs [223].

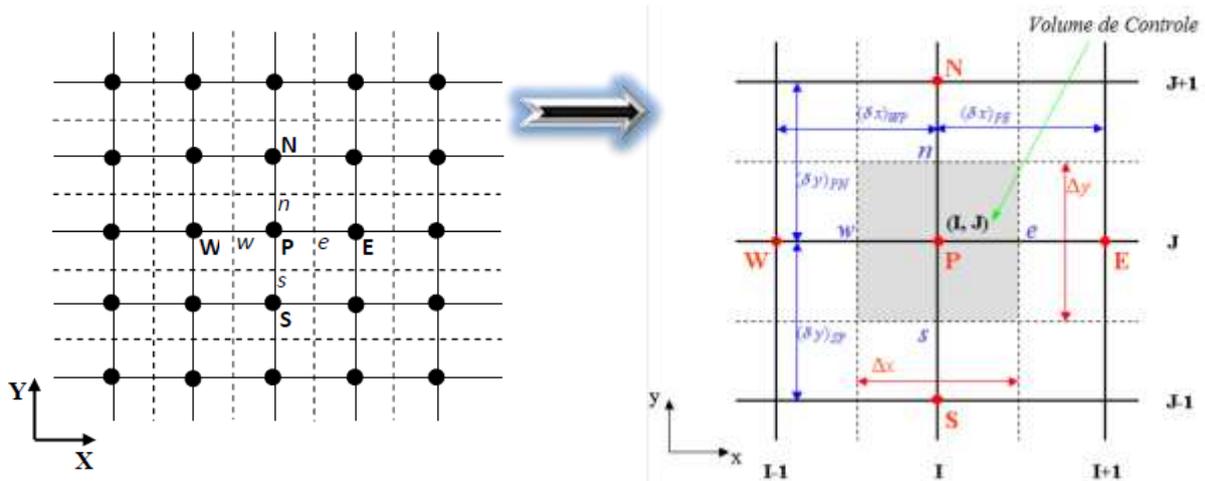


Figure. IV.6 : Résolutions des équations par la méthode volume finis [223]

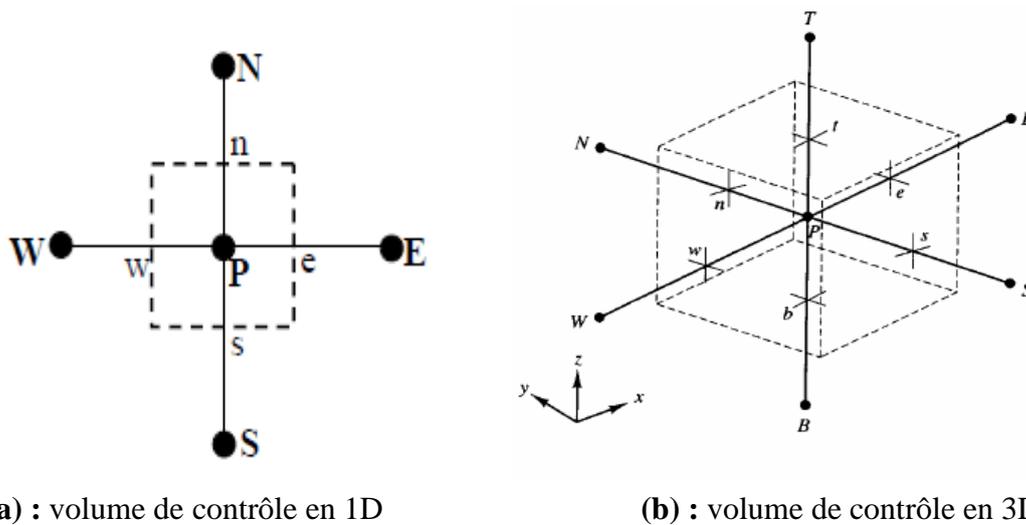
Cette méthode va être appliquée sur les équations de transport, valable pour toutes les équations d'écoulement qui peuvent être écrient sous la forme générale suivante [223] :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \text{div}(\rho u\phi) = \text{div}(\Gamma \cdot \text{grad}(\phi)) + S_\phi \quad (\text{IV-70})$$

Le premier terme représente le terme d'accumulation, le deuxième, le troisième et le quatrième représentent successivement les termes, convectif, diffusif et source.

IV.6.3. Application à l'intégration d'une Equation de Transport

L'évaluation des différentes intégrales de l'équation de convection-diffusion ci-dessous exige qu'on fasse un certain nombre d'approximations de façon à former un système d'équations linéaires liant entre elles les valeurs de la fonction ϕ aux points du maillage P [223].



(a) : volume de contrôle en 1D

(b) : volume de contrôle en 3D

Figure. IV.7 : Volume de contrôle

$$\iint_{VC}^{t+\Delta t} \left(\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \frac{\partial \rho U \phi}{\partial x} + \frac{\partial \rho V \phi}{\partial y} + \frac{\partial \rho W \phi}{\partial z} \right) dv dt = \iint_{VC}^{t+\Delta t} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + S_\phi \right) dv dt$$

$$dv = dx \cdot dy \cdot dz \tag{IV-71}$$

L'approche du type volume de contrôle exige que l'on définisse autour du point P un volume élémentaire sur lequel on va intégrer l'équation aux dérivées partielles. Pour deux points voisins, les volumes de contrôle respectifs doivent posséder un côté commun. Il a suivi que la réunion de tous les volumes de contrôle couvre l'ensemble du domaine de calcul. Cette propriété fondamentale va nous permettre de mettre en évidence des propriétés de conservation des flux locaux et globaux [223].

IV.6.4. Discrétisation des Différents Termes

- **Terme de Stockage**

$$\iint_{VC}^{t+\Delta t} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi) \right) \cdot dt \cdot dx \cdot dy \cdot dz = (\rho \phi) \Big|_t^{t+\Delta t} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z = ((\rho \phi)_p)^{t+\Delta t} - (\rho \phi)_p^t \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$$

$$\tag{IV-72}$$

- **Terme Convectif Suivant x**

$$\iint_{VC}^{t+\Delta t} \left(\frac{\partial \rho U \phi}{\partial x} \right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot dt = (\rho U \phi) \Big|_w^e \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t = ((\rho U \phi)_e - (\rho U \phi)_w) \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t$$

$$\tag{IV-73}$$

$$\iint_{VC}^{t+\Delta t} \left(\frac{\partial \rho U \phi}{\partial x} \right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot dt = (F_e \phi_E - F_w \phi_W) \cdot \Delta t \tag{IV-74}$$

Avec :

$$F_e = \rho \cdot U_e \cdot \Delta y \cdot \Delta z \tag{IV-75}$$

$$F_w = \rho \cdot U_w \cdot \Delta y \cdot \Delta z \tag{IV-76}$$

- **Terme Convectif Suivant y**

$$\int_{t}^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial \rho V \phi}{\partial y} \right) dy dx dz dt = (\rho V \phi)|_s^n \cdot \Delta x \cdot \Delta z \cdot \Delta t = ((\rho V \phi)_n - (\rho V \phi)_s) \cdot \Delta x \cdot \Delta z \cdot \Delta t = (F_n \phi_N - F_s \phi_S) \cdot \Delta t \quad (IV-77)$$

Avec :

$$F_n = \rho \cdot V_n \cdot \Delta x \cdot \Delta z \quad (IV-78)$$

$$F_s = \rho \cdot V_s \cdot \Delta x \cdot \Delta z \quad (IV-79)$$

• **Terme Convectif Suivant z**

$$\int_{t}^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial \rho W \phi}{\partial y} \right) dy dx dz dt = (\rho W \phi)|_b^t \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta t = ((\rho W \phi)_t - (\rho W \phi)_b) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta t = (F_t \phi_T - F_b \phi_B) \cdot \Delta t \quad (IV-80)$$

Avec :

$$F_t = \rho \cdot W_t \cdot \Delta x \cdot \Delta y \quad (IV-81)$$

$$F_b = \rho \cdot W_b \cdot \Delta x \cdot \Delta y \quad (IV-82)$$

• **Terme Diffusif Suivant x**

$$\int_{t}^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \right) dx dy dz dt = \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)|_w^e \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t = \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_e - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_w \right) \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t = \left(\Gamma_e \frac{\phi_E - \phi_P}{\delta X_{PE}} - \Gamma_w \frac{\phi_P - \phi_W}{\delta X_{WP}} \right) \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t = \left(\frac{\Gamma_e \Delta y \cdot \Delta z}{\delta X_{PE}} \cdot (\phi_E - \phi_P) - \frac{\Gamma_w \Delta y \cdot \Delta z}{\delta X_{WP}} \cdot (\phi_P - \phi_W) \right) \cdot \Delta t = (D_e \cdot (\phi_E - \phi_P) - D_w \cdot (\phi_P - \phi_W)) \cdot \Delta t \quad (IV-83)$$

Avec :

$$D_e = \frac{\Gamma_e \Delta y \cdot \Delta z}{\delta X_{PE}} \quad (IV-84)$$

$$D_w = \frac{\Gamma_w \Delta y \cdot \Delta z}{\delta X_{WP}} \quad (IV-85)$$

• **Terme Diffusif Suivant y**

$$\int_{t}^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \right) dx dy dz dt = \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)|_s^n \cdot \Delta x \cdot \Delta z \cdot \Delta t = \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \Big|_n - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \Big|_s \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta z \cdot \Delta t = \left(\Gamma_n \frac{\phi_N - \phi_P}{\delta X_{PN}} - \Gamma_s \frac{\phi_P - \phi_S}{\delta X_{SP}} \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta z \cdot \Delta t = \left(\frac{\Gamma_n \Delta x \cdot \Delta z}{\delta X_{PN}} \cdot (\phi_N - \phi_P) - \frac{\Gamma_s \Delta x \cdot \Delta z}{\delta X_{SP}} \cdot (\phi_P - \phi_S) \right) \cdot \Delta t = (D_n \cdot (\phi_N - \phi_P) - D_s \cdot (\phi_P - \phi_S)) \cdot \Delta t \quad (IV-86)$$

Avec :

$$D_n = \frac{\Gamma_n \Delta x \Delta z}{\delta X_{PN}} \quad (\text{IV-87})$$

$$D_s = \frac{\Gamma_s \Delta x \Delta z}{\delta X_{SP}} \quad (\text{IV-88})$$

- **Terme Diffusif Suivant z**

$$\begin{aligned} \iint_t^{t+\Delta t} \text{VC} \left(\frac{\partial}{\partial z} (\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z}) \right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz \cdot dt &= \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \Big|_b^t \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta t = \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_t - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_b \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta t = \\ &= \left(\Gamma_t \frac{\phi_T - \phi_P}{\delta X_{PT}} - \Gamma_b \frac{\phi_P - \phi_B}{\delta X_{BP}} \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta t = \left(\frac{\Gamma_t \Delta x \Delta y}{\delta X_{PT}} \cdot (\phi_T - \phi_P) - \frac{\Gamma_b \Delta x \Delta y}{\delta X_{BP}} \cdot (\phi_P - \phi_B) \right) \cdot \Delta t = \\ &= (D_t \cdot (\phi_T - \phi_P) - D_b \cdot (\phi_P - \phi_B)) \cdot \Delta t \end{aligned} \quad (\text{IV-89})$$

Avec :

$$D_t = \frac{\Gamma_n \Delta x \Delta y}{\delta X_{PT}} \quad (\text{IV-90})$$

$$D_b = \frac{\Gamma_b \Delta x \Delta z}{\delta X_{BP}} \quad (\text{IV-91})$$

- **Terme Source**

$$\iint_t^{t+\Delta t} \text{VC} (S_\phi) dv \cdot dt = S_\phi \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t = (S_P \cdot \phi_P + S_u) \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t \quad (\text{IV-92})$$

On considère que le terme source S_ϕ est linéaire par rapport (ϕ). Après une substitution dans l'équation de transport-diffusion et en appliquant un schéma implicite pour le temps, on obtient la forme discrétisée suivante [223] :

$$\begin{aligned} a_p^0 &= (\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_P^t) + (F_e \phi_e^{t+\Delta t} - F_w \phi_w^{t+\Delta t}) + (F_n \phi_n^{t+\Delta t} - F_s \phi_s^{t+\Delta t}) + (F_t \phi_t^{t+\Delta t} - F_b \phi_b^{t+\Delta t}) = \\ &= \left(D_e (\phi_E^{t+\Delta t} - \phi_P^{t+\Delta t}) \right) + \left(D_w (\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_W^{t+\Delta t}) \right) + \left(D_n (\phi_N^{t+\Delta t} - \phi_P^{t+\Delta t}) \right) - \left(D_s (\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_S^{t+\Delta t}) \right) + \\ &+ \left(D_t (\phi_T^{t+\Delta t} - \phi_P^{t+\Delta t}) \right) - \left(D_b (\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_B^{t+\Delta t}) \right) + (S_P \cdot \phi_P^{t+\Delta t} + S_u) \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \end{aligned} \quad (\text{IV-93})$$

Avec :

$$a_p^0 = \rho \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} \quad (\text{IV-94})$$

Pour obtenir une forme finale, on doit choisir un schéma de discrétisation des termes convectifs. Le schéma employé pour la discrétisation est le schéma hybride. Ce schéma, dont la précision spatiale est réduite au premier ordre, possède les propriétés de transport et de conservation [223].

Après un réarrangement, on aura :

$$a_p \phi_P^{t+\Delta t} = a_w \phi_W^{t+\Delta t} + a_e \phi_E^{t+\Delta t} + a_s \phi_S^{t+\Delta t} + a_n \phi_N^{t+\Delta t} + a_b \phi_B^{t+\Delta t} + a_t \phi_T^{t+\Delta t} a_p^0 \phi_P^t + S_u \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \quad (\text{IV-95})$$

Les coefficients $a_m (m = w, e, s, n)$ sont donnés par :

$$a_w = \max(F_w, D_w + \frac{F_w}{2}, 0) \quad (\text{IV-96})$$

$$a_e = \max(-F_e, D_e + \frac{F_e}{2}, 0) \quad (\text{IV-97})$$

$$a_s = \max(F_s, D_s + \frac{F_s}{2}, 0) \quad (\text{IV-98})$$

$$a_w = \max(F_w, D_w + \frac{F_w}{2}, 0) \quad (\text{IV-99})$$

$$a_n = \max(-F_n, D_n + \frac{F_n}{2}, 0) \quad (\text{IV-100})$$

$$a_b = \max(F_b, D_b + \frac{F_b}{2}, 0) \quad (\text{IV-101})$$

$$a_t = \max(-F_t, D_t + \frac{F_t}{2}, 0) \quad (\text{IV-102})$$

Alors :

$$a_p = a_p^0 + a_w + a_e + a_s + a_n + a_b + a_t - S_p \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \quad (\text{IV-103})$$

Cette formulation est valable pour n'importe quelle localisation des interfaces entre les mailles. Elle permet de fournir des solutions physiquement acceptables aux problèmes sans toutefois garantir la précision de la solution obtenue.

IV.6.5. Discrétisation de l'Equation de Pression

L'équation a la forme de l'équation de poisson [223] :

$$\nabla(\Gamma \cdot \nabla(\phi)) + S_\phi = 0 \quad (\text{IV-104})$$

D'où sa forme discrétisée :

$$a_p \cdot \phi_P = a_w \cdot \phi_W + a_e \cdot \phi_E + a_s \cdot \phi_S + a_n \cdot \phi_N + a_b \cdot \phi_B + a_t \cdot \phi_T + S_\phi \cdot \Delta V \quad (\text{IV-105})$$

Où les différents coefficients :

$$a_e = \frac{\Gamma_e \cdot \Delta y \cdot \Delta z}{\delta x_{pe}} \quad (\text{IV-106})$$

$$a_w = \frac{\Gamma_w \cdot \Delta y \cdot \Delta z}{\delta x_{wp}} \quad (\text{IV-107})$$

$$a_n = \frac{\Gamma_n \cdot \Delta x \cdot \Delta z}{\delta x_{NP}} \quad (\text{IV-108})$$

$$a_s = \frac{\Gamma_s \cdot \Delta x \cdot \Delta z}{\delta x_{SP}} \quad (\text{IV-109})$$

$$a_t = \frac{\Gamma_t \cdot \Delta x \cdot \Delta y}{\delta x_{TP}} \quad (\text{IV-110})$$

$$a_b = \frac{\Gamma_b \cdot \Delta x \cdot \Delta y}{\delta x_{BP}} \quad (\text{IV-111})$$

$$a_p = a_w + a_e + a_s + a_n + a_b + a_t \quad (\text{IV-112})$$

IV.6.6. Résolution du système d'équations

Après la discrétisation de l'équation du transport, nous obtenons un système d'équations algébriques linéaires. La complexité de la résolution et la taille des résultats dépendants, de la dimensionnalité du problème, du nombre de nœuds de la grille et de la manière de discrétisation. Dans ce travail, nous utilisons la méthode ADI (alternating directions implicit) pour résoudre le système d'équations résultant de la discrétisation de l'équation du transport et la méthode itérative de Gauss-Seidel pour résoudre celui résultant de la discrétisation de l'équation de pression (équation de poisson) [223].

➤ Schémas Implicite ADI

La méthode implicite est une méthode qui n'est pas restreinte au critère de stabilité, c'est-à-dire qu'elle est stable pour tout Δt : autrement dit elle est inconditionnellement stable: l'une de ces méthodes implicite est la méthode (ADI): elle est très efficace pour la résolution des problèmes des phénomènes de transport, tridimensionnels [223].

Cette méthode consiste à diviser le pas de temps Δt en trois pas :

Le premier pas $t \rightarrow t + \Delta t / 3$ en prenant l'implicite suivant x au temps $(t + \Delta t / 3)$ et l'explicite suivant y et z au temps (t)

$$-a_b \phi_{I-1,J,K-1}^{\frac{1}{3}} + a_p \phi_{I,J,K}^{\frac{1}{3}} - a_e \phi_{I+1,J,K}^{\frac{1}{3}} = a_s \phi_{I,J-1,K}^0 + a_n \phi_{I,J+1,K}^0 + a_b \phi_{I,J,K-1}^0 + a_t \phi_{I,J,K+1}^0 + a_p \phi_{I,J,K}^0 + S_u \Delta \quad (\text{IV-113})$$

Le deuxième pas $t + \Delta t / 3 \rightarrow t + 2.\Delta t / 3$ en prenant l'implicite suivant y au temps $(t + 2.\Delta t / 3)$ et l'explicite suivant x et z au temps $(t + \Delta t / 3)$

$$-a_s \phi_{I-1,J,K-1}^{\frac{2}{3}} + a_p \phi_{I,J,K}^{\frac{2}{3}} + a_n \phi_{I+1,J,K}^{\frac{2}{3}} = a_w \phi_{I,J-1,K}^{1/3} + a_e \phi_{I,J+1,K}^{1/3} + a_b \phi_{I,J,K-1}^{1/3} + a_t \phi_{I,J,K+1}^{1/3} + a_p^0 \phi_{I,J,K}^{1/3} + S_u \Delta V \quad (\text{IV-114})$$

Le troisième pas $t + 2.\Delta t / 3 \rightarrow t + \Delta t$ en prenant l'implicite suivant z au temps $(t + \Delta t)$ et l'explicite suivant x et y au temps $(t + 2.\Delta t / 3)$

$$-a_b \phi_{I-1,J,K-1}^1 + a_p \phi_{I,J,K}^1 + -a_t \phi_{I+1,J,K}^1 = a_w \phi_{I,J-1,K}^{2/3} + a_e \phi_{I,J+1,K}^{2/3} + a_s \phi_{I,J,K-1}^{2/3} + a_n \phi_{I,J,K+1}^{2/3} + a_p^0 \phi_{I,J,K}^{2/3} + S_u \Delta V \quad (\text{IV-115})$$

Avec :

$$0 \rightarrow t ; \frac{1}{3} \rightarrow t + \Delta t / 3 ; \frac{2}{3} \rightarrow t + 2.\Delta t / 3 ; 1 \rightarrow t + \Delta t$$

➤ Résolution de l'équation de pression (méthode de Gauss Seidel)

Afin de discrétiser l'équation de pression, on trouve la relation générale qui a la forme suivante [223] :

$$a_p \cdot \phi_{I,J,K} = a_w \cdot \phi_{I,J,K} + a_e \cdot \phi_{I,J,K} + a_s \cdot \phi_{I,J,K} + a_n \cdot \phi_{I,J,K} + a_b \cdot \phi_{I,J,K} + a_t \cdot \phi_{I,J,K} + b_{I,J,K} \quad (\text{IV-116})$$

La méthode **de Gauss Seidel** consiste à estimer une solution $\phi_{I,J,K}$ dans l'itération n , pour calculer $\phi_{I,J,K}^{n+1}$ à partir de :

$$\phi_{I,J,K}^{n+1} = (a_w \cdot \phi_{I,J,K}^{n+1} + a_e \cdot \phi_{I,J,K}^n + a_s \cdot \phi_{I,J,K}^{n+1} + a_n \cdot \phi_{I,J,K}^n + a_b \cdot \phi_{I,J,K}^{n+1} + a_t \cdot \phi_{I,J,K}^n + b_{I,J,K}) / a_p \quad (\text{IV-117})$$

$$\text{La condition de convergence est : } \sum \left| \frac{\phi_{I,J,K}^{n+1} - \phi_{I,J,K}^n}{\phi_{I,J,K}^{n+1}} \right| \leq \varepsilon \quad (\text{IV-118})$$

Si la condition n'est pas vérifiée, on pose que $\phi_{I,J,K}^n = \phi_{I,J,K}^{n+1}$ et on recalcule jusqu'à la convergence.

IV.7. Le modèle physique et domaine de calcul

Pour réduire la demande et la complexité de calcul, un seul tour du canal droit a été utilisé dans le domaine du calcul, La figure (1a) montrée un schéma en 3D d'une cellule de carburant ; la figure (1b) illustre le modèle physique bidimensionnel à étudier, qui présente une coupe longitudinale dans le sens de l'écoulement (catalyseur, membrane, couche de diffusion) pour voir les multi-phénomènes qui passent dans cette dernière [220], [224].

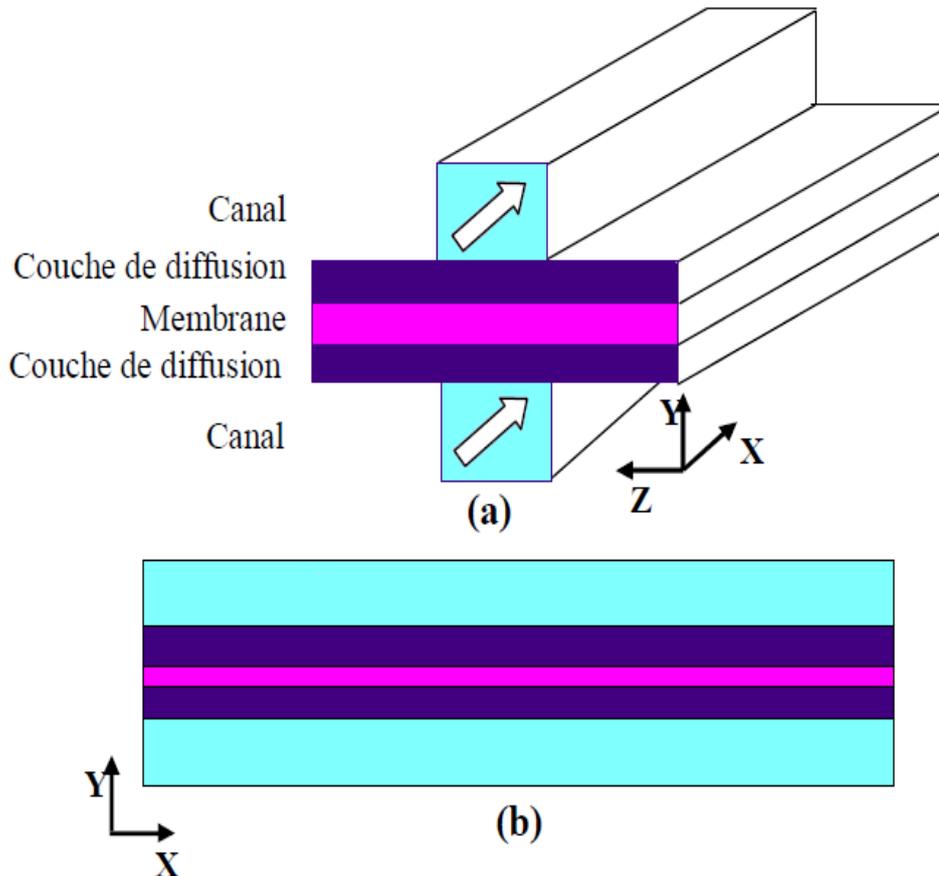


Figure. IV.8 : Présentation du domaine d'étude de la cellule de carburant [220]

La simulation d'une pile à combustible complète aurait besoin d'un matériel informatique puissant et d'un temps de simulation excessivement long. Le domaine de calcul est donc limité à un canal d'écoulement droit. Il se compose de deux canaux d'écoulement de gaz cathodique et anodique, de la cathode, de l'anode et de la membrane (figure IV.8).

L'application du modèle dans Fluent nécessite deux étapes majeures. La première consiste à produire le schéma et le maillage de la cellule en utilisant un logiciel adapté au code CFD à savoir GAMBIT, version 2.4.6. Les différentes zones de la cellule sont spécifiées en leur affectant respectivement les caractéristiques physiques appropriées. La deuxième étape consiste

à exporter le schéma de la cellule vers Fluent et à définir les conditions aux limites de l'écoulement afin d'effectuer la simulation [220].

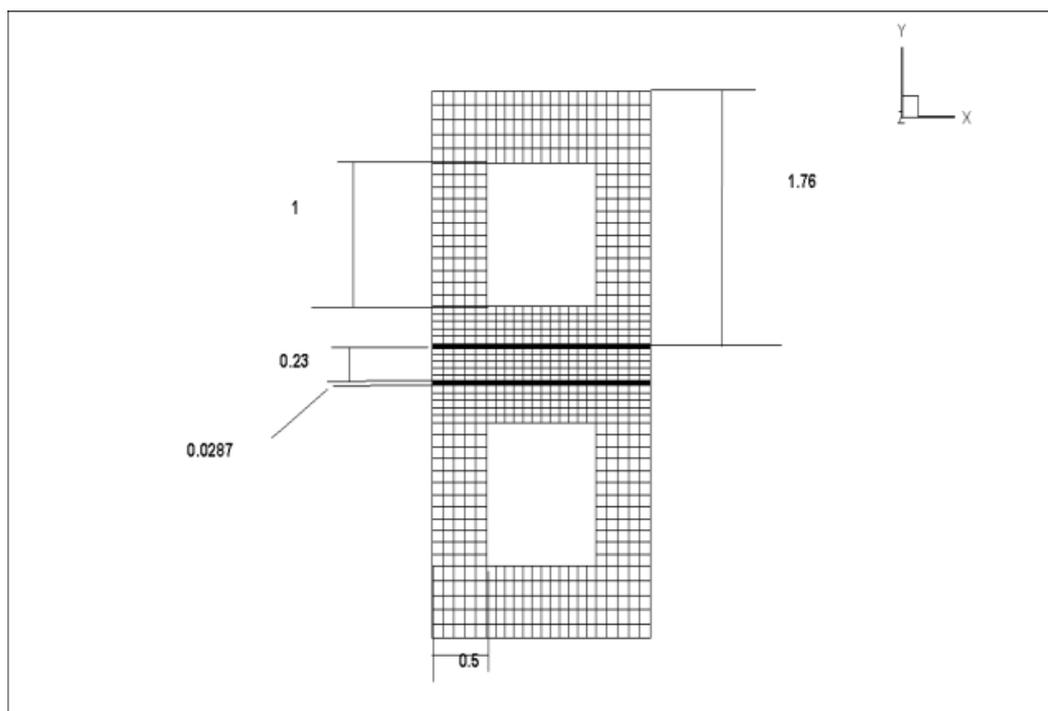
- **ANSYS-FLUENT**

ANSYS Fluent est le logiciel de dynamique des fluides (CFD) le plus puissant du marché pour aller plus vite et plus loin dans l'optimisation de la performance de vos produits. ANSYS Fluent offre des fonctionnalités éprouvées de modélisation physique et fournit des résultats rapides et précis pour une très large gamme d'application CFD et multiphasiques.

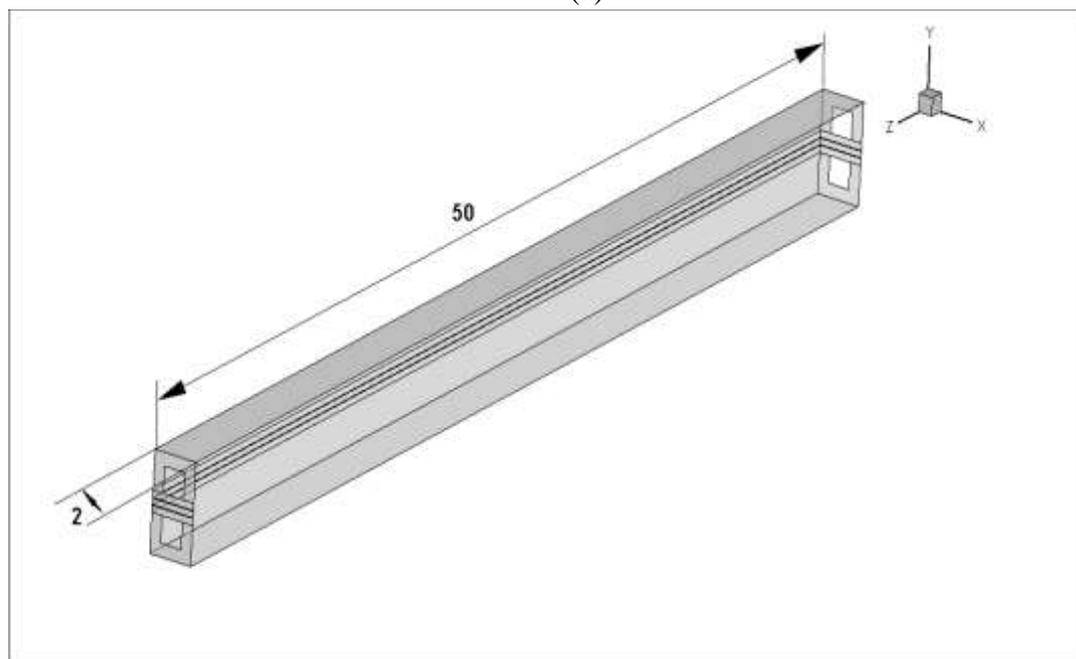
ANSYS Fluent offre un très large éventail de fonctionnalités pour modéliser les phénomènes physiques d'écoulement fluide, de turbulence, de transfert de chaleur et de réaction chimique. Ses applications industrielles vont de l'écoulement d'air autour d'une aile d'avion, à la combustion à l'intérieur d'un four ; des colonnes à bulles aux plates-formes pétrolières ; du flux sanguin à la fabrication de semi-conducteurs ; de la conception de salles blanches aux usines de traitement d'eaux usées [220]. Des modèles spécifiques dédiés à la combustion interne, l'aéroacoustique, les turbomachines et les systèmes multiphasiques viennent élargir la panoplie de ses applications.

- **Gambit**

Un logiciel de maillage édité par la société ANSYS depuis 2006 (l'éditeur historique du logiciel était la société *Fluent*). Ce logiciel permet de créer sa propre géométrie avec un grand degré de liberté et une grande précision, ou d'importer celle-ci depuis un fichier CAO. Il assure également le maillage automatique de surfaces et de volumes en parallèle de l'introduction de conditions aux limites. Gambit est souvent considéré comme un logiciel de référence par les modélisateurs utilisant Fluent [220].



(a)



(b)

Figure. IV.9 : Vue d'un maillage de domaine de calcul numérique : (a) X-y, (b) X-Y-Z [224]

Tous les paramètres de la géométrie sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau IV.5. Condition de fonctionnement de la cellule [224]

Parameters	Symbol	Value
Anode Reference Exchange Current Density (A/cm ²)	$A_{s,i_{a,ref}}$	25000
Cathode Reference Exchange Current Density (A/cm ²)	$A_{s,i_{c,ref}}$	0.5
Anode Reference Concentration (kmol/m ³)	$C_{h,ref}$	1
Cathode Reference Concentration (kmol/m ³)	$C_{o,ref}$	1
Anode concentration exponent	$C_{h,exp}$	0.5
Cathode concentration exponent	$C_{o,exp}$	1
Anode Exchange Coefficient	α_a	0.5
Cathode Exchange Coefficient	α_c	1
Hydrogen Reference Diffusivity (m ² /s)	$D_{h,ref}$	0.00011
Oxygen Reference Diffusivity (m ² /s)	$D_{o,ref}$	3.23×10^{-5}
Vapor Reference Diffusivity (m ² /s)	$C_{h2o, ref}$	7.35×10^{-5}
Another Species Reference Diffusivity (m ² /s)		3×10^{-5}
Open circuit voltage(V)	V_{oc}	1.115775
Specific leakage current (A/m ³)		0
Porosity of GDL	ϵ_d	0.4
Viscous Resistance of GDL (1/m ²)		$1 \times 10^{+12}$
Porosity of CL	ϵ_{ct}	0.4
Surface/Volume Ratio of Catalyst Layer (1/m)		200000
Porosity of Membrane	ϵ_m	0.4
Membrane Equivalent Weight (kg/kmol)		1100
Membrane Protonic Conduction Coefficient		1
Membrane Protonic Conduction Exponent		1
Faraday constant (C mol ⁻¹)	F	96,487

Tableau IV.6. Les paramètres physiques et géométriques pour les conditions de base [224]

Operating parameters	Symbol	Value
Relative humidity of inlet fuel and air (%)	RH_a, RH_c	100
Humidified Temperature (K)	T	353.15
Operating Temperature (K)	T	353.15

Outlet Temperature (K)		T_{out}	353.15
fuel inlet	Flow Rate (kg/s)	FR_{H2}	6.632×10^{-8}
	Temperature (K)	T_{in}	353.15
	Hydrogen mass fraction	X_{H2}	0.378
	Water mass fraction	$X_{a, H2O}$	0.621
Air inlet	Flow Rate (kg/s)	FR_{O2}	9.752×10^{-7}
	Temperature (K)	T_{in}	353.15
	Oxygen mass fraction	X_{O2}	0.208
	Water mass fraction	$X_{c, H2O}$	0.103
Channel length (mm)		L	50
Channel width (mm)		W	1
Channel height (mm)		H_{ch}	1
Gas diffusion layer thickness(mm)		Th_d	0.26
Wet membrane thickness (Nafion_ 117) (mm)		Th_m	0.23
Catalyst layer thickness (mm)		Th_c	0.0287
Fuel stoichiometric ratio ξ_{H2}		ξ_{H2}	2
Air stoichiometric ratio ξ_{O2}		ξ_{O2}	2
Gauge pressure (Pa)		P	303975
Outlet Temperature (K)		T_{out}	353.15

Après la réalisation du modèle physique et l'implémentation dans fluent avec toutes les conditions de fonctionnement de la cellule, les paramètres physiques et géométriques pour les conditions de base, on obtient la réponse de courbe de polarisation tension- courant, c'est la façon la plus facile d'évaluer la performance électrique de la pile PEM.

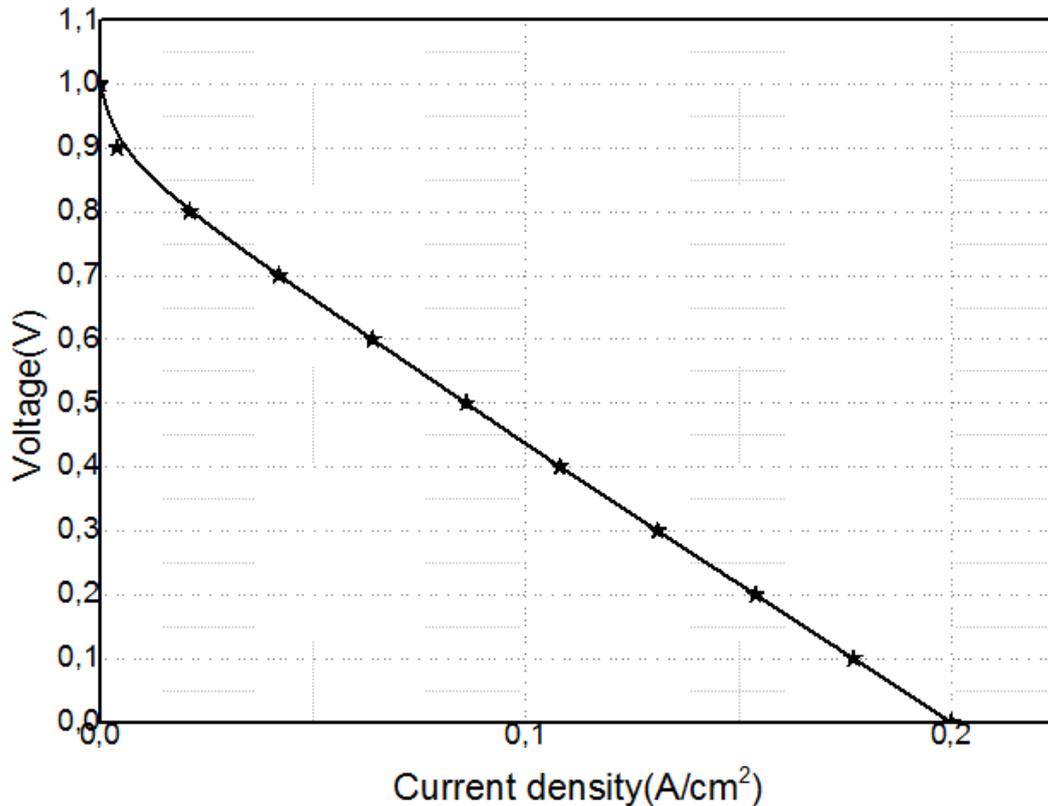


Figure. IV.10: Courbe de polarisation de PEMFC dans le cas de base [224]

La courbe de polarisation est obtenue en enregistrant la tension de la pile à combustible en faisant varier la densité de courant, ou inversement pour mesurer le courant produit à une tension différente. Cette courbe de polarisation montre trois parties où un phénomène de perte prédomine sur les autres. La première zone est la zone d'activation prédomine à faible densité de courant $I=0$ (A/cm²), il dépend de l'activité des espèces impliquées dans les réactions électrochimiques et principalement les pressions partielles des réactifs et des produits, l'activité du catalyseur et de la surface développée par celui-ci. La seconde zone est la polarisation ohmique, les pertes dans cette zone sont principalement dues à la surtension cathodique car la réduction de l'oxygène est une cinétique de réaction limitée par rapport à l'oxydation de l'hydrogène. La troisième partie est la région de concentration où la densité de courant est élevée $I=0.177$ (A/cm²) dans le cas de base, le flux maximum de réactif est atteint à l'une des deux électrodes et la concentration des réactifs au niveau de la surface électro active devient très faible.

IV.8. Procédure de calcul

La procédure de calcul requiert un certain nombre d'opérations au préalable dont le synoptique global est donné en figure IV.11 [220].

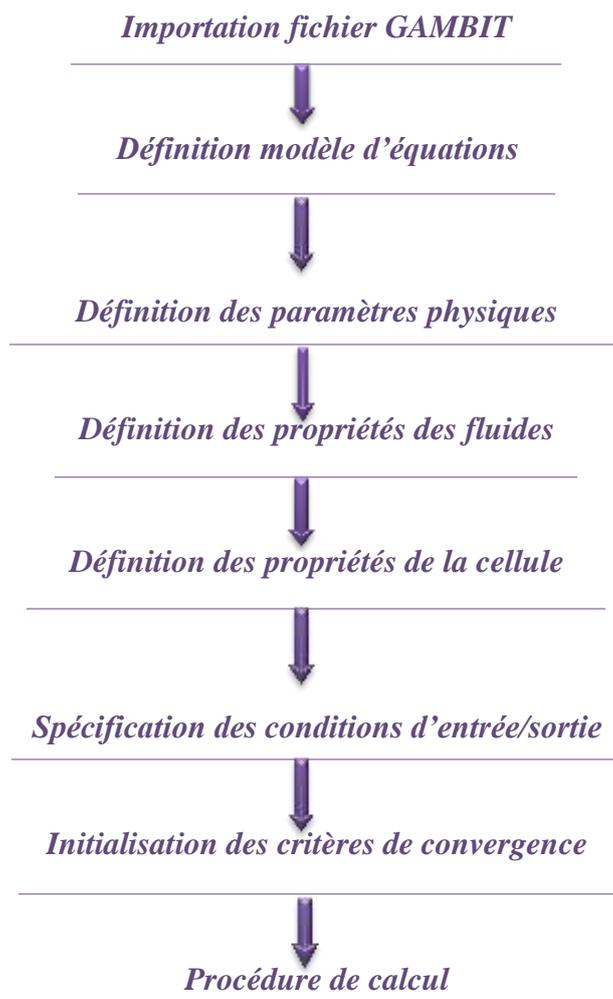


Figure IV.11 : Procédure générale de simulation.

Conclusion

Dans ce chapitre, une explication détaillée de la mise en œuvre numérique et quelques techniques étudiées dans cette thèse de recherche pour un modèle générale de la pile à combustible PEM ont été présentées. Ce schéma numérique a démontré des performances supérieures lors de la manipulation de la rigidité du système de pile à combustible PEM.

Après l'implémentation du modèle, les résultats obtenus sont montrés et discutés dans le chapitre suivant. Néanmoins, les difficultés rencontrent au niveau de la numérisation étaient la résolution et la discrétisation des équations par la méthode de volumes finis.

Chapitre V

*Validation du Modèle et
résultats*

Introduction

Le présent chapitre a pour but de regrouper les résultats de la validation du modèle ainsi que l'étude du comportement transitoire de la pile à combustible PEMFC. En effet, les effets de plusieurs paramètres sur l'écoulement de gaz dans les canaux, la consommation des réactifs ainsi que la performance électrique ont été considérées, tels que : l'effet de la porosité de la couche de diffusion, l'effet de la pression d'entrée de chaque canal. D'autre part, les champs dynamiques des phénomènes de la pile à combustible pour les conditions de base ont été aussi pris en considération.

V.1 Validation du modèle

Afin de valider le modèle établi dans cette étude, les résultats obtenus ont été confrontés aux résultats expérimentaux de B. Cheng [225] ainsi qu'aux résultats numériques de N. Pourmahmoud [226] en termes de courbe de polarisation. Il est à noter que les courbes de polarisation sont fortement liées aux distributions de chaque espèce dans une pile à combustible PEM et peuvent également être mesurées directement et avec précision grâce à des expériences.

V.1.1 Comparaison avec des données numériques et expérimentales

La figure V.1 regroupe les résultats obtenus par le présent modèle et celui obtenu expérimentalement par de B. Cheng [225] ainsi que les résultats numériques de N. Pourmahmoud [226] à une température $T=353.15K$. La courbe de polarisation du potentiel cellulaire par rapport à la densité de courant pour le modèle est en bon accord avec ceux issue de la littérature dans les régions de charge faible et intermédiaire. Dans la région d'activation ($0 \leq |i| \leq 0.05 A/cm^2$), une légère non-linéarité peut être observée car la pente de la courbe de polarisation semble plus raide. La région ($0.05 \leq |i| \leq 0.13 A/cm^2$) est dans ce cas la zone ohmique où la densité de courant augmente et la tension de la cellule diminue de façon linéaire. Cependant, les densités de courant du modèle dans la région de limitation de transport de masse ($> 0.13 A/cm^2$) sont supérieures aux valeurs expérimentales. Cette sur-prédiction du courant cellulaire est due à la nature en une phase du modèle. L'effet de la réduction du transport de l'oxygène dû à l'inondation de l'eau à la cathode à haute densité de courant n'est pas pris en compte. En plus de l'effet d'inondation de la cathode, le séchage de l'anode est également un facteur contribuant à la performance réduite à haute densité de courant. En d'autres termes, dans le cas où des densités de courant seraient plus élevées, aucune relation linéaire ne persiste

en raison du fait que la réaction électrochimique plus forte est une réponse à une densité de courant plus élevée consule approximativement tout l'oxygène qui avait migré vers le site de réaction, conduisant à une limitation de la sortie de la cellule ainsi la chute raide de la tension de la cellule dans cette région peut être démontrée

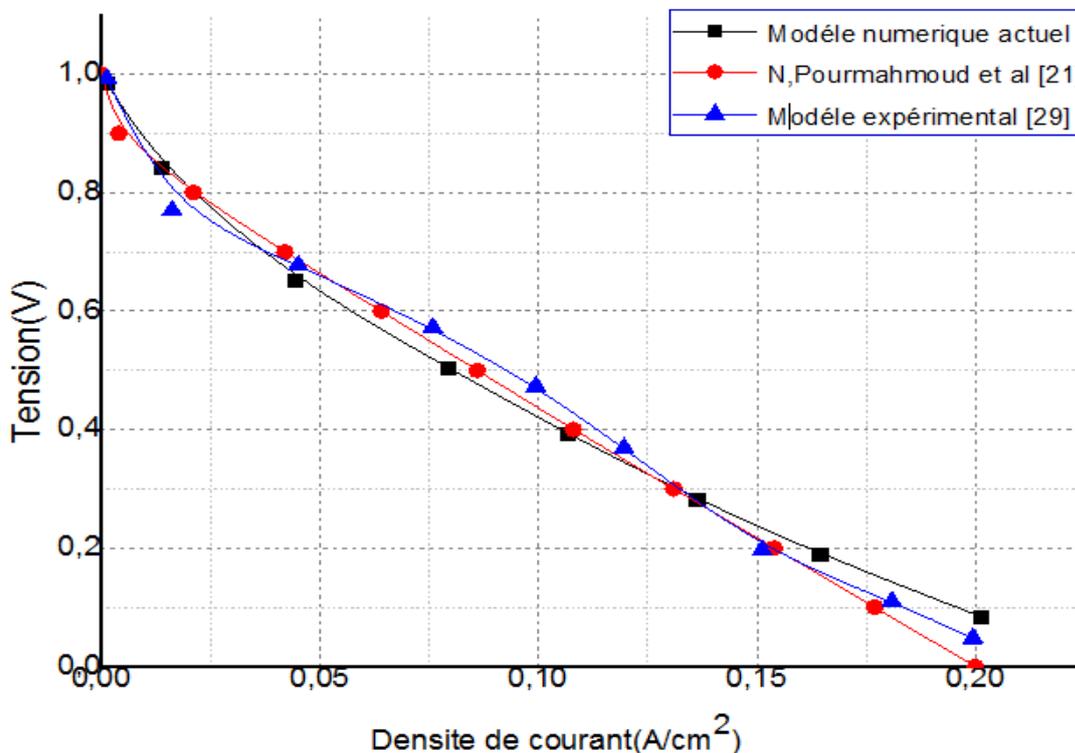


Figure V.1. Comparaison des courbes de performance prédites avec le modèle de N.Pourmahmoud [226] et les données expérimentales de B.Cheng [225]

À ce point, il convient de noter qu'à l'heure actuelle, la courbe de polarisation est la seule donnée expérimentale disponible dans la littérature, les courbes de polarisations sont donc couramment utilisées pour valider l'accord entre le modèle et les expériences. Par conséquent, une validation stricte nécessiterait une comparaison détaillée des données de la distribution locale des densités de courant, concentration des espèces, etc. Ces données sont très difficiles à obtenir et ne sont pas actuellement disponibles dans la littérature.

V.2 Résultats du cas de base et discussions

En plus de la courbe de polarisation, le modèle tridimensionnel complet permet également l'évaluation d'informations importantes sur le détail des phénomènes de transport à l'intérieur de la pile à combustible. Ces phénomènes de transport sont la distribution des concentrations

locales de gaz réactifs, le champ de température, les densités de courant locales et la fraction massique.

V.2.1 Distribution de densité du courant (A/m^2)

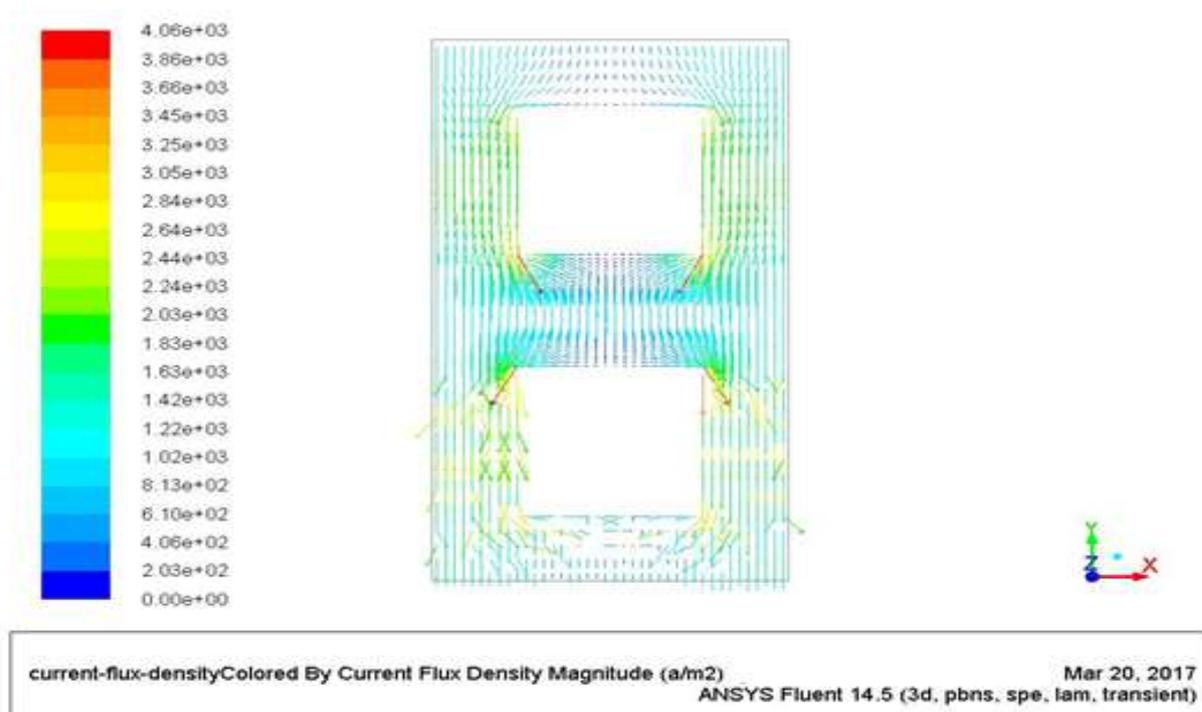


Figure V.2. Le champ de flux de courant à une section transversale sur toute la largeur de la cellule PEM.

Depuis la densité de courant locale est une fonction de la concentration en oxygène et de la surtension d'activation, il est prévu que le schéma de distribution de la concentration en oxygène et de la surtension d'activation ait un impact majeur sur la distribution de la densité de courant. La figure V.2 présente la variation de la densité du courant au niveau de la PEMFC, on remarque que la valeur maximale de densité de courant de l'ordre de $4.06 \times 10^3 \text{ a/m}^2$ se produit dans les régions situées entre les canaux.

La densité de courant diminue généralement de l'entrée en sortie lorsque la concentration en oxygène diminue. Pour les conditions de fortes charges, le courant à la sortie est presque entièrement situé sous la zone du canal. Cette figure montre que la plupart de l'activité se produit sur la couche inférieure. Cela signifie que la plus grande partie de l'oxygène est appauvrie dans la première couche de catalyseur c'est-à-dire. Les catalyseurs qui sont les éléments responsables de la pile pour la production électrique.

V.2.2 Distribution d'hydrogène H₂

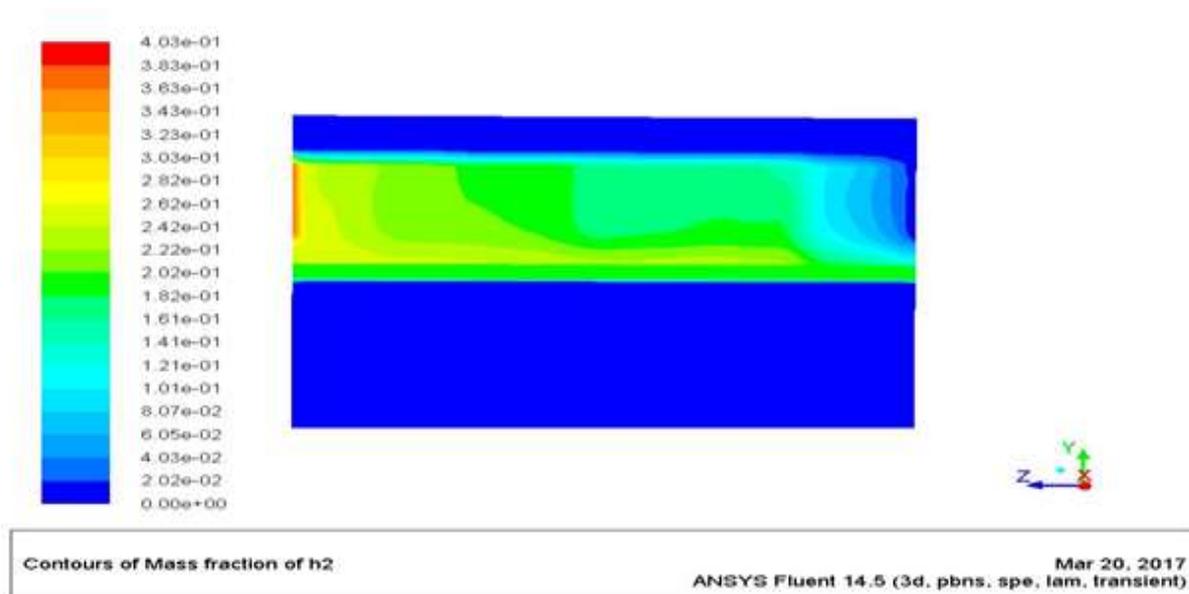


Figure V.3. Le champ de distribution de la fraction massique d'hydrogène le long de la cellule (coté anode) : 2D

La figure V.3 présente la variation de la fraction d'hydrogène tout au long du canal. En général, la concentration d'hydrogène est réduite de l'entrée à la sortie pendant la consommation. Le flux dans le canal du côté anode (partie supérieure) est de gauche à droite. Nous remarquons que la fraction massique d'H₂ diminue progressivement dans la direction de l'écoulement. Cependant, la diminution est très faible le long du canal en raison de sa forte diffusivité. Cela est dû à sa consommation par le catalyseur pour la production électrique.

V.2.3 Distribution d'oxygène O₂

La limitation de transport de l'oxygène a un effet important sur la performance de la pile à combustible PEM. Par conséquent, il est important de comprendre le comportement du transport d'oxygène dans le canal cathodique, le GDL et la couche de catalyseur. La figure V.4 présente la variation de la fraction d'oxygène tout au long du canal. Le flux dans le canal du côté cathode (partie inférieure) est de droite à gauche. La concentration en oxygène diminue progressivement dans la direction d'écoulement, de l'entrée à la sortie en raison de la

consommation d'oxygène à la couche de catalyseur. Cependant, on constate que la consommation d'oxygène est moins importante que celle de l'hydrogène. L'explication est toute simple, elle est due au fait qu'une molécule d'eau a besoin de 2 fois plus de H_2 qu' O_2 .

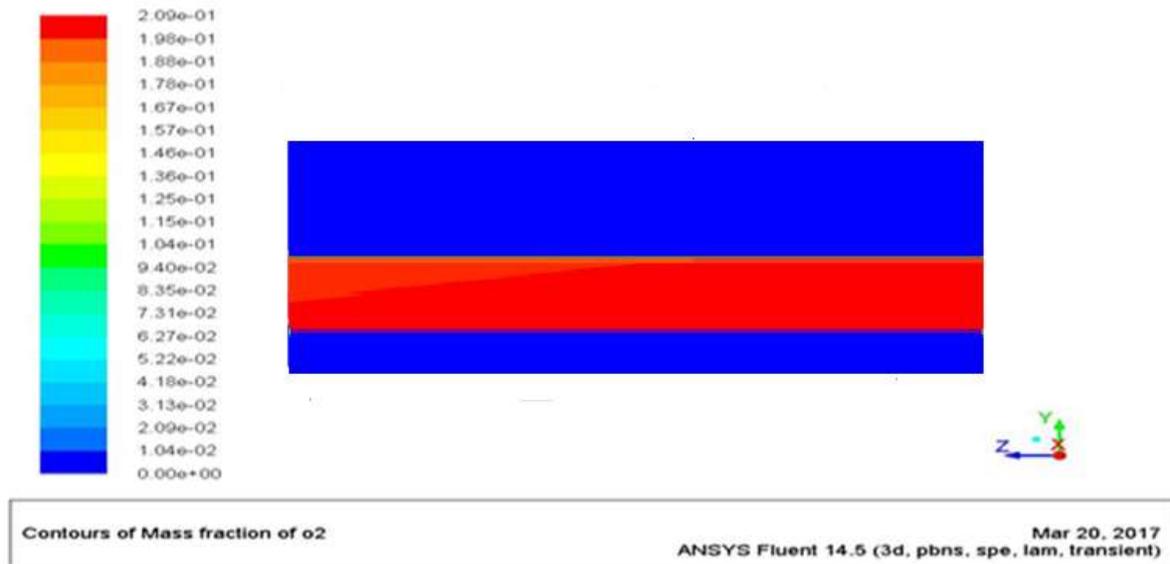


Figure V. 4. Le champ de distribution de la fraction massique d'oxygène le long de la cellule (coté cathode) :2D

V .2.4 Distribution de l'eau H₂O dans la pile

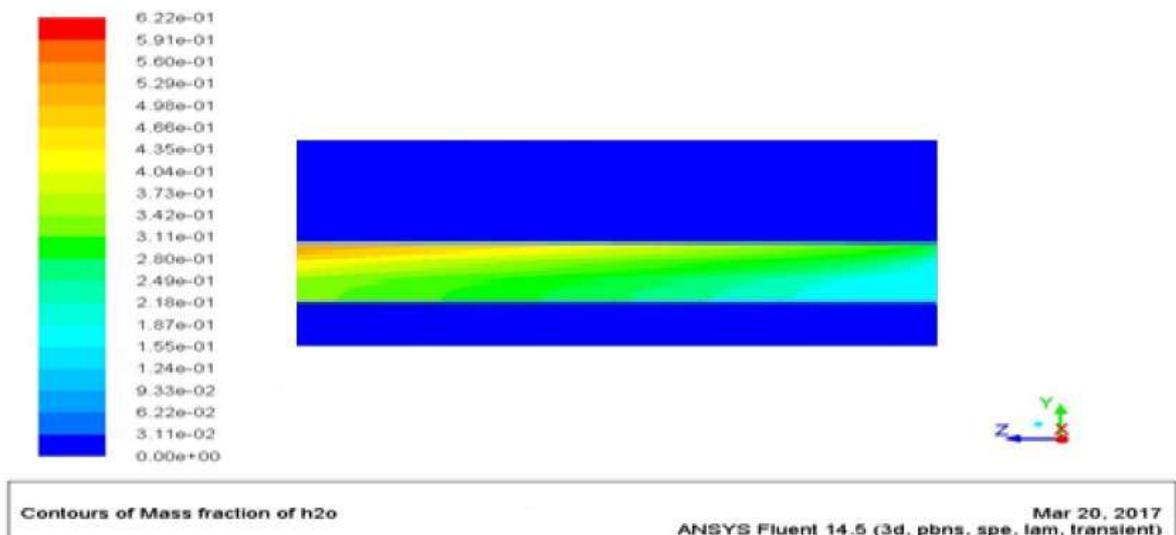


Figure V. 5. Le champ de la fraction massique de l'eau le long du canal.

La figure V.5 présente les fractions molaires de la vapeur d'eau dans la partie inférieure (cathode) y compris le canal de distribution, GDL, catalyseur. La concentration de vapeur d'eau croît tout au long du canal, au fur et mesure que la vapeur d'eau est produite. Elle atteint la plus forte teneur à la surface de la couche catalyseur du côté cathodique et cela est dû à la réaction chimique au niveau du catalyseur qui produit de la vapeur d'eau. Cette dernière qui sera véhiculée par la suite via la membrane vers le côté anodique par le phénomène d'électro-osmose pour maintenir une humidité optimale des réactifs pour un bon fonctionnement.

V .2.5 Variation de la température statique (K)

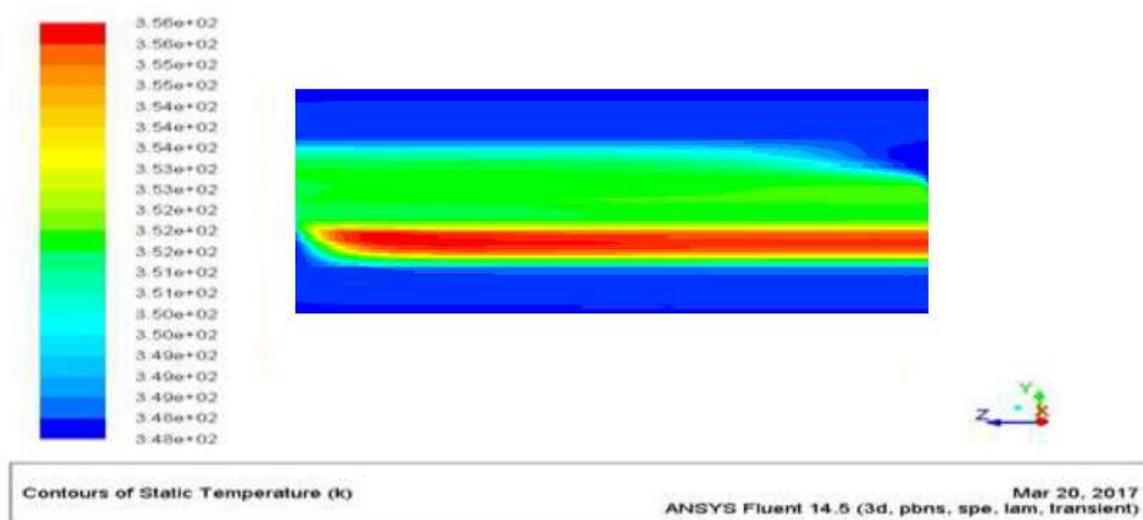


Figure V. 6. Le champ de température statique le long de la Longueur de Canal.

La distribution de la température à l'intérieur de la pile à combustible dépend fortement des conditions de chargement. Il est supposé que toute la perte d'énergie soit convertie en chaleur par l'activation des réactions électrochimiques ou chauffage ohmique dans la membrane et les couches de diffusion de gaz. La figure V.6. Montre variation de température le long du canal et en observe une variation entre la température d'entrer et la sortie au niveau de la cathode, la température des gaz qui entrent est inférieure de la température de la sortie parce que le gaz de la sortie a été mélangé avec la vapeur d'eau produit au niveau de la cathode.

V .2.6 Contour de la température statique du catalyseur et la couche de diffusion

La figure V.7 montre que la température au niveau des couches catalytiques (anodiques et cathodiques) est supérieure à la température des autres composants, et on observe aussi une

augmentation de température au niveau de la membrane due aux transports des protons et cela est dû aux réactions électrochimiques au niveau de ces derniers.

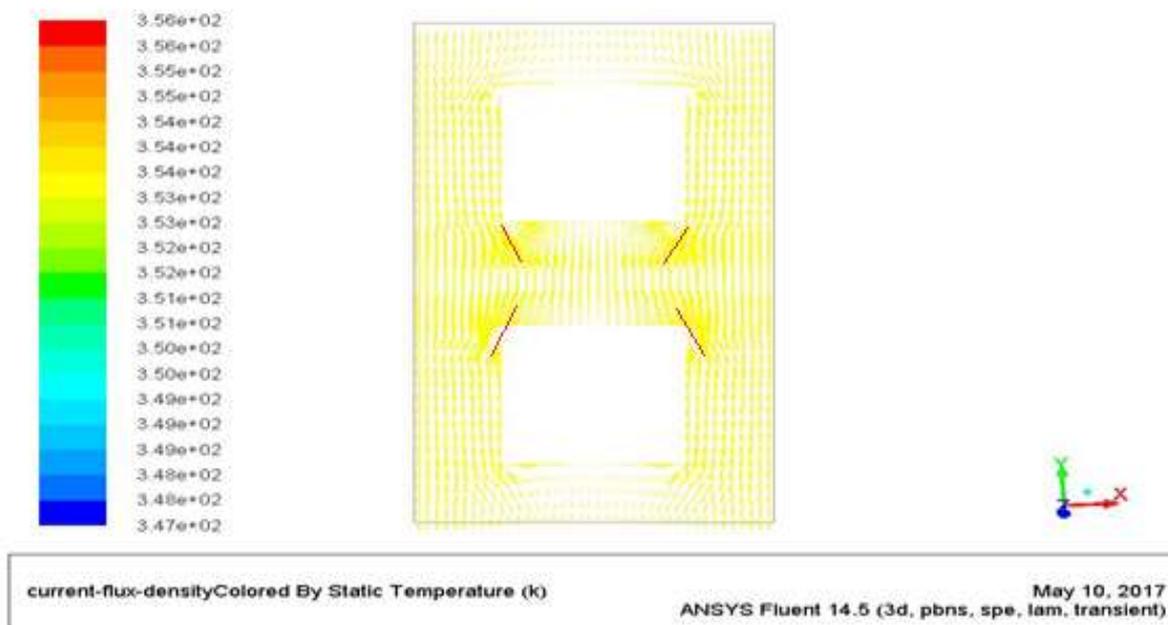


Figure V. 7. Le champ de température (catalyseur, couche de diffusion)

V.2.7 Contour de la pression statique

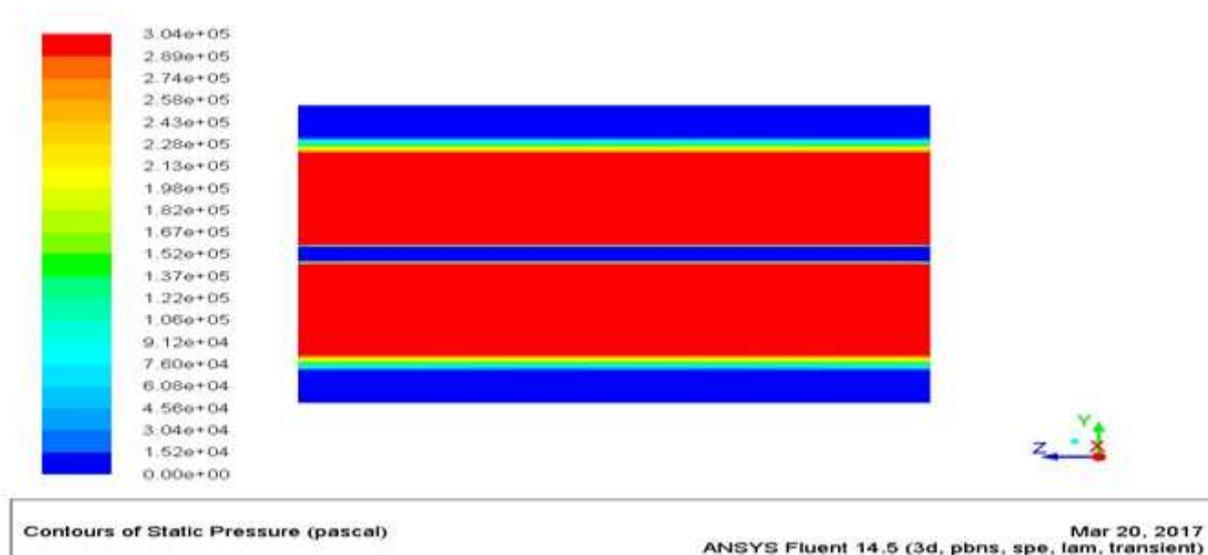


Figure V. 8. Le champ de la pression statique le long de la Longueur de Canal.

La figure V.8 présente la variation de pression statique le long du canal et on note une variation entre la pression d'entrée et la sortie à la cathode. La pression des gaz entrants est plus

élevée que la pression de sortie, car pour obtenir une bonne performance et de bons résultats, il faut assurer une grande pression énorme du côté de l'anode que du côté de la cathode.

V.3. Etude paramétrique

En plus de révéler le détail des phénomènes de transport à l'intérieur de la pile à combustible, un modèle tridimensionnel complet peut également être utilisé pour étudier la sensibilité de certains paramètres sur la performance de la pile à combustible. Le modèle de validation est maintenant prêt pour étudier les effets de plusieurs paramètres de fonctionnement sur les performances de la pile PEMFC. Les caractéristiques de la pile à combustible basée sur certains paramètres peuvent être obtenues en faisant varier ces paramètres tout en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus à partir de ces études paramétriques, nous permettons d'identifier les paramètres critiques pour la performance des piles à combustible ainsi que la sensibilité du modèle à ces paramètres. La performance de la pile à combustible dans différentes conditions de fonctionnement est comparée en utilisant les courbes de polarisation.

V.3.1 Paramètres de Fonctionnement

Les paramètres de fonctionnement sont réglés pendant le fonctionnement de la pile à combustible pour donner la sortie désirée pour une application donnée. Les paramètres de fonctionnement les plus importants sont la pression d'entrée, la porosité de la couche de diffusion de gaz et la température. Les effets de ces paramètres sont discutés dans les sections suivantes.

V.3.2 Effet de la température de fonctionnement sur les performances de la pile à combustible

Maintenant que nous avons vu les différents phénomènes de transport dans le cas de base, nous allons voir l'influence de la température de fonctionnement sur les performances électriques de la pile, donc on va varier la température entre 50 °C à 80 °C et vérifie la différence à travers la courbe de polarisation (courant-tension)

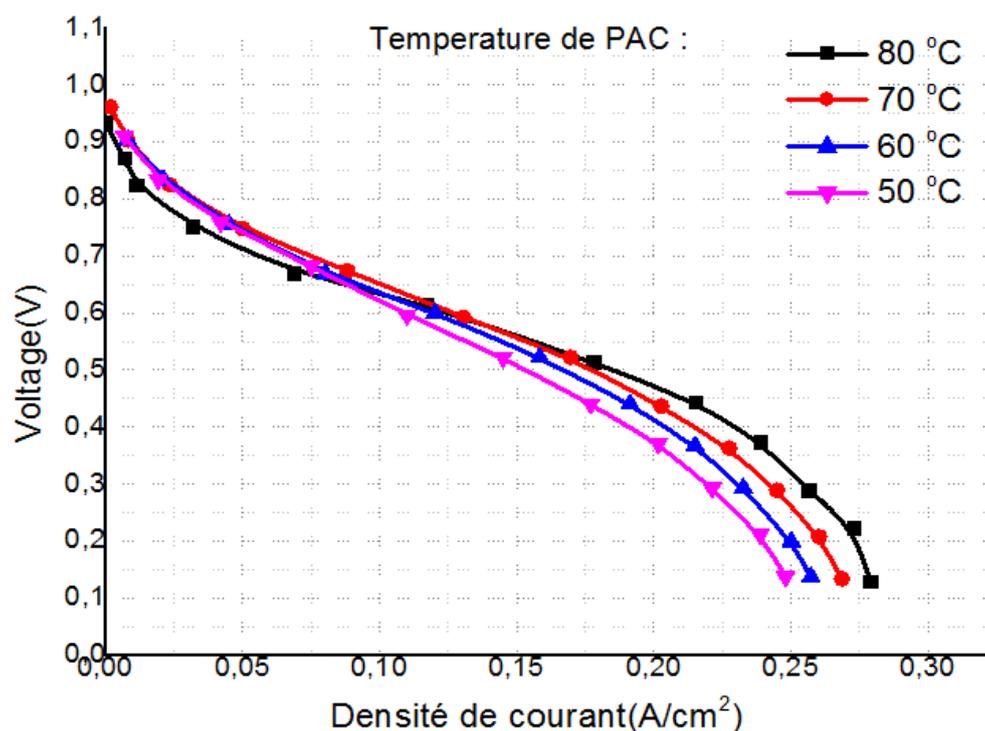


Figure.V. 9 : Courbe de polarisation pour différentes températures de PAC

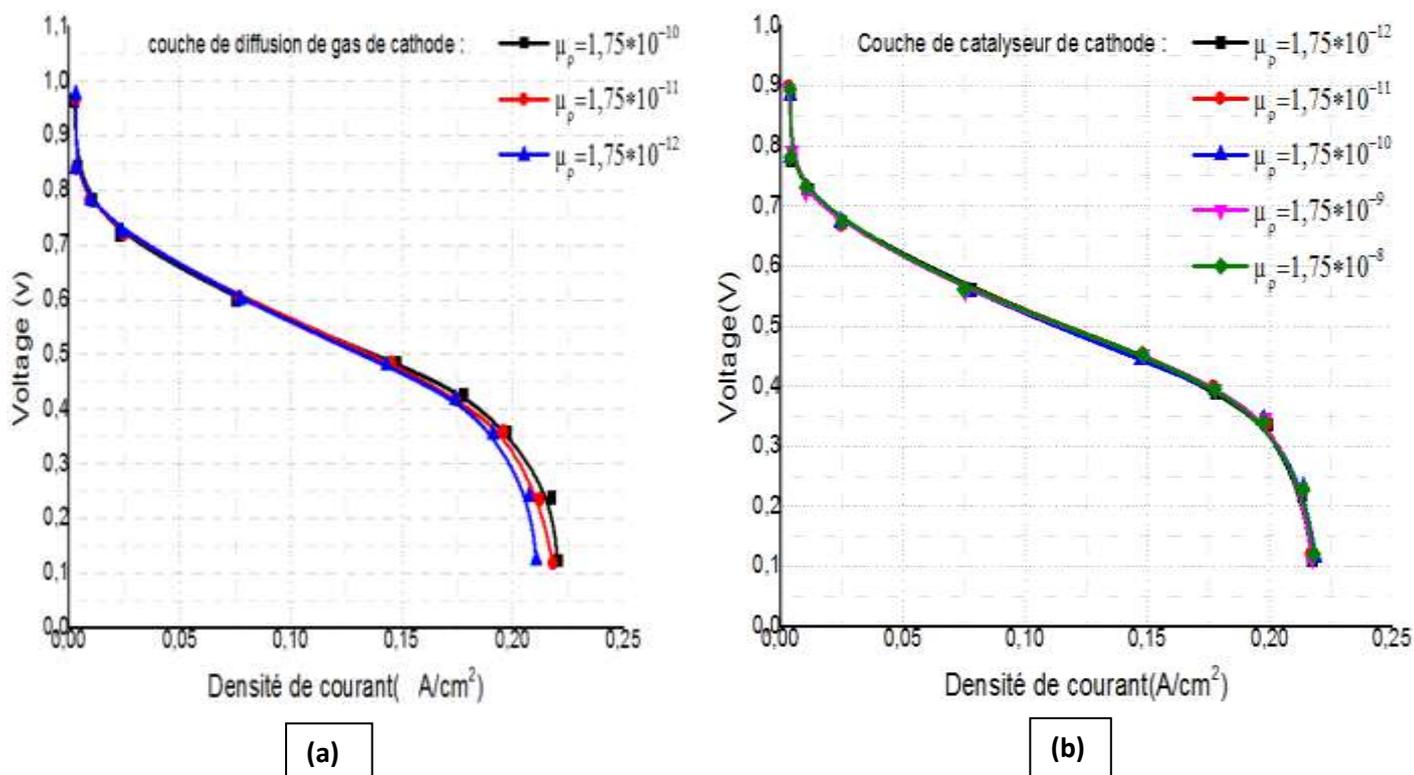
Figure.V.9 montre que les performances de la pile à combustible augmentent avec l'augmentation de la température de cellule de 50 °C à 70 °C. La densité de courant d'échange augmente avec l'augmentation de la température de la pile à combustible, ce qui réduit les pertes d'activation. Cela peut expliquer l'amélioration de la performance. La courbe de polarisation de température de la pile à combustible à 80 °C est inférieure à celle des autres courbes dans la région de densité de courant inférieure. Lorsque la température de la pile à combustible est maintenue à 80 °C, ce qui est supérieur à la température d'humidification à la couche de l'anode et la cathode à 70 °C, à faibles densités de courant, le matériau de la membrane dans la couche de catalyseur peut ne pas être complètement hydraté. Cela pourrait entraîner une diminution de la surface active du catalyseur. Avec l'augmentation de la densité de courant, le taux de production d'eau augmente proportionnellement. Le taux plus élevé de production d'eau à des densités de courant plus élevées permet de mieux hydrater le matériau de la membrane dans la couche de catalyseur, ce qui provoque l'augmentation de la surface active de couche de catalyseur et conduit à l'amélioration de la performance de la pile à combustible.

On observe dans la figure.V.9 que la densité de courant limite de la pile à combustible augmente à mesure que la température de la cellule augmente de 50 °C à 80 °C, indiquant une

amélioration dans le transport de masse en raison de l'augmentation de la diffusivité avec l'augmentation de la température. Le déplacement des courbes de polarisation vers une tension plus élevée à des densités de courant plus élevées lorsque l'augmentation de la température de la cellule est également due à l'augmentation de la conductivité de la membrane.

V .3.3 Effet de perméabilité

La perméabilité μ_p représente la capacité du fluide à circuler à travers un milieu poreux. La Figure.V.10 montre l'effet des perméabilités poreuse de couche de diffusion (GDL) et de catalyseur (CL) sur la courbe de polarisation des cellules. On voit que la perméabilité de couche de diffusion de cathode est augmentée, la performance de la cellule est légèrement augmentée à $V_{cell} < 0.6$ V, tandis que les perméabilités des autres couches poreuses presque n'influencent pas la performance de la cellule. La valeur limite de la perméabilité de couche de diffusion de cathode est 1.75×10^{-10} , supérieure à la valeur de l'augmentation de la perméabilité de couche de diffusion de cathode n'augmente plus la performance de la cellule. La présente analyse confirme que la diffusion est le mécanisme dominant pour le transport des réactifs dans le champ d'écoulement parallèle, mais pas le transport entraîné par la pression, la perméabilité a un très faible effet.



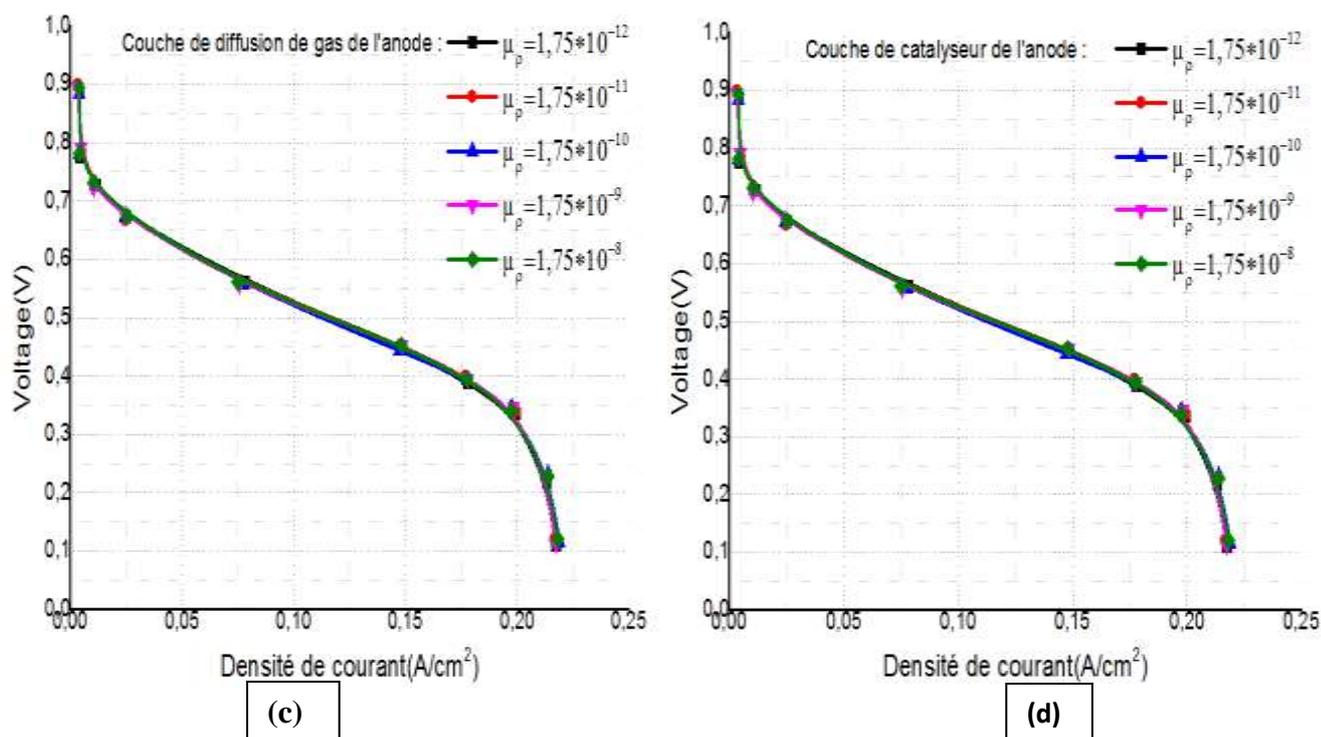


Figure V. 10 : Courbes de polarisation pour différentes perméabilités de couches poreuses :

(a) cathode GDL ;(b) cathode CL ; (c) anode GDL ; (d) anode CL

V.3.4. Effet de la pression d'entrée

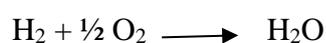
La pression d'entrée est un paramètre de fonctionnement important, car ses larges effets sur la performance de pile à combustible, le changement de la pression entraînera un changement de la composition du gaz, de la densité de courant d'échange et des paramètres du potentiel de l'électrode en tant que paramètres de la pression d'entrée.

La relation entre l'échange de densité de courant et la pression a été étudiée par Parthasarathy et al. [227]. Cette relation a été utilisée pour calculer la densité de courant à diverses pressions utilisée dans l'étude paramétrique. Dans cette étude paramétrique, la température de fonctionnement de la cellule est maintenue à 353.15 K, tandis que la pression d'entrée varie de 1atm à 6 atm. Les courbes de polarisation sont présentées dans la figure V.11. La valeur de la pression d'entrée du côté de l'anode et cathode a été présentée sous forme d'une boucle pour déterminer le côté le plus influant sur la performance de la pile à combustible. Dans chacun des cas (a), (b), (c), (d), nous avons fixé la pression d'entrée de 1, 3, 5,6 atm à l'anode et l'augmentation dans le côté cathode ou en pouvons faire le contraire.

Tableau V.1 l'effet de la pression d'entrée sur la densité de courant en boucle

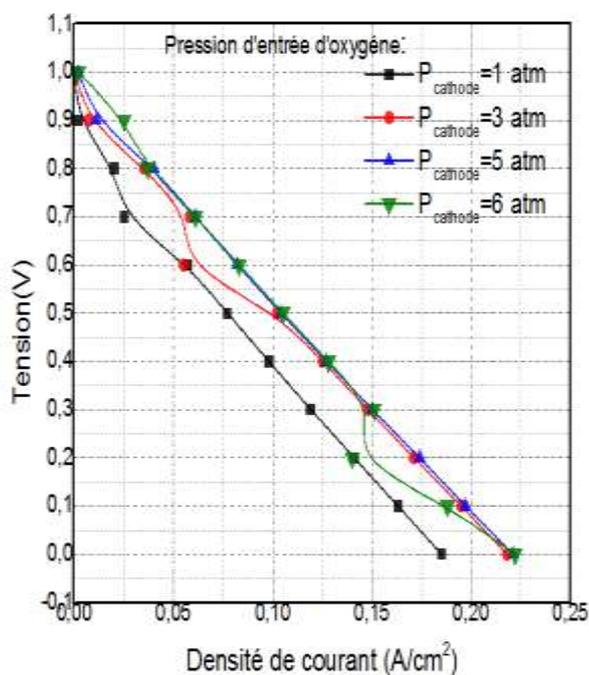
Pression d'entrée (atm)		Densité de courant (A/cm ²), V _{cell} =0.4V
P _{anode} =1	P _{cathode} =1	I=0.108
	P _{cathode} =3	I=0.116
	P _{cathode} =5	I=0.127
	P _{cathode} =6	I=0.128
P _{anode} =3	P _{cathode} =1	I=0.137
	P _{cathode} =3	I=0.182
	P _{cathode} =5	I=0.198
	P _{cathode} =6	I=0.196
P _{anode} =5	P _{cathode} =1	I=0.145
	P _{cathode} =3	I=0.217
	P _{cathode} =5	I=0.216
	P _{cathode} =6	I=0.214
P _{anode} =6	P _{cathode} =1	I=0.151
	P _{cathode} =3	I=0.229
	P _{cathode} =5	I=0.227
	P _{cathode} =6	I=0.225

Les résultats montrent que les performances de la pile à combustible s'améliorent avec l'augmentation de la pression d'entrée. En plus de cela, la densité de courant augmente de plus en plus lorsque la valeur de la pression d'entrée de l'anode est plus grande que celle de la cathode, comme indiqué dans le tableau V.1. En d'autres termes, lorsque la valeur de la pression dans l'anode est deux fois supérieure à celle du côté de la cathode, parce que nous savons que pour produire une molécule d'eau, ils doivent être interagis deux atomes d'hydrogène avec un atome d'oxygène.

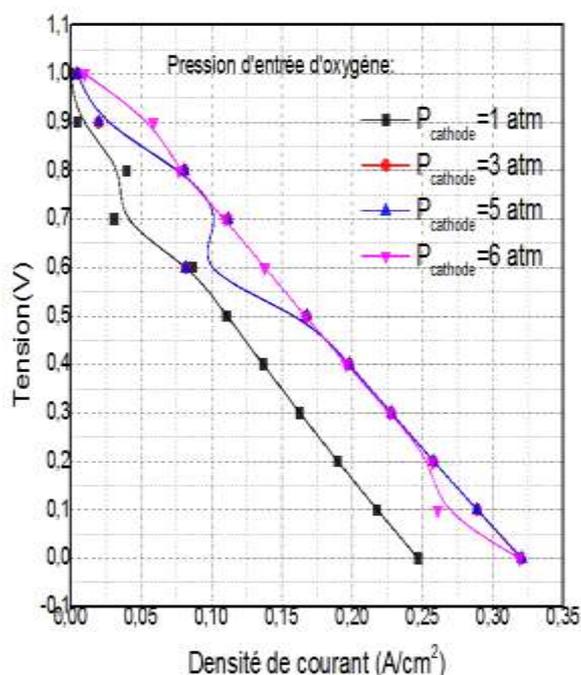


La tension la plus élevée d'un circuit ouvert à une pression d'entrée plus élevée et exprimée par l'équation de Nernst [228] et les courbes de polarisation globales se déplacent positivement à

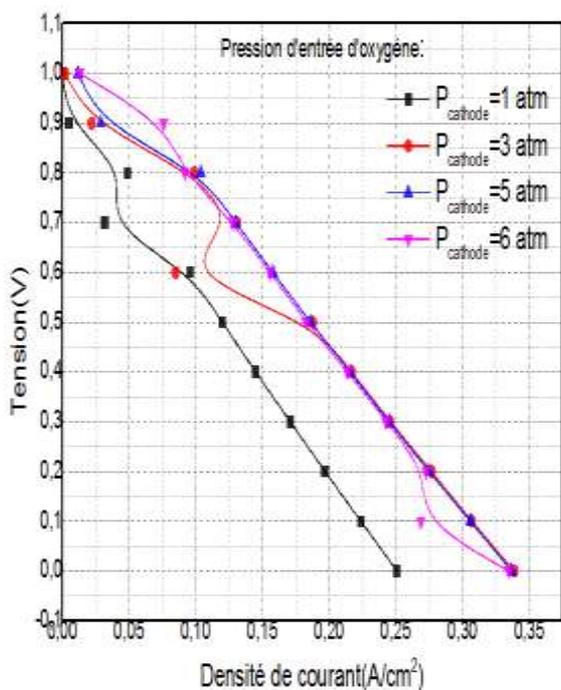
mesure que la pression d'entrée augmente. Une autre raison de l'amélioration des performances est l'augmentation de pression partielle des gaz réactifs avec une pression de fonctionnement croissante.



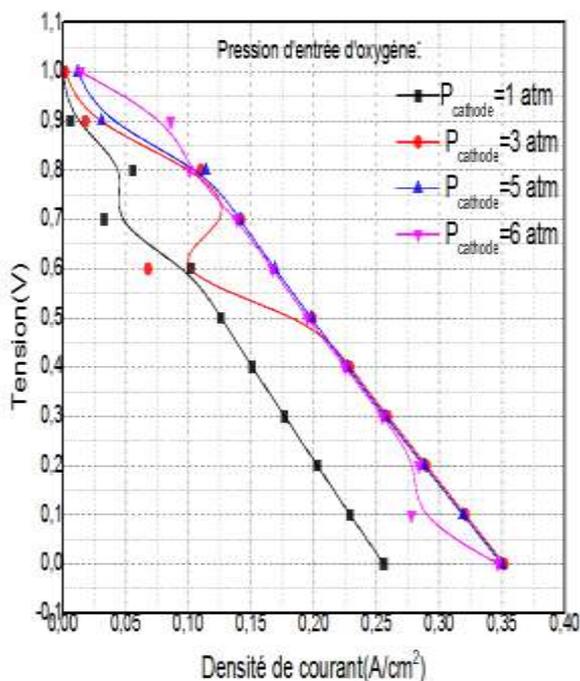
(a) P_{anode} fixed to 1atm, increases in P_{cathode}



(b) P_{anode} fixed to 3 atm, increases in P_{cathode}



(c) P_{anode} fixed to 5 atm, increases in P_{cathode}



(d) P_{anode} fixed to 6 atm, increases in P_{cathode}

Figure V. 11. Courbe de polarisation pour différents cas de pression d'entrée

Les courbes de polarisation de différents cas de pression d'entrée sont expliquées et montrées dans les figures précédentes. En conclusion comme la pression de fonctionnement sont augmentée les performances de la pile à combustible également augmentant. Ce comportement de performance a également été observé dans l'étude expérimentale par Wang et al [229].

V.3.5. Effet de la porosité de couche de diffusion GDL

La porosité des couches de diffusion de gaz peut affecter les performances de la pile à combustible de deux manières [230]. D'abord, la porosité de l'électrode affecte le transport de masse des gaz réactifs du canal vers la couche de catalyseur, avec une porosité volumique plus élevée offrant moins de résistance au transport de masse. La porosité volumique affecte également les coefficients de diffusion du gaz à travers la correction de Bruggmann [231]. En second lieu, la porosité de l'électrode a un effet négatif sur la conduction des électrons, car la matrice solide de la couche de diffusion de gaz fournit les voies de transport des électrons, la porosité volumique plus élevée augmente la résistance au transport d'électrons dans les couches de diffusion gazeuse.

Les résultats de la simulation de l'effet de la porosité de la couche de diffusion de gaz sur la performance de la pile à combustible en général et la distribution de la densité de courant en particulier sont montrés sous forme des courbes de polarisation pour les différentes porosités de couche de diffusion de gaz.

La simulation est faite en choisissant le meilleur cas où la valeur de la pression d'entrée des canaux ($P_{\text{anode}}=6$ atm and $P_{\text{cathode}}=3$ atm) qui sont donnés les meilleures performances $I=0.352$ (A/cm^2), tandis que dans la deuxième partie nous choisissons plusieurs valeurs de porosités $\epsilon_d=0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.8$ pour l'appliquer afin de trouver la courbe de polarisation de modèle choisi.

Tableau V.2 l'effet de la porosité de couche de diffusion sur la densité de courant

La porosité de couche de diffusion	Densité de courant (A/cm^2) $V_{\text{cell}}=0.4V$
0.2	0.188
0.3	0.211
0.4	0.221
0.5	0.232
0.7	0.244
0.8	0.251

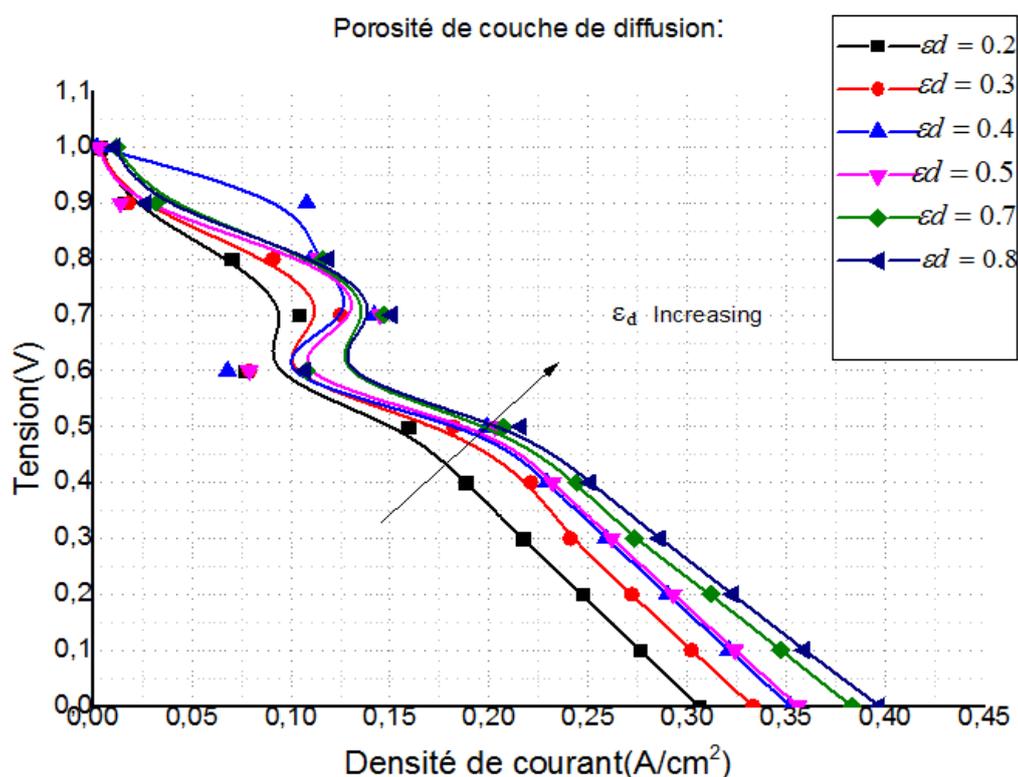


Figure V. 12. Courbes de polarisation illustrant l'effet de la porosité de la couche de diffusion de gaz sur la performance de PEMFC pour $P_{\text{anode}}=6$ atm and $P_{\text{cathode}}=3$ atm.

Figure V. 12 montre que la variation de porosité dans la couche de diffusion de gaz entre 0.2 et 0.35 n'a pas d'influence significative avec une faible densité de courant. Contrairement à une densité de courant plus élevée, il est évident que la pile à combustible avec une porosité de couche de diffusion de gaz GDL plus élevée entre 0.45 et 0.8 augmente la limitation de la densité de courant par diffusion et plus de gaz réactifs vers les zones réactives. Un autre point à soulever est quand $\epsilon_d=0.8$, la plus grande valeur de la densité de courant est produite et fixée à $I=0.397(\text{A}/\text{cm}^2)$ quelle que soit la valeur de la porosité.

En conséquence, l'augmentation de la porosité signifie que le début des limitations de transport de masse se produit à des densités de courant plus élevées et la fraction molaire d'oxygène à la couche de catalyseur augmente avec plus de distribution en augmentant la porosité

Conclusion

La pile à combustible est souvent présente comme une solution miracle pour réduire efficacement les émissions des gaz à effet de serre, elle est considérée comme un convertisseur énergétique extrêmement intéressant. Par la modélisation et des analyses des caractéristiques, nous avons validé les courbes de polarisation courant- tension, puis nous avons présenté les paramètres suivants dans le cas de base : la distribution d'hydrogène, la distribution d'oxygène, la température statique de plusieurs couches et la pression. Après nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur la performance électrique de la pile. Ces résultats nous ont permis de déduire que la pression d'entrée des canaux et la porosité de couche de diffusion très importante pour le rendement de la pile PEMFC. Il est donc nécessaire de déterminer la valeur maximale de pression et de la porosité pour augmenter la performance de la pile.



Conclusion générale

Conclusion Générale

L'objectif de notre travail était d'étudier l'influence, des paramètres physiques, des écoulements des gaz dans les canaux, sur la distribution de courant, à partir des courbes de polarisation (tension-courant) qui décrit la performance électrique d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Nous avons fait un assemblage entre deux modèles : électrochimique et dynamique. Le premier est basé sur une description des différentes formes de tension : la tension idéale, les pertes d'activation, les pertes ohmiques et les pertes de concentration. Le deuxième est dédié à modéliser les phénomènes de transport qui comporte les équations de continuité et Conservation (quantité mouvement, chaleur, et masse) ainsi que les relations empiriques.

Dans ce travail de thèse, la méthode des volumes finis a été considérée pour la résolution de ces équations aux dérivées partielles. De ce fait, le logiciel de modélisation des dynamiques de fluide ANSYS-FLUENT a été utilisé.

Les résultats théoriques du modèle de base de ce type de pile ont été rencontrés aux résultats expérimentaux et simulations trouvées dans la littérature. Cette comparaison entre les courbes de polarisation semble très satisfaisante du point de vue ordre de grandeur des résultats. Ceci a été fait dans l'intérêt d'orienter les recherches vers l'optimisation des performances électriques des piles PEM.

D'après les résultats obtenus, il n'est concerné que le modèle choisi pour la pile peut être un outil de conception future très puissant (transport de chaleur et de masse avec réaction électrochimique, présence des termes sources etc.).

Cette étude aussi nous a permis de mieux comprendre la différence d'un écoulement dans un milieu continu et un milieu poreux (effet de la perméabilité).

Les résultats du modèle ont clarifié beaucoup de phénomènes dans les composants de la pile : canal, couche de diffusion, couche catalyseur et membrane et ont permis des analyses plus détaillées de chacune.

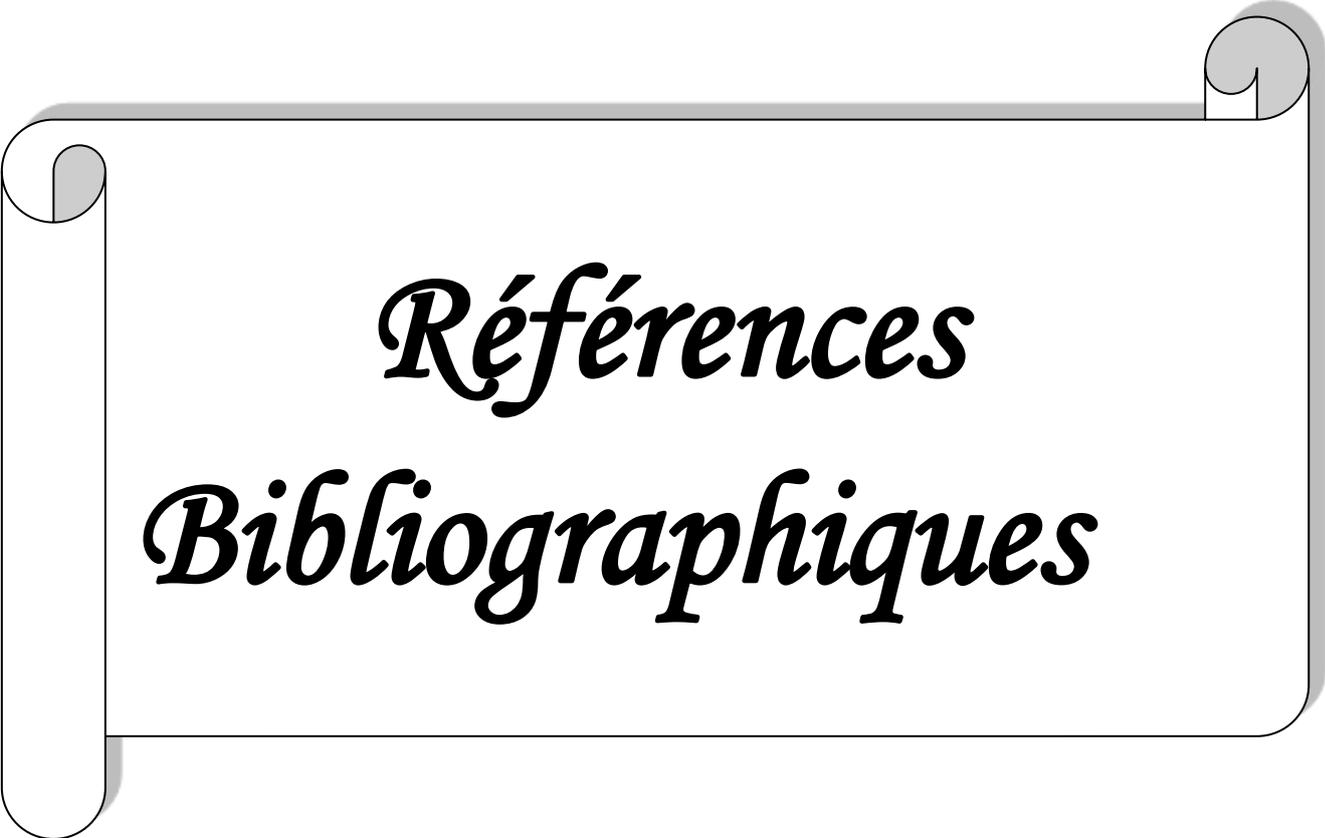
On peut résumer les effets constatés dans les points suivants :

- La modélisation de la pile à combustible en utilisant les techniques CFD peut être une alternative importante aux mesures expérimentales en fournissant des informations essentielles à la conception des piles à combustible.

- La mise en œuvre du flux de gaz droits au lieu de canaux serpentin.
- La distribution de la densité de courant devient plus uniforme, ce qui conduit à une uniformité de la consommation des réactifs en diminuant la vitesse d'écoulement des gaz dans les canaux.
- À une plus grande porosité, la distribution des gaz d'hydrogène et oxygène est plus uniforme et plus facile à diffuser dans la couche de catalyseur. de plus la valeur élevée de la porosité de couche de diffusion GDL facilite la gestion de l'eau produite en tant que sous-produit.
- La pile PEMFC avec la valeur de porosité de couche de diffusion GDL la plus élevée avait une faible résistance de transfert de masse et avait une diffusion constante de réactifs à la couche de catalyseur.
- À une densité du courant plus élevée, il est évident que la pile à combustible avec une porosité de GDL plus élevée augmente la limitation de la densité de courant via diffusion et plus de gaz réactifs vers les zones.
- Il serait aussi important de considérer que la densité de courant est variable le long des canaux et liée au débit des gaz dans les canaux. Tant que la pression d'entrée augmente la distribution de courant croit.
- Il est clairement constaté que plus de réactifs sont fournis à la pression d'entrée plus élevée, ce qui permet une réaction électrochimique plus complète et de meilleures performances pour les piles à combustible.

Les différentes observations théoriques et modifications paramétriques que nous avons effectuées, permettent de proposer des recommandations techniques et technologiques pour l'optimisation énergétique du cœur d'une pile PEM et augmenter la performance de la pile.

Enfin, il est souhaitable de mettre en pratique ce modèle en laboratoire par des prises de mesures afin de conforter nos résultats théoriques



*Références
Bibliographiques*

Références Bibliographiques

- [1] Observ'ER, l'Observatoire des Energies Renouvelables, « La production d'électricité d'origine renouvelable dans le monde ». Onzième inventaire édition 2009
- [2] REN21 réseau mondial des acteurs dans le domaine des énergies renouvelables, Renewables 2011 Global Status Report, publié le 12 juillet 2011.
- [3] Ministère de l'Energie et des Mines, Bilan énergétique national de l'année 2010.
- [4] Ministère de l'Energie et des Mines, Bilan des installations des énergies renouvelables 2011.
- [5] W. R. Grove, «On voltaic series and the combination of gases by platinum», The London and Edimburgh philosophical magazine and journal of science, 14 :127–130, 1839.
- [6] S. Thomas and M. Zalbowitz, Fuel Cells Green Power. New Mexico: Los Alamos National Laboratory, 2000.
- [7] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, and M. Cassir, « Piles à combustible », Techniques de l'Ingénieur, no. D 3340, 2001.
- [8] R. Mosdale. « Transport électrique routier, véhicules électriques à piles à combustible ». Techniques de l'ingénieur, 12 :1–16, 2003.
- [9] S. Srinivasan. « Fuel Cells: From Fundamentals to Applications ». Springer Science, 2006.
- [10] A. Corbeau. (2000) « Les piles à combustible ». [Online]. Available: www.annso.freesurf.fr
- [11] P. Stevens, F. Novel-Cattin, and A. Hammou. « Pile à combustible, Techniques de l'Ingénieur ». Traité Génie Electrique, 2000.
- [12] W. T. Grubb and L. W. Niedrach. «Batteries with solid ion-exchange membrane electrolytes». Journal of The Electrochemical Society, 107 :131–135, 1960.
- [13] J. M. Grimwood, B. C. Hacker, and P. J. Vorzimmer. «Project Gemini technology and operations:A Chronology NASA», SP-4002, 1969.

- [14] J.Lachaize « étude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétique à pile à combustible (PAC) destinés à la traction » thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse, 2004.
- [15] L.Carrette, K.A.Friedrich et U. Stimming, «Fuel Cells - Fundamentals and Applications, Fuel Cells », 1 (2001) 5-39. http://www.prophysik.de/Phy/pdfs/NEWS_PDF_GER_758.pdf.
- [16] S.Thomas and M. Zalowitz. (1999) «Fuel cells green power », Los Alamos national laboratory. [Online]. Available: www.education.lanl.gov/resources/fuelcells.
- [17] A. Ayad, J. Bouet, J. F. Fauvarque, « Comparative study of protonic conducting polymers incorporated in the oxygen electrode of the PEMFC », Journal of Power Sciences, 149 (2005) 66-71.
- [18] E. Agel, J. Bouet, J. F. Fauvarque, «Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells», Journal of Power Sources, 101 (2001) 267-274.
- [19] S.M.Haile, «Fuel cell materials and components» ,Acta materials, 51 (2003) 5981-6000.
- [20] A.L.Dicks, «The role of carbon in fuel cells», Journal of Power Sources, 156 (2006) 128-141.
- [21] Fuel Cell Handbook (seventh edition), Department of Energy Office of Fossil Energy, (2004)26507-0880.
- [22] V. A. Danilov, M. O. Tade, « An alternative way of estimating anodic and cathodic transfer coefficients from PEMFC polarization curves », Chemical Engineering Journal, 156 (2010), 496-499.
- [23] S. Litster, G. McLean, «PEM fuel cell electrodes» Journal of Power Sources, 130 (2004) 61-76.
- [24] James Larminie, «fuel cell system explained», Second Edition, John Wiley & Sons Ltd,ISBN 0-470-84857-X.
- [25] Manfred Bischoff, Gerhard Huppmann, «Operating experience with 250 kW molten carbonate fuel cell (MCFC) power plant », Journal of power sources 105 (2002) 216-221.

- [26] V. S. Silva, A. Mendes, L. M. Madeira, S. P. Nunes, «Proton exchange membranes for direct methanol fuel cells: Properties critical study concerning methanol crossover and proton conductivity », *Journal of Membrane Science*, 276(2006)126-134.
- [27] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, «Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications», *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9349-9384.
- [28] M. M. Hasani-Sadrabadi, E. Dashtimoghadam, S. R. Ghaffarian, M. H. Hasani, *renewable energy*, (2009)
- [29] J. H. Wee, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 1720-1738.
- [30] S. Ch. Kim, M. S. Kim, I. Ch. Hwang, T. W. Lim, *International Journal of refrigeration*, 30 (2007) 1215-1226.
- [31] S. Ch. Kim, J. Ph. Won, Y. S. Park, T. W. Lim, M. S. Kim, «Cooling Performance Characteristics on Mobile Air-Conditioning System for Hybrid Electric Vehicles» *International Journal of refrigeration*, 32 (2009) 70-77.
- [32] E. Martin, S. A. Shaheen, T. E. Lipman, J. R. Lidicker, «BEHAVIORAL RESPONSE TO HYDROGEN FUEL CELL VEHICLES AND REFUELING», *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 8670-8680.
- [33] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. Ch. Cho, X. C. Adroher, *Applied Energy* 88 (2011) 981-1007.
- [34] M. G. Santarelli, M. F. Torchio, *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) 40-51.
- [35] H. Jianfeng, L. Xinfan, X. Liangfei, L. Jianqiu, O. Minggao, *J. of Power Sources*, 186 (2009) 487-484.
- [36] L. Xiangjun, X. Liangfei, H. Jianfeng, L. Xinfan, L. Jianqiu, O. Minggao, *Journal of Power Sources*, 191 (2009) 542-549.
- [37] H. Jianfeng, X. Liangfei, L. Xinfan, L. Languang, O. Minggao, *Tsighua Science and Technology*, 14 (2009) 639-645.

- [38] X. Li, J. Li, L. Xu, F. Yang, J. Hua, M. Ouyang, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1 (2010) 3841-3847.
- [39] A. S. Feitelberg, J. Stathopoulos, Z. Qi, Ch. Smith, J. F. Elter, *Journal of Power Sources* 147 (2005) 203-207
- [40] S. Brennan, A. Bengaouer, M. Carcassi, G. Cerchiara, G. Evans, A. Friedrich, O., *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 2711- 2720.
- [41] H. P. Chang, Ch. L. Chou, Ch. S. Chen, T. I. Hou, B. J. Weng, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 316-322.
- [42] N. S. Sisworahardjo, T. Yalcinoz, M. Y. El-Sharkh, M. S. Alam, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9104-9109.
- [43] SFC energy AG, Brunnthal-Nord, Germany, *Fuel cell Bulletin*, 1 (2001) 4-5.
- [44] S. S. Penner (UCSD), A. J. Appleby (Texas A&M), B. S. Baker (ERC), J. L. Bates
- [45] Mestan TEKIN “ Contribution à l’optimisation énergétique d’un système pile à combustible embarqué”Thèse UFC-UTBM, 10 Décembre 2004.
- [46] D. Candusso, R. Glises, D. Hissel, J-M. Kauffmann, M-C. Pera “Pile à combustible PEMFC et SOFC : Description et gestion du système” *Technique de l’ingénieur, traitement thermique*, Octobre 2007, BE 8 595 1-11
- [47] Spiegel C., *Designing and building fuel cells*, 2007, Mc Graw Hill, 1st ed., New York, USA.
- [48] Boudellal M., *La pile à combustible : Structure. Fonctionnement. Application*, 2007, Dunod, 1st ed., Paris, France.
- [49] Gasteiger, H A, W Gu, R Makharia, M F Matthias, *Catalyst Utilization and Mass Transfer Limitations in the Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Tutorial (Electrochemical Society Meeting, Orlando, FL, 2003).
- [50] A. BIYIKOGLU, « Review of proton exchange membrane fuel cell models », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, n°11, pp. 1181-1212, 2005.
- [51] K. HARALDSSON, K. WIPKE « Evaluating PEM fuel cell system models », *Journal of Power Sources*, vol. 126, n°1-2, pp. 88-97, 2004.

- [52] M.C. PERA, D. CANDUSSO, D. HISSEL, J.M. KAUFFMANN « Fuel Cell Power Generators: a great idea but a stubborn reality », IEEE Industrial Electronics Society Newsletter. September VOL. 55, NO. 3 2006. ISSN 0746-1240
- [53] « Rapport final de l'Action Concertée ENERGIE CNRS – Ministère de la Recherche avec la participation de la DGA. Programme Energie. Projet exploratoire Stockage », 2004/ 2005.
- [54] Denis CANDUSSO « Hybridation du groupe électrogène à pile à combustible pour l'alimentation d'un véhicule électrique », Thèse de l'INP de Grenoble, 2002
- [55] Samir JEMEI, « Modélisation par réseaux de neurone d'un générateur PEM », Thèse de Doctorat UTBM-UFC –L2ES, 2004
- [56] Ianko VALERO « Interfaçage et contrôle commande de piles à combustible pour applications stationnaires et transport », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2004
- [57] Jérôme LACHAIZE « Etude des stratégies et des structures de commande pour pilotage des systèmes énergétiques à pile à combustible (PAC) destinés à la traction ». Thèse de Doctorat, LEEI à Toulouse, 2004.
- [58] D. CANDUSSO, A. WALTER, S. BACHA, E. RULLIÈRE « Modelling, control and simulation of a fuel cell-based power supply system with energy management », IEEE IECON'02 (Industrial Electronics Conference) - du 5 au 8 novembre 2002 à Séville
- [59] Moussa CHNANI « Etude des actionneurs conditionnant les fluides dans un générateur pile à combustible », Rapport de stage DEA PROTEE, L2ES, 2004.
- [60] Laurent DUMERCY « Contribution à la caractérisation thermique et fluidique d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) », Thèse de Doctorat de l'UFC et de l'UTBM – L2ES, 2004
- [61] Mathieu BOILLOT « Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM » Institut National Polytechnique de Lorraine, NANCY, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, 2005
- [62] Julien RAMOUSSE « Transferts couplés masse – charge – chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère », Thèse INPL au Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA), 2005
- [63] Rémi SAÏSSET « Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire », Thèse de Doctorat à l'INP de Toulouse 2004

- [64] Alejandro Antonio FRANCO « Un modèle physique multi échelle de la dynamique électrochimique dans une pile à combustible à électrolyte polymère, une approche Bond Graph dimension infinie », Thèse de Doctorat de l'université Claude Bernard Lyon, 2005
- [65] Daniela CHRENKO « Characterization of a Polymer Electrolyte Fuel Cell System. Contribution to the Study of Fuel Cell Ageing », Master thesis, L2ES, 2005
- [66] S. Walkiewicz « Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique de piles à combustible à membrane échangeuse de protons », DEA Electrochimie INPG – LEPMI 2001
- [67] James GARNIER « Association en parallèle de générateurs pile à combustible »
Thèse de Doctorat UFC –au L2ES, 2006
- [68] Guillaume FONTES « Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques », Thèse de Doctorat à l'INP, Toulouse, 2005
- [69] Andres HERNANDEZ « Diagnostic d'une pile à combustible de type PEFC », Thèse de Doctorat préparée au L2ES, 2006
- [70] Mestan TEKIN, Laurent DUMERCY, Daniel HISSEL, Marie-Cécile PÉRA, Raynal GLISES, Jean-Marie KAUFFMANN « Fuel cell system for transportation application : modelling and experimental validation », FDFC'02 France Deutschland Fuel Cell Conference, Forbach (France), 2002, pp 136-147
- [71] Luc GERBAUX « Modélisation d'une pile à combustible de type Hydrogène/air et validation expérimentale », Thèse INP-Grenoble, 1996.
- [72] J.P. POIROT-CROUVEZIER, P. BAURENS, D. LEVRARD « Modélisation dynamique d'une pile à combustible De Nora destinée au véhicule électrique », Proceedings du Millénaire de l'hydrogène – 10^{ème} conférence canadienne sur l'hydrogène, Québec, 2000.
- [73] Wolfgang FRIEDE « Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible du type PEM »
Thèse de Doctorat à l'INPL, Nancy et soutenue le 28 août 2003.
- [74] Pascal SCHOTT, Jean-Philippe POIROT-CROUVEZIER, Pierre BAURENS « Modélisation et simulation de la source d'énergie à pile à combustible du véhicule hydrogène », Colloque Piles à Combustible et Interfaces pour les transports – 9 et 10 novembre 2001 à Belfort
- [75] M. Mathias, J. Roth, J. Fleming, W. Lehnert, Chap. 46 - Diffusion media materials and characterisation, In Handbook of Fuel Cells, Vol. 3, p 517., W. Vielstich, A. Lamm & H. Gasteiger (eds), John Wiley & Sons, Chichester, 2003, ISBN 471 49926 9
- [76] F.A.L. Dullien, Porous Media-Fluid Transport and Pore Structure (2nd edn.), Academic Press, San Diego, 1992, ISBN 0122236513

- [77] T. Zhou, H. Liu, A 3D model for PEM fuel cells operated on reformat, *Journal of Power Sources*, 138 (1-2), 2004, pp 101-110
- [78] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena* (2nd Edn), John Wiley and Sons, New York, 2002, ISBN 0471410772
- [79] V. Gurau, H. Liu, S. Kakac, A Two-Dimensional Non-Isothermal Mathematical Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *AIChE Journal*, 44 (11), 1998, pp 2410-2422
- [80] M.M. Tomadakis, S.V. Sotirchos, Ordinary and transition regime diffusion in random fiber structure, *AIChE Journal*, 39 (3), 1993, pp 397-412
- [81] J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet, Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell, *Journal of Power Sources*, 145 (2), 2005, pp 416-427
- [82] M.M. Mezedur, M. Kaviany, W. Moore, Effect of pore structure, randomness and size on effective mass diffusivity, *AIChE Journal*, 48 (1), 2002, pp 15-24
- [83] K.Z. Yao, K. Karan, K.B. McAuley, P. Oosthuizen, B. Peppley, T. Xie, A review of mathematical models for hydrogen and direct methanol polymer electrolyte membrane fuel cells, *Fuel Cells*, 4 (1-2), 2004, pp 3-29
- [84] J.H. Nam, M. Kaviany, Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46 (24), 2003, pp 4595–4611
- [85] S. Shimpalee, J.W. Van Zee, Numerical studies on rib/channel dimension of flow-field on PEMFC performance, *international Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 842 – 856.
- [86] C.Y. Wang, P. Cheng, Multiphase flow and heat transfer in porous media, *Advances in Heat Transfer*, 30, 1997, pp 93-196
- [87] Z.H. Wang, C.Y. Wang, K.S. Chen, Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 94 (1), 2001, pp 40-50
- [88] W. Sun, B.A. Peppley, K. Karan, Modeling the Influence of GDL and flow-field plate parameters on the reaction distribution in the PEMFC cathode catalyst layer, *Journal of Power Sources*, 144 (1), 2005, pp 42-53
- [89] C.Y. Wang, Fundamental models for fuel cell engineering, *Chemical Reviews*, 104, 2004, pp 4727-4766
- [90] L. You, H. Liu, A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45 (11), 2002, pp 2277-2287
- [91] U. Pasaogullari, C.Y. Wang, Two-phase transport and the role of micro-porous layer in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, 49 (25), 2004, pp 4359-4369

- [92] S.M. Senn, D. Poulikakos, Multiphase transport phenomena in the diffusion zone of a PEM fuel cell, *Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME*, 127 (11), 2005, pp 1245-1259
- [93] A.Z. Weber, J. Newman, Modeling gas-phase flow in porous media, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 32 (7), 2005, pp 855-860
- [94] G. Lin, W. He, T. Van Nguyen, Modeling Liquid Water Effects in the Gas Diffusion and Catalyst Layers of the Cathode of a PEM Fuel Cell, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (12), 2004, pp A1999-A2006
- [95] R. Madhusudana Rao, D. Bhattacharyya, R. Rengaswamy, S.R. Choudhury, A two-dimensional steady state model including the effect of liquid water for a PEM fuel cell cathode, *Journal of Power Sources*, 173 (1), 2007, pp 375-393
- [96] A.Z. Weber, J. Newman, Transport in polymer electrolyte membranes – II. Mathematical model, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2), 2004, pp A311-A325
- [97] U Pasaogullari, CY Wang , Two-phase transport and the role of micro porous layer in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochemical Acta*, Elsevier, 2004
- [98] D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, *AIChE Journal*, 37 (8), 1991, pp 1151-1163
- [99] D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (9), 1992, pp 2477-2491
- [100] C.Y. Wang, Fundamental models for fuel cell engineering, *Chemical Review*, 104 (10), 2004, pp 4727-4766
- [101] Julien NUSSBAUM, « Modélisation et simulation numérique d'un écoulement diphasique de la balistique intérieure », Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2007.
- [102] D. Cheddie, N. Munroe, Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modeling, *Journal of Power Sources*, 147 (1-2), 2005, pp 72-84
- [103] A. Biyikoglu, Review of proton exchange membrane fuel cell models, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (11), 2005, pp 1181-1212
- [104] T.F. Fuller, J. Newman, Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 140 (5), 1993, pp 1218-1225.
- [105] P.N. Pintauro, D.N. Bennion, Mass transport of electrolytes in membranes. II: Determination of NaCl equilibrium and transport parameters for Nafion, *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, 23 (2), 1984, pp 234-243

- [106] G.J.M Janssen, A Phenomenological Model of Water Transport in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (12), 2001, pp A1313-A1323
- [107] J.P. Meyers, Simulation and Analysis of the Direct Methanol Fuel Cell, Ph.D. Dissertation, University of California Berkeley, 1998.
- [108] J.S. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, 1991, ISBN 0-13-248922-8
- [109] T. Okada, G. Xie, M. Meeg, Simulation for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, 43 (14-15), 1998, pp 2141-2155
- [110] P.N. Pintauro, M.W. Verbrugge, The electric-potential profile in ion-exchange membrane pores, *Journal of Membrane Science*, 44 (2-3), 1989, pp 197-212
- [111] M.W. Verbrugge, R.H. Hill, Experimental and theoretical investigation of perfluorosulfonic acid membrane equilibrated with aqueous sulfuric acid solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 92 (23), 1988, pp 6778-6783
- [112] M.W. Verbrugge, R.F. Hill, Transport phenomena in perfluorosulfonic acid membranes during the passage of current, *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (4), 1990, pp 1131-1138
- [113] R. Schlogl, U. Schodel, Uber das Verhalten geladener Porenmembranen bei Stromdurchgang, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 5, 1955, pp 372-397
- [114] R. Schlogl, Membrane Permeation in systems far from Equilibrium, *Berichte der Bunsengesellschaft*, 70 (4), 1965, pp 400-414
- [115] Choi, P. and R. Datta. "Sorption in Proton-Exchange Membranes: An Explanation of Schroeder's Paradox." To be published in the *Journal of The Electrochemical Society*. (2003).
- [116] Zawodzinski, T. A, Derouin, C., Radzinski, S., Sherman, R. J., Smith, V. T., Springer, T. E. and S. Gottesfeld. "Water Uptake by and Transport Through Nafion 117 Membranes." *Journal of The Electrochemical Society* 140, 1041-1047 (1993).
- [117] T.E. Springer, T.A Zawodzinski, S. Gottesfeld « Polymer electrolyte fuel cell model » *Journal of Electrochemical Society* 138 (1991) 2334-2342
- [118] T.E. Springer, S. Gottesfeld, "Pseudohomogeneous Catalyst Layer Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell," *Proc. of the Symposium on Modeling of Batteries and Fuel Cells*, R.E.

White, M.W. Verbrugge, and J.F. Stockel, Editors, PV 91-10, pp. 197-208, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ, (b).

- [119] T.V. Nguyen, R.E. White “A water and heat management model for proton exchange membrane fuel cell” *Journal of Electrochemical Society* 140 (1993) 2178-2186
- [120] J.C. Amphlett “A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells” *Journal of Power Sources* 61 (1996) 183-188
- [121] K. Broka, P. Ekdunge, Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27 (2), 1997, pp 117–123
- [122] J.S. Yi, T.V. Nguyen, “An along the channel model of proton exchange membrane fuel cell” *Journal Electrochemical Society* 145 (1998) 1149-1159
- [123] P.C. Sui, L.D. Chen, J.P. Seaba, Y. Wariishi, “Modeling and Optimization of a PEMFC Catalyst Layer,” SAE Congress, 1999-01-0539, 1999, pp. 61-70.
- [124] C. Marr, X. Li, “Composition and Performance modeling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell,” *J. Power Sources*, Vol. 77, 1999, pp. 17-27.
- [125] J.J. Baschuk, X. Li “Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding” *Journal of Power Sources* 86 (2000) 181-196
- [126] B. Eaton “One dimensional, transient model of heat, mass and charge transfer in a proton exchange membrane” *AES Division* (2001) 429-440
- [127] F. Jaouen, G. Lindbergh, G. Sundholm, “Investigation of Mass-Transport Limitations in the Solid Polymer Fuel Cell Cathode,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, No. 4, pp. A437-A447, 2002.
- [128] D. Genevey, M.R. von Spakovsky, M.W. Ellis, D.J. Nelson, B. Olsommer, F. Topin, N. Montel, N.P. Siegel, “Transient Model of the Heat, Mass and Charge Transfer as well as Electrochemistry in the Catalyst Layer of a PEMFC,” *International Mechanical Engineering Congress and Exposition – IMECE’2002*, ASME IMECE Paper No. 33322, N.Y., N.Y., November, 2002.

- [129] J.H.Nam, M.Kaviani, "Effective diffusivity and water-saturation distribution in single and two-layer PEMFC diffusion medium", *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46 (2003) 4595–4611.
- [130] J. Ramousse, *Transferts couplés masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère*, Thèse de doctorat INPL, 2005.
- [131] Z. Zhingang, X. Jinsheng, L. Dayong, P. Mu, Y. Runzhang "Effect of porosity distribution variation on the liquid water flux through gas diffusion layers of PEM fuel cells" *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1041-1048
- [132] H.J. Seung, K. Seok Lae, K. Min, P. Yongsun, L.W. Tae "Experimental study of gas humidification with injectors for automotive PEM fuel cell systems" *Journal of Power Sources* 170 (2007) 324-333
- [133] B. Sergéï, A. Vadim, G. Mallika, C. Dave, L. Fuqiang "The impact of thermal conductivity and diffusion rates on water vapour transport through gas diffusion layers" *Journal of Power Sources* 190 (2009) 485-492
- [134] V.Gurau, S. Kakaç, H. Liu « Mathematical model for proton exchange membrane fuel cells. » *Proceedings of ASME Advanced Energy Systems Division*, vol 38 (1998) 205-214.
- [135] J. S. Yi, T.V. Nguyen, "An along-the-channel model for proton exchange membrane fuel cells," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145 (4), 1998, pp. 1149-1159.
- [136] D. Singh, D.M. Lu, N. Djilali "A two-dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells" *International Journal Engineering Sciences* 37 (1999) 431-452
- [137] Z. H. Wang, C. Y. Wang, "Two-Phase Flow and Transport in the Interdigitated Air Cathode of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Proceedings ASME Heat Transfer Division*, HTD-Vol.366-1, pp. 27-33, 2000.
- [138] D. Natarajan, T. Van Nguyen, A Two-Dimensional, Two-Phase, Multicomponent, Transient Model for the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributors, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (12), 2001, pp A1324-A1335

- [139] P. Costamagna "Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells." *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 323-332
- [140] L. You, H. Liu, A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45 (11), 2002, pp 2277-2287
- [141] S-H Ge, B-L Yi "A mathematical model of fuel cell in different flow modes" *Journal of Power Source* 129 (2003) 127-137
- [142] A. Kazim, P. Forges, H.T. Liu "Effects of cathode operating conditions on performance of a PEMFC with interdigitated flow fields" *International Journal Energy Response* 27 (2003) 401-414.
- [143] D. Natarajan, T.V. Nguyen "Three dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of PEMFC" *Journal of Power Sources* 115 (2003) 66-80
- [144] N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. von Spakovsky, "A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport", *Journal of Power Sources* 128 (2004) 173–184.
- [145] F. Chen "Effects of flow distributor geometry and diffusion layer porosity on reactant gas transport and performance of proton exchange membrane fuel cells" *Journal of Power Sources* 125 (2004) 27-39
- [146] F. Barreras, A. Lozano, L. Valiño, C. Marin, A. Pascau, flow distribution in a bipolar plate of a proton exchange membrane fuel cell: experiments and numerical simulation studies, *Journal of Power Sources* 144 (2005) 54–66.
- [147] B.Cheng, O. Minggao, Y.Baolian, "Analysis of Water Management in Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Tsinghua Science and Technology*, 11 (2006) 54-64
- [148] H.C. Liu, W.M. Yan, C.Y. Soong, Falin Chenc, H.S. Chud, Reactant gas transport and cell performance of proton exchange membrane fuel cells with tapered flow field design, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 78–87.
- [149] Jenn-Kun Kuo, Cha'o-Kuang Chen, The effects of buoyancy on the performance of a PEM fuel cell with a wave-like gas flow channel design by numerical investigation, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 50 (2007) 4166–4179.
- [150] H.Wu, P.Berg, X. Li, "Non-isothermal transient modeling of water transport in PEM fuel cells", *Journal of Power Sources* 165 (2007) 232–243.

- [151] Wael ALIMI, Ridha CHOUIKH, Amenallah GUIZANI, modélisation des transferts de masse et de charges au sein d'une cellule à combustible de type pemfc, 13èmes Journées Internationales de Thermique Albi, France du 28 au 30 Août 2007
- [152] Hocine BEN MOUSSA, Djamel HADDAD, Kafia OULMI, Bariza ZITOUNI, modélisation numérique de l'écoulement turbulent dans le canal et la couche de diffusion cathodique d'une pile à combustible (PEMFC), Université de BATNA (Algérie)(2007).
- [153] G.H. Guvelioglu, H.G. Stenger, "Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells", *Journal of Power Sources* 147 (2005) 95–106.
- [154] Shiang-Wuu Perng , Horng-Wen Wub, Tswen-Chyuan Jue , Kuo-Chih Cheng, Numerical predictions of a PEM fuel cell performance enhancement by a rectangular cylinder installed transversely in the flow channel, *Applied Energy* xxx (2009) xxx–xxx.
- [155] S. Um, C. Y. Wang, K.S Chen “Computational fluid dynamics modelling of proton exchange membrane fuel cell” *Journal of Electrochemical Society* 147 (2000) 4485-4493
- [156] E. Hontanon, M.J. Escudero, C. Bautista, P.L. Garcia-yibarra, L. Daza « Optimization of flow-field in polymer Electrolyte membrane fuel cell using computational fluid dynamics technics” *Journal of Power Sources* 86 (2000) 363-368
- [157] S. Dutta, S. Shimpalee and J.W. Van Zee, Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44 (11), 2001, pp 2029-2042
- [158] D.B. Genevey “Transient model of mass heat and charge transfer as well as electrochemistry in a cathode catalyst layer of PEMFC”. *Advanced Energy Systems Division (publication) AES vol.42 American Society of Mechanical Engineers* (2001) 393-406
- [159] T. Berning, D.M. Lu, N. Djilali “Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEMFC” *Journal of Power Sources* 106 (2003,1-2) 284-294
- [160] P.W. Li “Multi-gas transportation and electrochemical performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell with complex flow channel” *Journal of Power Sources* 115 (2003) 90-100
- [161] P.T Nguyen, T. Berning, N. Djilali “Computational model of PEMFC with a serpentine gas flow channels” *Journal of Power Sources* 130 (2003) 149-154
- [162] S. Um, C.Y. Wang, Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, 125 (1), 2004, pp 40-51
- [163] Wang Ying, Tae-Hyun Yang, Won-Yong Lee, J. Ke, Chang-Soo Kim /Three-dimensional analysis for effect of channel configuration on the performance of a small air-breathing proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)/ *Journal of Power Sources* 145 (2005) 572–581.

- [164] Wei-Mon Yan, Hui-Chung Liu, Chyi-Yeou Soong, Falin Chen, C.H. Cheng, Numerical study on cell performance and local transport phenomena of PEM fuel cells with novel flow field designs, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 907–919.
- [165] S. Shimpalee, W.-k. Lee, J.W. Van Zee, H. Naseri-Neshat/ Predicting the transient response of a serpentine flowfield PEMFC I. Excess to normal fuel and air/ *Journal of Power Sources* 156 (2006) 355–368
- [166] Dewan Hasan Ahmed, Hyung Jin Sung, Effects of channel geometrical configuration and shoulder width on PEMFC performance at high current density. *Journal of Power Sources* 162 (2006) 327–339.
- [167] Yuh Ming Fernga,, Ay Su, A three-dimensional full-cell CFD model used to investigate the effects of different flow channel designs on PEMFC performance, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4466 – 4476.
- [168] Puneet K. Sinha, Chao-Yang Wang, and Uwe Beuscher, Transport Phenomena in Elevated Temperature PEM Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*,154-1- B106-B116-2007.
- [169] Wei-Mon Yan, Hung-Yi Li, Po-Chiao Chiu, Xiao-Dong Wang, Effects of serpentine flow field with outlet channel contraction on cell performance of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 178 (2008) 174–180.
- [170] Rajesh Boddu, Uday Kumar Marupakula, Benjamin Summers, Pradip Majumdar, Development of Bi-polar Plates with Different Flow Channel Configurations for Fuel cells, *Journal of Power Sources*, (2008) 12-156.
- [171] Mohammad Hadi Akbari, Behzad Rismanchi, Numerical investigation of flow field configuration and contact resistance for PEM fuel cell performance, *Renewable Energy* 33 (2008) 1775–1783.
- [172] Maher A.R. Sadiq Al-Baghdadi/ Performance comparison between airflow-channel and ambient air-breathing PEM fuel cells using three-dimensional computational fluid dynamics models/ *Renewable Energy* 34 (2009) 1812–1824
- [173] S. Gottesfeld, J. Paffords “A new approach of the problem of carbon monoxide poisoning in fuel cells operating at low temperature” *Journal of Electrochemical Society* 135 (1987) 2651
- [174] F.A Uribe, T.E Springer, S. Gottesfeld “A microelectrode study of oxygen reduction at the platinumium/recast-Nafion film interface” *Journal of Electrochemical Society* 139 (1992) 765

- [175] S. Mukerjy, S. Srinivasan “Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum in PEMFC” *Journal Electro anal chemistry* 357 (1993) 201
- [176] V.M Schmidt, R Lanniello, H.F. Oetjen “Oxydation of H₂/CO in a proton exchange membrane fuel cell. In Gottesfeld editors proton conducting membrane fuel cells I” Vol 1 (1995) 23-95
- [177] R. Johnson, C. Morgan, D. Witmer, T. Johnson “Performance of a proton exchange membrane fuel cell stack” *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 879-887
- [178] W.R. Daud, A.B. Mohamad, A.A.H Kadhum, R. Chebbi, S.E. Lyuke “Performance optimization of PEM fuel cell during MEA fabrication” *Energy Conversion Manage* 45 (2004) 3239-3249
- [179] Z.N Farhat “Modeling of catalyst layer microstructural refinement and catalyst utilization in a PEM fuel cell” *Journal of Power Sources* 138 (2004) 68-78
- [180] F. Huba, E.B. Yeager, G.A. Olah “Formation and role of carbocations in electrolytic fluorination using hydrogen fluoride electrolytes in a nafion membrane-divided Teflon cell” *Electrochim Acta* 24 (1979) 489-494
- [181] G.A. Eisman, J.W Van Zee “Diaphragms, separators and ion-exchange membranes” *Proceedings of the Electrochemical Society* PV 86-13 (1986) 6 pages
- [182] P.C Rieke, N.E. Vanderborgh “Temperature dependence of water content and proton conductivity in polymer perfluoro sulfonate acid membranes” *Journal Membrane Sciences* 32 (1987) 313-328
- [183] D. Mecerreyes, h. Grande, o. Miguel, e. Ochoteco, r. Marcilla, and l. Cantero. 2004 Porous polybenzimidazole membranes doped with phosphoric acid: highly proton- conducting solid electrolytes. *Chem. Mater*, (16).
- [184] Ryan O’Hayre, Suk. Won. Cha, Whitney. Colella, and Fritz. B. Prinz. *Fuel Cell Fundamentals*. Wiley, 3rd ed, 22 Avril 2016.
- [185] DoE, U.S., *Fuel Cell Handbook 7*. 2004, U.S Department of Energy: Morgantown, West Virginia.
- [186] Frano Barbir “*PEM Fuel Cells, Theory and Practice*”, 2nd ed, 2012
- [187] G. Hoogers, *Fuels Cell Technology Handbook*. Birkenfeld : CRC Press, 2003.
- [188] M. THOMAS GENEVE, “*METHODES DE DIAGNOSTIC DES PILES A COMBUSTIBLE*”, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2016
- [189] J. Cooper, “Design analysis of pemfc bipolar plates considering stack manufacturing and environment,” *Journal of Power Sources*, vol. 129, pp. 152–169, 2004.

- [190] A. Hermann, T. Chaudhuri, and P. Spagnol, “Bipolar plates for pem fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 3, pp. 1297–1302, 2005
- [191] Blunier B., Miraoui A., *Piles à Combustible : Principes, modélisation, applications avec exercices et problèmes corrigés*, 2007, ellipses éditions Techno sup Génie Energétique, 1st ed., Paris.
- [192] SAADI Aicha, *Modélisation et commande du circuit d'air d'une pile à combustible PEMFC*, Thèse de doctorat, Université de Biskra-Algérie, 2014.
- [193] Andrew L.Dicks, David A. J. Rand *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley, 3rd ed, Avril 2018.
- [194] L. Gerbaux, *Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1996).
- [195] D. Chu and R. Jiang, ”Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Stacks” - Part I, Evaluation and Simulation of an Air Breathing PEMFC Stack’, *Journal of Power Sources*, 1999, Vol. 83.
- [196] O. Morisot, Août 2001 ‘Evaluation et Analyse Technico-Economique des Systèmes Piles à Combustible - Hiérarchisation des Verrous sur la Voie des Applications Stationnaires’, Rapport final de l’étude EASYPAC,
- [197] R.F. Mann, J.C. Amphlett, M.A.I. Hooper, H.M. Jensen, B.A. Peppley and P.R. Roberge, 2000 ‘Development and Application of a Generalised Steady-State Electro-Chemical Model for a PEM Fuel Cell’, *Journal of Power Sources*, Vol. 86, pp. 173 – 180
- [198] Marjan Haghayegh, Mohammad H.Eikani, Soosan Rowshanzamir, “Modeling and simulation of a proton exchange membrane fuel cell using computational fluid dynamics ”, *international Journal of Hydrogen Energy*, 24 August 2017, Pages 21944-21954
- [199] Sukkee Um., Wang C.-Y., and Chenb K. S., “Computational Fluid Dynamics Modeling Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 147, No. 12 pp. 4485-4493(2000)
- [200] David Sebastián, Vincenzo Baglio, “Advanced Materials in Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *Materials (Basel)*. Oct 2017
- [201] J. Ihonen, M. Mikkola, and G. Lindbergh. Flooding of gas diffusion backing in PEMFCs physical and electrochemical characterization. *J. Electrochemical Society*, 151 :1152–1161, 2004
- [202] M. Williams, E. Begg, L. Bonville, H. R. Kunz, and J. M. Fenton. Characterization

- of gas diffusion layers for PEMFC. *Journal of the Electrochemical Society*, 8 :1173–1180, 2004.
- [203] E. Antolini, R. R. Passos, and E. A. Ticianelli. Effects of the carbon powder characteristics in the cathode gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 109 :477–482, 2002.
- [204] L. R. Jordan, A. K. Shukla, T. Behrsing, N. R. Avery, B. C. Muddle, and M. Forsyth. Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 86 :250–254, 2000.
- [205] J. Feser, A. Prasad, and S. Advani. Experimental characterization of in-plane permeability of gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 162 :1226– 1231, 2006.
- [206] J. T. Gostick, M. W. Fowler, M. D. Pritzker, M. A. Ioannidis, and L. M. Behra. Experimental characterization of in-plane permeability of gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 162 :228–238, 2006.
- [207] M. M. Tomadakis and T. J. Robertson. The viscous permeability of random fiber structure: comparison of electrical and diffusional estimates with experimental and analytical results. *J. composite materials*, 163-187, 2005.
- [208] J. Larminie et A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, 2000
- [209] J.S. Newman, Karen E. Thomas-Alyea, “*Electrochemical Systems*”, 3rd ed, Mai 2004.
- [210] C. Siegel, “Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells”, *Energy* Volume 33, September 2008, Pages 1331-1352
- [211] Blunier B., Miraoui A., *Piles à Combustible : Principes, modélisation, applications avec exercices et problèmes corrigés*, 2005, ellipses éditions Techno sup Génie Energétique, 2st ed., Paris.
- [212] Mikko Mikkola, experimental studies. on polymer electrolyte membrane fuel cell stacks, master’s thesis, Helisinki university of department of engineering physics and Mathematics-Finland. (2004).
- [213] J. C. Amphlett, R.F. Mann, B. A. peppley, P .R. Roberg, A. Rodrigues. A model predicting transient of proton exchange membrane fuel cells. *J of power source* Vol 61 (1996), pp. 183-188
- [214] Chahine R, Laurencelle F, Hamelin J, Agbossou K, Fournier M, Bose TK, et al. Characterization of a Ballard MK5-E proton exchange membrane fuel cell stack. *Fuel cells* 2001;1(1):66–71.

- [215] O'Hayre Ryan, Suk-Won Cha, Withney Colella, Fritz B Prinz, Fuel Cell Fundamentals, 2nd ed. 2009. Wiley & Sons. New York. USA.
- [216] Boudellal M., La pile à combustible : Structure. Fonctionnement. Application, 2007, Dunod, 1st ed., Paris, France.
- [217] Laurencelle F, Chahine R, Hamelin J et al. Characterization of a Ballard MK5-E proton exchange membrane fuel cell stack, Fuel Cells, n°1, P.66-71, 2001.
- [218] Velisala, Venkateswarlu, G. Naga Srinivasulu," Computational fluid dynamics study of 3-pass serpentine flow field configuration on proton exchange membrane fuel cell performance", International Journal of Ambient Energy, Avril 2018
- [219] S. Litster, G. McLean, PEM fuel cell electrodes, Journal of Power Sources, 130 (1-2), 2004, pp 61-76
- [220] HADDAD Djamel, "Modélisation et simulation numérique des phénomènes de transport dans une pile à combustible de type", Université de BATNA, Janvier 2012.
- [221] K. Broka, P. Ekdunge, Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell, Journal of Applied Electrochemistry, 27 (2), 1997, pp 117–123
- [222] V. Gurau, F. Barbir, and H. Liu. "An Analytical Solution of a Half-Cell Model for PEM Fuel Cells". J. Electrochem. Soc., 147(7) : 2468-2477, 2000
- [223] Benjamin MARTIN, « Elaboration de solveurs Volumes Finis 2D/3D pour résoudre le problème de l'élasticité linéaire », Ecole Normale Supérieure De Cachan, Septembre 2012.
- [224] Abir BOUCETTA, Mebarek BAHRI, Hatem GHODBANE, «Computational Investigation of the Effect of the Inlet Pressure and the Porosity of Gaz Diffusion Layer on the PEM Fuel Cell Performance», Courrier de Savoir, Mars 2018, pp29-40.
- [225] B. Cheng, O. Minggao and Y. Baolian, Analysis of water management in proton exchange membrane fuel cells, Tsing. Sci. Technol., 11 (1) (2006) 54-64
- [226] Nader Pourmahmoud, Sajad Rezazadeh, Iraj Mirzaee, Sonita Motaleb Faed. A computational study of a three-dimensional proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) with conventional and deflected membrane electrode assembly, Journal of Mechanical Science and Technology 26 (9) (2012) 2959-2968.

- [227] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, and C. R. Martin. "Pressure Dependence of the Oxygen Reduction Reaction at the Platinum Microelectrode/Nafion Interface: Electrode Kinetics and Mass Transport". *J. Electrochem. Soc.*, 139(10): 2856-2862, 1992.
- [228] V. E. Nakoryakov, V. G. Gasenko, "Mathematical Model for the Solid Electrolyte Fuel Cell Cathode", *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, September 2005, pp 635–644.
- [229] L Wang, A. Husar, T. Zhou, H. Liu. "A Parametric Study of PEM Fuel Cell Performances". *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 1263-1272, 2003.
- [230] R. Roshandel, B. Farhanieh, E. Saievar-Iranizad: "The effects of porosity distribution variation of PEM fuel cell performance" *Renewable Energy*, Vol. 30, pp.1557-1572, 2005.
- [231] T. Zhou, H. Liu: "A General Three-Dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells". *Int. J. Transport Phenom.*, Vol. 3: pp.177-198, 2001.