

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE
LABORATOIRE D'ETUDES ET RECHERCHE EN TECHNOLOGIE
INDUSTRIELLE

Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du Diplôme de Master en Energétique

Titre : Effet de l'épaisseur sur la performance d'une pile à combustible (PEMFC)

Proposé et encadré par :
M.Allali Abderrazak

Réalisés par :
Idir Amrane
Merrouche Omar

Année universitaire 2019/2020

DEDICACES

À mes très chers parents, mes frère et sœurs et toute la famille **IDIR**, la famille **MERROUCHE**, tous mes amis (es) Hamza , Hamza bahli ,Mario Abdeslam Wahid ,Ramande , Samir ,Karim Chaa redoane bentiyab et notre petit ange ishak (bichou)

À tous les Enseignant du Département de Génie Mécanique

REMERCIEMENTS

Nous voudrions remercier notre seigneur, notre cher promoteur Mr ALLALI A, et Mr MEDKOUR M , qui m'a guidé tout au long de ce travail pour obtenir le soutien qu'ils m'ont apporté, pour la vision qui m'a guidé tout au long de cette étude , sans oublier les membre de jury pour leur intérêt pour ce projet

Nous voudrions également remercier Mr. TEMMAR M , responsable du Département mécanique, ainsi que son équipe. Active

RESUME

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons appelée aussi PEMFC est le type de pile le plus étudié.

Dans ce travail, on s'intéresse à la modélisation des écoulements des gaz et d'eau au sein d'une cellule de type PEM, dans ce but, un modèle bidimensionnel, monophasique, stationnaire de transport de masse et de chaleur est développé.

Les équations de conservation régissant le problème physique étudié ainsi que les conditions aux limites et les différentes propriétés de l'écoulement sont présentées. A travers ces équations adaptées au modèle, une présentation de l'outil numérique utilisé COMSOL5.5 est faite.

Le modèle choisi dans notre étude est employé, pour évaluer l'influence des paramètres géométriques (l'épaisseur de la membrane, et des couches de diffusion anodique et cathodique) sur la distribution des réactifs, l'eau liquide, l'hydrogène, l'oxygène, dans les différents éléments constituant la pile, ainsi que la performance.

Les résultats de simulation ont pu montrer l'influence de l'épaisseur de la membrane, les couches de diffusion anodique et cathodique sur les performances électriques de la pile.

Mots clés : PEMFC, modélisation, transport de l'eau, milieu poreux, performance.

ABSTRACT

The proton exchange membrane fuel cell is known as PEMFC is the type most studied. In this work, we focus on the modeling of flows of gas and water in a PEM cell, for this purpose, two 2D-dimensional models, single-phase, stationary of mass transport and heat is developed.

Conservations equations governing the physical problem studied, the limited conditions and different properties of the flow are presented. Through these equations adapted to the model, a presentation of the used digital tool COMSOL5.5 is made.

The model chosen in our study is used to evaluate the influence of geometric parameters (membrane thickness, and the anodic and cathodic diffusion layers) on the reagent distribution, liquid water, hydrogen, oxygen in the different components of the cell, as well the performance.

The simulation results have shown the influence of membrane thickness, and the anodic and cathodic diffusion layers on the electrical performance.

Key words: Proton Exchange Membrane Fuel Cell, modeling, porous media, water transport, performance.

ملخص

تعتبر خلية وقود غشاء تبادل البروتون والتي تسمى أيضا PEMFC هي اكثر الأنواع الخلايا دراسة. في هذا العمل نحن مهتمون بنمذجة تدفق الماء و الغاز داخل خلية من نوع PEM ؛ ولهذا الغرض تم تطوير نموذج ثنائي الابعاد ؛ احادي الطور ثابت لنقل الكتلة و الحرارة. تم تقديم معادلات الحفظ التي تحكم المشكلة الفيزيائية المدروسة وكذلك الظروف الحدية و الخصائص المختلفة للتدفق. من خلال هذه المعادلات التي يتم تكيفها مع النموذج ؛ يتم تقديم عرض للاداة الرقمية المستخدمة COMSOL 5.5. يستخدم النموذج المختار في دراستنا لتقييم تأثير المعلمات الهندسية (سمك الغشاء وطبقات الانتشار الأنودي والكاثودي) على توزيع المواد المتفاعلة ، والماء السائل ، والهيدروجين ، الأكسجين ، في مختلف العناصر المكونة للبطارية ، وكذلك الأداء.

أظهرت نتائج المحاكاة تأثير سماكة الغشاء وطبقات الانتشار الأنودية والكاثودية على الأداء الكهربائي للخلية

الكلمات المفتاحية:

PEMFC، النمذجة، النقل المائي، الوسيط، المسامي، الأداء.

TABLES DES MATIERES

DEDICACES	I
REMERCIEMENTS	I
RESUME.....	II
TABLES DES MATIERES	IV
LISTE DES TABLEAUX.....	VI
LISTE DES FIGURES	VII
NOMENCLATURE.....	IX
ABREVIATION.....	XI
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre 1 : LA PILE A COMBUSTIBLE : DESCRIPTION ET ANALYSE	
BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES DE MODELISATION.	3
1.1 Introduction :	3
1.2 Pile à combustible :	3
1.3 Histoire des piles à combustible :	4
1.4 Description de la pile à combustible :	5
1.5 Types de piles à combustible :	6
1.5.1 Pile à combustible à membrane d'électrolyte de polymère(P.E.M.F.C):	8
1.5.2 Pile à combustible au Méthanol direct (D.M.F.C) :	8
1.5.3 Pile à combustible alcaline (A.F.C) :	9
1.5.4 Pile à combustible à acide phosphorique (P.A.F.C) :	9
1.5.5 Cellule de combustible de carbonate fondu (M.C.F.C) :	10
1.5.6 Pile à combustible à oxyde solide (S.O.F.C) :	10
1.5.7 Avantages et inconvénients :	11
1.6 Applications :	12

1.6.1 Transport :	13
1.6.2 Puissance stationnaire :	14
1.6.3 Charge des portables :	14
1.7 Performance de cellule unique - Comportement de polarisation :	15
1.7.1 Concentration en Méthanol :	15
1.8 Modèles semi-empiriques. :	16
1.9 Conclusion:	16
Chapitre 2 : DESCRIPTION DU MODELE.....	17
2.1 Cellules de pile à combustible à méthanol direct : état de l'art :	17
2.2 Introduction :	17
2.3 Principe de fonctionnement d'une pile D.M.F.C :	18
2.4 Principes de base d'une pile D.M.F.C :	20
2.4.1 Composants cellulaires :	20
2.4.2 Thermodynamique et courbe de polarisation :	21
2.5 Phénomènes d'écoulement à bi-phasique :	25
2.5.1 Dioxyde de carbone gazeux dans l'anode :	25
2.6 Phénomènes de transport de masse :	29
2.6.1 Accroissement de Méthanol :	29
2.6.2 Gestion de l'eau.	30
2.6.3 Paramètres de configuration.	30
2.7 Conclusion :	31
Chapitre 3 : MODELE PHYSIQUE ET MATHEMATIQUE	32
3.1 Introduction	32
3.2 Modèle Physique	32
3.2.1 Géométrie de la structure modélisée	32
3.2.2 Hypothèses du modèle	34
3.3 Écriture du modèle	34

3.4 Simulation numérique	37
3.5 Outil de simulation COMSOL 5.5	37
3.5.1 Conditions aux limites.....	37
3.6 Paramètres de modélisation.....	37
3.6.1 Paramètres géométriques.....	37
3.6.2 Paramètres des cinétiques de réaction	38
3.6.3 Conditions d'entrées.....	39
3.7 Tension de la cellule.....	40
3.7.1 Définition des caractéristiques des matériaux	42
3.8 Conclusion.....	43
Chapitre 4 : INTERPRETATION ET DISCUSSION DE RESULTATS.....	44
4.1 Problématique.....	44
4.2 Effet de l'épaisseur de la couche de diffusion anodique.	46
4.3 Effet de l'épaisseur de la couche de membrane.	49
4.4 Effet de l'épaisseur de la couche de diffusion cathodique	52
4.5 CONCLUSION	57
CONCLUSION GENERALE	58
PERSPECTIVES.....	59
REFERENCES.....	60

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3-1 Les paramètres géométriques utilisés dans le modèle.	38
Tableau 3-2 Paramètres des Cinétiques de réaction.....	38
Tableau 3-3 Paramètres d'entrée.....	39
Tableau 3-4 Les termes sources des équations gouvernantes.	40
Tableau 3-5 Paramètres de transport utilisé dans la modélisation.	41
Tableau 3-6 Propriétés physique du fluide utilisées dans la simulation.	42

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Représentation schématique d'une pile à combustible produisant de l'électricité à partir d'un combustible.	3
Figure 1.2 Coupe transversale de la pile à combustible générale.	5
Figure 1.3 Schémas Représente la courbe de polarisation des piles à combustible.	6
Figure 1.4 Exemples d'applications des piles à combustible (Courtoisie de Honda, Ballard, Samsung, Shell, Jadoo, Motorola, Suzuki, Compagnie XX25, Pearl Hydrogen, Yamaha, Daimler Chrysler et Plug Power Inc.) [12].	13
Figure 2.1 Principe de fonctionnement d'une pile D.M.F.C [6].	18
Figure 2.2 Schéma Représentatif d'une courbe de polarisation d'une cellule de	23
Figure 2.3 Courbes de polarisation et de densité de puissance pour les différentes	23
Figure 2.4 Photo d'un DMFC transparent, tiré de la référence [37].	27
Figure 2.5 Comportement des bulles côté anode à l'aide du papier Carbone	28
Figure 3.1 Présentation de différents domaines d'étude de la pile PEMFC.	33
Figure 3.2 Les modèles bidimensionnel des domaines d'étude	33
Figure 4.1 Comparaison des résultats de modélisation avec des données expérimentales moyennes (Jung et al, 20005) [63].	44
Figure 4.2 L'organigramme de simulation.	45
Figure 4.3 Effets de l'épaisseur du CDA sur la performance de la pile à combustible : PEMFC pour une épaisseur $CDA=50*10^{(-6)}m$	46
Figure 4.4 Répartition des concentrations de l'hydrogène à l'anode, avec épaisseur de $CDA=50*10^{(-6)}m$	46
Figure 4.5 Effets de l'épaisseur du CDA sur la performance de la pile à combustible PEMFC pour une épaisseur $CDA=50*(10^{(-6)}) *1.5 m$	47
Figure 4.6 Répartition des concentrations de l'hydrogène à l'anode, avec épaisseur de $CDA=50*(10^{(-6)}) *1.5 m$	47
Figure 4.7 Effets de l'épaisseur du CDA sur la performance de la pile à combustible : PEMFC pour une épaisseur $CDA=50*(10^{(-6)}) *2.5 m$	48
Figure 4.8 Répartition des concentrations de l'hydrogène à l'anode, avec épaisseur de $CDA=50*(10^{(-6)}) *2.5 m$	48
Figure 4.9 Effets de l'épaisseur de la Membrane sur la performance de la pile à combustible : PEMFC pour une épaisseur $M=100*10^{(-6)} m$	49

Figure 4.10 Effets de l'épaisseur du Membrane sur le potentiel de la pile à combustible : PEMFC pour une épaisseur $M=100*10^{(-6)}$ m	50
Figure 4.11 Effets de l'épaisseur de la Membrane sur la performance de la pile à combustible : PEMFC pour une épaisseur $M=700*10^{(-6)}$ m	50
Figure 4.12 Effets de l'épaisseur du Membrane sur le potentiel de la pile à combustible PEMFC pour une épaisseur $M=700*10^{(-6)}$ m	51
Figure 4.13 Effets de l'épaisseur de la Membrane sur la performance de la pile à combustible PEMFC pour une épaisseur $M=900*10^{(-6)}$ m	51
Figure 4.14 Effets de l'épaisseur du Membrane sur le potentiel de la pile à combustible PEMFC pour une épaisseur $M=900*10^{(-6)}$ m	52
Figure 4.15 Effets de l'épaisseur du CDC sur la performance de la pile à combustible PEMFC pour une épaisseur $CDC=50*10^{(-6)}$ m	53
Figure 4.16 Répartition des concentrations de l'oxygène à la cathode, avec épaisseur de $CDC=50*10^{(-6)}$ m	53
Figure 4.17 Effets de l'épaisseur du CDC sur la performance de la pile à combustible PEMFC pour une épaisseur $CDC=50*(10^{(-6)}) *1.5$ m.....	54
Figure 4.18 Répartition des concentrations de l'oxygène à la cathode, avec épaisseur de $CDC=50*(10^{(-6)}) *1.5$ m.....	54
Figure 4.19 Effets de l'épaisseur du CDC sur la performance de la pile à combustible PEMFC pour une épaisseur $CDC=50*(10^{(-6)}) *2.5$ m.....	55
Figure 4.20 Répartition des concentrations de l'oxygène à la cathode, avec épaisseur de $CDC=50*(10^{(-6)}) *2.5$ m.....	55
Figure 4.21 Répartition des concentrations de l'eau à la cathode, avec épaisseur de $CDC=50*(10^{(-6)})$ m.....	56
Figure 4.22 Répartition des concentrations de l'eau à la cathode, avec épaisseur de $CDC=50*(10^{(-6)}) *1.5$ m.....	56
Figure 4.23 Répartition des concentrations de l'eau à la cathode, avec épaisseur de $CDC=50*(10^{(-6)}) *2.5$ m.....	56

NOMENCLATURE

Lettres latines

C_p	Chaleur spécifique	$J.Kg^{-1}K^{-1}$
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
E	Potentiel standard de la réaction	V
F	Constante de Faraday	$96485 C.mol^{-1}$
i_0	Densité de courant d'échange	$A.m^{-1}$
i	Densité de courant	$A.m^{-1}$
J	Densité volumique	$A.m^{-3}$
K	Perméabilité	m^2
k	Conductivité thermique	$W.m^{-1}K^{-1}$
M	Masse molaire	$Kg.mol^{-1}$
n	Nombre d'électrons échangés lors de la réaction	---
P	pression	Pa
R	Constante des gaz parfait	$8.314 J.mol^{-1}K^{-1}$
S	Terme source	$W.m^{-3}$
T	Température	K
V	Potentiel électrique	V
u	Vitesses des gaz	$m.s^{-1}$
v	Vitesses des gaz	$m.s^{-1}$
x	Abscisse	m
y	Ordonné	m
Y	<i>fraction molaire</i>	---

Lettres grecques

a	Coefficient de transfert de charge	---
ε	Porosité	---
η	Surtension / chute de tension	V
λ	Teneur en eau de la membrane	mol_{H_2O}/mol_{SO_3}
μ	Viscosité dynamique	$Kg. m^{-1}s^{-1}$
ρ	Masse volumique	$Kg. m^{-3}$
σ	Conductivité de membrane	$S. m^{-1}$
ΔS	Entropie de la réaction	$J mol^{-1}.K^{-1}$

Indices et exposants

a	Anode
act	Activation
c	Cathode
CL, cl	Couche de catalyseur anode ou cathode
conc	Concentration
eff	Effective
g	Gaz
i	Espèces
ohm	Ohmique
m	Membrane

GDL,gdl	Couche de diffusion de gaz anode ou cathode
H_2O	Eau
O_2	Oxygène
H_2	Hydrogène

ABREVIATION

PAC	Pile A Combustible
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
M	Membrane
CDA	couche de diffusion anodique
CDC	couche de diffusion cathodique

INTRODUCTION GENERALE

Actuellement, la crise énergétique et l'augmentation du niveau de pollution sont des problèmes majeurs à travers le monde. Des sources d'énergies nouvelles, renouvelables et propres doivent donc être considérées. Une nouvelle source possible est la pile à combustible (en anglais : Fuel Cell, FC), dont le principe a été découvert par Sir William Grove en 1839 . Une pile à combustible utilise l'énergie chimique de l'hydrogène et de l'oxygène pour produire de l'électricité, sans pollution. Les autres produits sont simplement de l'eau pure et de la chaleur. Les scientifiques ont déjà et continuent à développer différents types de piles à combustible, caractérisés par la nature des gaz et de l'électrolyte utilisé, déterminant ainsi ses caractéristiques de fonctionnement. Un type prometteur, léger et facile à construire, est la pile à membrane électrolyte polymère (PEMFC), utilisée par la NASA dans les années 1960 dans le programme spatial Gemini . En ce qui concerne notre travail, on s'intéresse à une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM). Cette dernière est considérée actuellement comme étant la mieux adaptée pour le secteur d'automobile. Ses points forts sont une dynamique relativement rapide comparée à d'autres types de piles et une température de fonctionnement basse de 40 à 100°C ce qui facilite son intégration dans un véhicule sans isolation thermique spécifique. Tout au long de ce manuscrit, nous utiliserons la terminaison anglosaxonne « PEM » (Proton Exchange Membrane), afin de désigner la pile à membrane échangeuse de protons . Cette technologie est en phase de commercialisation, mais certains points critiques freinent encore sa généralisation, notamment le coût du catalyseur, la compacité du système et la gestion de l'eau. La gestion de l'eau est un thème de recherche récurrent ces dernières années car elle est soumise à un paradoxe : l'eau doit être présente dans les différentes parties du cœur de pile, notamment dans la membrane, pour faciliter son fonctionnement, mais présente en trop grande quantité elle peut également en diminuer les performances . L'objet de ce travail concerne un de ces aspects : la compréhension et la description des phénomènes de transport dans la pile. Ces phénomènes doivent en effet être maîtrisés pour permettre l'analyse des performances électriques d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Le but de ce travail est le développement de deux modèles qui prennent en compte la plupart des phénomènes interagissant au sein de la cellule afin de prévoir les conditions de

fonctionnement optimales pour de meilleures performances de pile PEM. Ce travail commence par une introduction générale et il est partagé en quatre chapitre :

chapitre 1 Il se résume dans toutes les notions nécessaires : Description de la pile à combustible, Types de piles à combustible, Avantages et inconvénients et Applications

chapitre 2 Dans ce chapitre, nous étudions du principe de fonctionnement de la pile a combustible, de la thermodynamique, de la dynamique des réactions d'oxydation du méthanol et de la réduction de l'oxygène, Dioxyde de carbone dans l'anode Et Augmentation du méthanol

chapitre 3 Dans le troisième chapitre, nous présentons en détail la géométrie et les caractéristiques de la cellule à modéliser. Après une présentation de la structure de la cellule, les équations de transport de masse et de chaleur régissant le fonctionnement sont présentées et discutées. Nous avons adapté certaines équations à la procédure de calcul afin de simplifier la résolution globale du problème sans pour autant le rendre simpliste à travers ces équations adaptées au modèle

chapitre 4 Résultats et discussions et comparaisons doivent être effectués entre les résultats de la simulation correspondant aux conditions de base et les données expérimentales obtenues pour la courbe de polarisation.

Ce volet de recherche sera clôturé par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre 1 : LA PILE A COMBUSTIBLE : DESCRIPTION ET ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES DE MODELISATION.

1.1 Introduction :

Dans ce chapitre, les éléments de base impliqués dans les systèmes de piles à combustible sont décrits. Une brève explication de l'importance des piles à combustible dans notre société et une perspective historique des piles à combustible est également fournie. Un bref aperçu des différents types de piles à combustible, des principales caractéristiques, avantages et inconvénients est présenté ainsi que des perspectives de marché pour les piles à combustible.

1.2 Pile à combustible :

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit continuellement l'énergie chimique en énergie électrique tant que le combustible et l'oxydant sont fournis (figure 1.1). Les piles à combustible ont donc des similitudes avec les batteries et les moteurs.

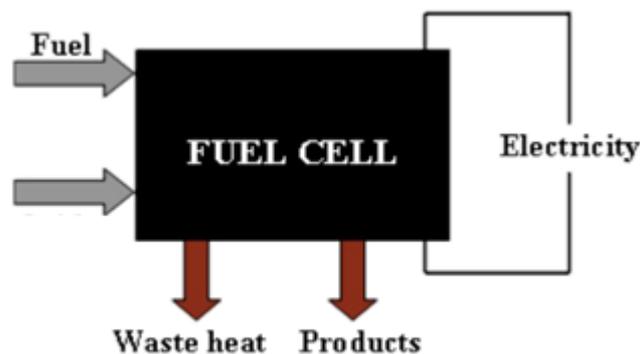


Figure 1.1 Représentation schématique d'une pile à combustible produisant de l'électricité à partir d'un combustible.

Une pile à combustible peut convertir plus de 90% de l'énergie chimique d'un combustible en électricité. Les réactifs typiques pour les piles à combustible sont l'hydrogène et l'oxygène, mais aucun d'entre eux ne doit être sous sa forme pure [3 et 4].

Les piles à combustible peuvent fournir une efficacité accrue, une plus grande flexibilité d'échelle, des émissions réduites et d'autres avantages par rapport aux technologies d'alimentation conventionnelles [5].

1.3 Histoire des piles à combustible :

Les piles à combustible ne sont vraiment pas nouvelles ! Sir William Robert Grove a développé la première pile à combustible en Angleterre en 1838. Grove pensait que s'il faisait l'inverse du processus d'électrolyse (Utiliser l'électricité pour diviser l'eau en Hydrogène et en Oxygène), il serait capable de produire de l'électricité et de l'eau. Il a enfermé deux bandes de platine dans des bouteilles scellées séparées. Une bouteille contenant de l'hydrogène et l'autre de l'oxygène. Lorsque ces bouteilles ont été immergées dans l'acide sulfurique dilué, un courant a commencé à circuler entre les deux électrodes et de l'eau s'est formée dans les bouteilles de gaz. Pour augmenter la tension produite, Grove a relié plusieurs de ces appareils en série et a produit ce qu'il a appelé une «batterie à gaz» - la première pile à combustible [2].

En 1889, Ludwig Mond et son assistant Carl Langer ont tenté de construire le premier dispositif pratique utilisant de l'air et du gaz de charbon industriel. Friedrich Wilhelm Ostwald, un des fondateurs du domaine de la chimie physique, a fourni une grande partie de la compréhension théorique du fonctionnement des piles à combustible. En 1893, il a déterminé expérimentalement les rôles interconnectés des divers composants de la pile à combustible: électrodes, électrolyte, agents oxydants et réducteurs, anions et cations. Grove avait spéculé que l'action de sa batterie à gaz se produisait au point de contact entre l'électrode, le gaz et l'électrolyte, mais ne l'expliquait pas davantage. Ostwald, s'appuyant sur son travail de pionnier en reliant les propriétés physiques et les réactions chimiques, a résolu le puzzle de la batterie au gaz de Grove. Son exploration de la chimie sous-jacente des piles à combustible a jeté les bases pour les chercheurs de la pile à combustible plus tard [3].

Les scientifiques et les ingénieurs ont vite compris qu'ils devraient surmonter de nombreux obstacles si cette nouvelle technologie devait être commercialisée. À la fin du XIXe siècle, le moteur à combustion interne était en train d'émerger et l'exploitation généralisée des combustibles fossiles a fait de la pile à combustible la voie de la curiosité scientifique [2].

Au cours des années 1980, la technologie des piles à combustible a commencé à être testée par les services publics et les constructeurs automobiles. Au cours de la décennie, des percées techniques ont été le développement du premier véhicule à pile à combustible commercialisable en 1993 par la société Canadienne Ballard [4].

1.4 Description de la pile à combustible :

Les piles à combustible fonctionnent via une réaction électrochimique qui convertit l'énergie chimique stockée dans un combustible directement en électricité. Cette conversion implique une étape de transfert d'énergie, où l'énergie de la source de carburant est transmise aux électrons constituant le courant électrique [1]. La figure 1.2 montre une vue en coupe transversale d'une pile à combustible générale illustrant les principales étapes de la production d'électricité.

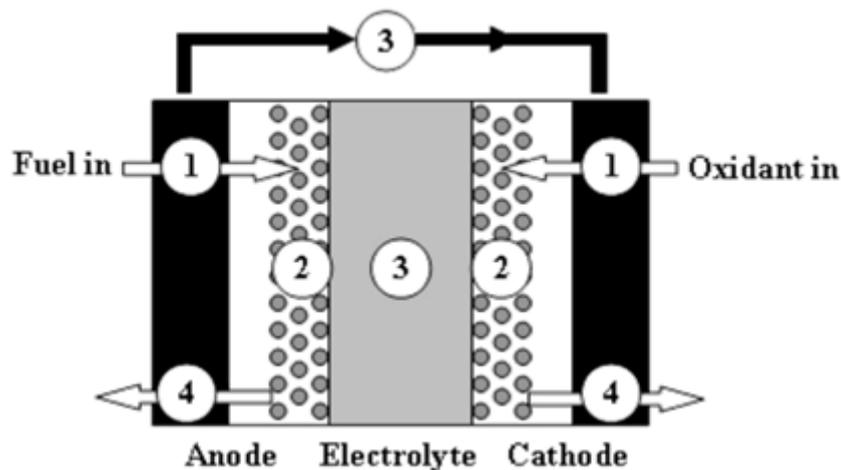


Figure 1.2 Coupe transversale de la pile à combustible générale.

Dans l'étape 1, les réactifs, combustible et oxydant, sont délivrés dans la pile à combustible. La distribution des réactifs est plus efficace en utilisant des plaques de champ d'écoulement qui ont de nombreux canaux ou rainures fines pour acheminer le flux de gaz et le répartir sur la surface de la pile à combustible [5].

Dans l'étape 2, les réactions électrochimiques ont lieu au niveau des électrodes. Le courant généré par la pile à combustible est directement lié à la rapidité avec laquelle les réactions électrochimiques se déroulent. Les réactions électrochimiques survenant à l'étape précédente produisent ou consomment des ions et des électrons. Les ions et les électrons produits dans une électrode doivent être consommés à l'autre [4].

Dans l'étape 3, les ions sont conduits à travers l'électrolyte et les électrons à travers le circuit externe. En plus de l'électricité, toutes les réactions des piles à combustible génèrent au moins un produit et de la chaleur. Si ces produits ne sont pas éliminés, ils s'accumuleront au fil du temps, empêchant le nouveau combustible et l'oxydant de réagir [6].

A l'étape 4, les produits formés dans les réactions électrochimiques sont retirés de la pile à combustible. Une pile à combustible idéale fournirait n'importe quelle quantité de courant tout en maintenant une tension constante déterminée par la thermodynamique. Dans les piles à combustible réelles, cependant, la sortie de tension réelle est inférieure à la tension prédite thermodynamiquement idéale en raison de pertes irréversibles. Il y a trois types principaux de pertes (Activation, région de transport Ohmique et de masse) chacune de celles-ci est associées à l'une des étapes de base mentionnées ci-dessus. Chaque type de perte peut être le facteur de perte prédominant en fonction de la tension de la cellule et de la densité de courant.

La perte d'activation est due à la réaction électrochimique car les réactions prennent plus d'énergie au catalyseur que dans le cas idéal. La barrière d'activation est le principal facteur contribuant à l'inefficacité lors de l'exploitation d'une cellule à haute tension et faible densité de courant. Au milieu de la plage de fonctionnement, la perte prédominante est la perte Ohmique et est due à la conduction ionique et électronique. À des densités de courant très élevées, la perte majeure est la perte de concentration due au transport de masse. Un exemple d'une courbe de polarisation de pile à combustible avec les trois pertes est montré à la Figure.1.3 [6].

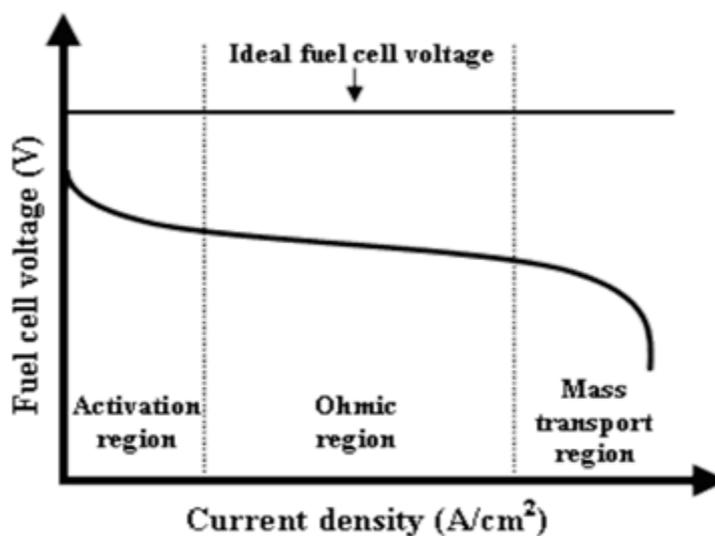


Figure 1.3 Schémas Représente la courbe de polarisation des piles à combustible.

1.5 Types de piles à combustible :

Les piles à combustible sont classées par leur matériau électrolytique. Actuellement il existe plusieurs types des piles à combustible qui sont développées pour

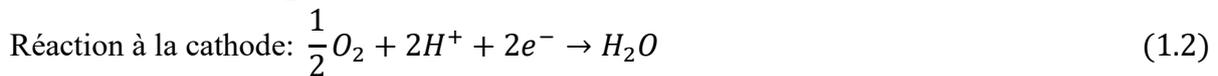
différentes applications. Bien que tous les types de piles à combustible soient basés sur les mêmes principes électrochimiques sous-jacents, ils fonctionnent tous à des températures différentes, incorporent des matériaux différents et ils diffèrent souvent par leur tolérance au carburant et leurs caractéristiques de performance, comme le montre le tableau 1.1 [8].

Tableau 1.1 :caractéristiques principales des différents types des piles à combustible.

Type de pile à combustible	Électrolyte	La charge transportée	Température de fonctionnement	Compatibilité carburant
1	2	3	4	5
P.E.M.F.C	Membrane polymère	H ⁺	20-80°C	Hydrogène
D.M.F.C	Membrane polymère	H ⁺	20-80°C	Méthanol
A.F.C	Hydroxyde de potassium liquide	OH ⁻	200°C	Hydrogène
P.A.F.C	Acide phosphorique liquide	H ⁺	200°C	Hydrogène
M.C.F.C	Carbonate fondu	CO ⁻² ₃	650°C	Hydrogène et Méthane
S.O.F.C	Céramique	O ⁻²	600-1000°C	Hydrogène, Méthane et Carbone monoxyde

1.5.1 Pile à combustible à membrane d'électrolyte de polymère(P.E.M.F.C):

Les piles à combustible à électrolyte polymère utilisent une membrane polymère comme électrolyte. Ce polymère est perméable aux protons qui sont les porteurs de charge ioniques. Le combustible utilisé dans ce type de piles à combustible est l'hydrogène et l'oxygène pur oxydant ou de l'air. Au niveau de l'anode, la molécule d'hydrogène est divisée en ions Hydrogène (Protons) et électrons. Les protons passent à travers l'électrolyte jusqu'à la cathode pendant que les électrons circulent à travers un circuit externe et produisent de l'énergie électrique. L'oxygène est fourni à la cathode et se combine avec les électrons et les protons pour produire de l'eau. Les réactions aux électrodes sont les suivantes [9]:



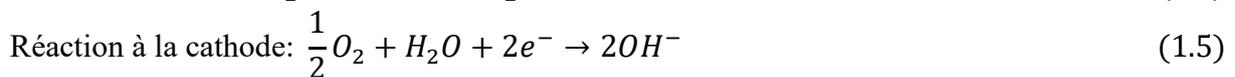
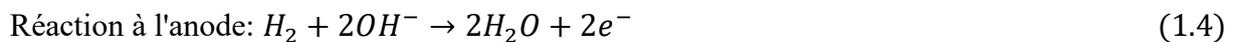
Par rapport aux autres types de piles à combustible, les P.E.M.F.C génèrent plus de puissance pour un volume ou un poids de pile à combustible donné, ce qui les rend compacts et légers. La température de fonctionnement est inférieure à 100°C, ce qui permet un démarrage rapide. Comme ce type de pile à combustible utilise un matériau solide comme électrolyte, l'étanchéité des gaz d'anode et de cathode est plus simple et donc moins coûteuse à fabriquer. L'électrolyte solide présente moins de problèmes de corrosion, ce qui entraîne une durée de vie plus longue des piles [7]. En raison de leurs avantages, les P.E.M.F.C,s sont considérés comme le meilleur type de pile à combustible en tant que source d'énergie pour les moteurs à combustion interne.

1.5.2 Pile à combustible au Méthanol direct (D.M.F.C) :

La pile à combustible au Méthanol direct est similaire à la P.E.M.F.C car l'électrolyte est un polymère et le porteur de charge est l'ion Hydrogène (Proton). Cependant, la D.M.F.C extrait de l'hydrogène du Méthanol liquide, éliminant ainsi le besoin d'un reformeur. Dans ce point, aucune autre information n'est donnée sur la D.M.F.C [9].

1.5.3 Pile à combustible alcaline (A.F.C) :

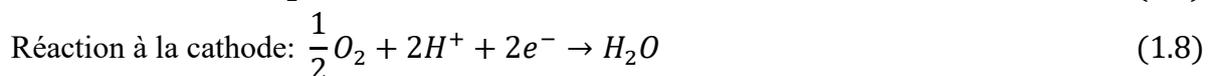
Les piles à combustible alcalines utilisent un électrolyte qui est une solution aqueuse d'hydroxyde de Potassium (KOH) retenue dans une matrice poreuse stabilisée. La concentration de la solution peut varier avec la température de fonctionnement de la pile à combustible, qui varie de 65 à 220°C. Le porteur de charge pour un A.F.C est l'ion hydroxyde (OH⁻) qui traverse l'électrolyte de la cathode à l'anode où il réagit avec l'hydrogène pour produire de l'eau et des électrons. L'eau formée à l'anode migre vers la cathode pour régénérer les ions hydroxydes. Les réactions dans ce type de pile à combustible produisent de l'électricité et de la chaleur [9]. Les réactions qui se produisent du côté de l'anode et de la cathode sont:



Les piles à combustible alcalines sont l'une des technologies les plus développées et, comme il est mentionné plus haut, elles sont utilisées depuis le milieu des années 1960 par la NASA dans le cadre des programmes Apollo et de la navette spatiale.

1.5.4 Pile à combustible à acide phosphorique (P.A.F.C) :

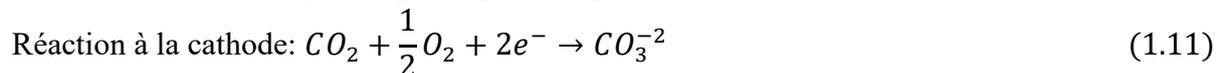
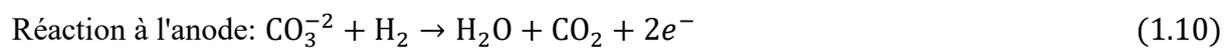
Les piles à combustible acide phosphorique (P.A.F.C) utilisent comme électrolyte l'acide phosphorique qui peut atteindre des concentrations élevées. La conductivité ionique de l'acide phosphorique est faible à basse température, tandis que les P.A.F.C fonctionnent à des températures plus élevées. Le porteur des charges dans ce type de pile à combustible est l'ion Hydrogène (Proton). Similaire à la P.E.M.F.C, l'hydrogène introduit à l'anode est divisé en protons et électrons. Les protons migrent à travers l'électrolyte et se combinent avec l'oxygène, habituellement de l'air, à la cathode pour former de l'eau. Les électrons sont acheminés à travers un circuit externe où ils peuvent effectuer un travail utile. Ces réactions produisent de l'électricité et de la chaleur en tant que produit. Les réactions qui se produisent du côté de l'anode et de la cathode sont [10]:



Le rendement élevé du P.A.F.C en fonctionnement de cogénération est un avantage de ce type de pile à combustible. En outre, le CO₂ (Dioxyde de Carbone) n'affecte pas l'électrolyte de la cellule et peut donc être facilement utilisé avec un combustible fossile réformé. Une construction simple, une faible volatilité électrolytique et une stabilité à long terme sont des avantages supplémentaires. De telles caractéristiques ont fait du P.A.F.C un bon candidat pour les applications stationnaires précoces [10].

1.5.5 Cellule de combustible de carbonate fondu (M.C.F.C) :

Les piles à combustibles de carbonate fondu (M.C.F.C) fonctionnent différemment des autres piles à combustible car elles utilisent un électrolyte composé d'un mélange fondu de sels de carbonate. Les deux mélanges qui pouvaient être utilisés sont le Carbonate de Lithium et Le Carbonate de Potassium. Pour faire fondre les sels de Carbonate et atteindre une grande mobilité ionique à travers l'électrolyte, les M.C.F.C fonctionnent à des températures élevées. Lorsqu'ils sont chauffés, ces sels fondent et deviennent conducteurs d'ions Carbonate (CO₃²⁻) Ces ions s'écoulent de la cathode à l'anode où ils se combinent avec l'hydrogène pour donner de l'eau, du dioxyde de Carbone et des électrons. Ces électrons traversent un circuit externe vers la cathode, générant de l'électricité et de la chaleur. Les réactions qui se produisent du côté de l'anode et de la cathode sont les suivantes [11] :

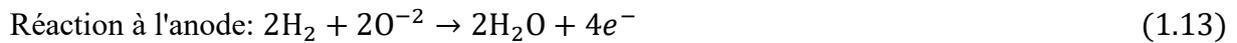


La pile à combustible de carbonate fondu (M.C.F.C) appartient à la catégorie des piles à combustible à haute température. À la température de fonctionnement plus élevée, le reformage de carburant du gaz naturel peut se produire à l'interne, éliminant le besoin d'un transformateur de carburant externe.

1.5.6 Pile à combustible à oxyde solide (S.O.F.C) :

La pile à combustible à oxyde solide (S.O.F.C) est actuellement la pile à combustible à plus haute température qui est en développement. Pour fonctionner à de telles températures élevées, l'électrolyte est un matériau céramique mince et solide (Oxyde solide) qui est conducteur aux ions Oxygène (O²⁻), le porteur de charge dans la S.O.F.C. À la cathode, les molécules d'oxygène de l'air sont divisées en ions d'oxygène avec l'addition de quatre électrons.

Les ions d'oxygène sont conduits à travers l'électrolyte et se combinent avec l'hydrogène à l'anode [12], libérant quatre électrons. Les électrons parcourent un circuit externe fournissant de l'énergie électrique et produisant de la chaleur.



Le fonctionnement à haute température de la S.O.F.C leur permet de tolérer des combustibles relativement impurs, tels que ceux obtenus à partir de la gazéification du charbon ou des gaz provenant de procédés industriels et d'autres sources. Cependant, les températures élevées exigent des matériaux de construction plus coûteux et entraînent un temps considérable nécessaire pour atteindre la température de fonctionnement et une réponse lente aux changements de la demande d'électricité. Les SOFC sont donc considérées comme un candidat de premier plan pour les applications de haute puissance, y compris les centrales électriques industrielles et à grande échelle.

1.5.7 Avantages et inconvénients :

Les piles à combustible sont une technologie énergétique très prometteuse avec plusieurs applications possibles en raison de leurs nombreuses propriétés attrayantes par rapport aux technologies de conversion d'énergie classiques [10], à savoir:

- Faible émission - Piles à combustible fonctionnant à l'hydrogène génèrent zéro émission puisque les seuls produits sont l'eau et l'air inutilisé. Si du Méthanol est utilisé à la place de l'hydrogène, certaines émissions sont générées, y compris le dioxyde de Carbone. Bien que ces émissions soient beaucoup plus faibles que celles des technologies de conversion d'énergie conventionnelles comparables.

- Rendement élevé- Piles à combustible n'utilisant pas la combustion, leur efficacité n'est pas liée à leur température de fonctionnement maximale. En conséquence, l'efficacité de l'étape de conversion de puissance (La réaction électrochimique réelle par opposition à la réaction de combustion réelle) peut être significativement plus élevée que celle des moteurs thermiques.

- Temps de ravitaillement - Systèmes à pile à combustible ne nécessitent pas de recharge. Au contraire, les systèmes de piles à combustible doivent être ravitaillés, ce qui est plus rapide que la charge d'une batterie et peut fournir une plus grande autonomie en fonction de la taille du réservoir de stockage.

- Pas de pièce mobile et longue durée de vie - Comme les piles à combustible n'ont pas de pièces mobiles, on peut s'attendre à ce qu'elles aient une longue durée de vie.
- Modulaire - Piles à combustible sont modulaires, donc plus de puissance peut être générée simplement en ajoutant plus de cellules. Les piles à combustible produites en série peuvent être nettement moins chères que les centrales électriques traditionnelles.
- Taille et poids - Piles à combustible peuvent être faites dans une variété de tailles qui les rend utiles dans une variété d'applications, de l'alimentation des dispositifs électroniques pour alimenter des bâtiments entiers. Malgré leurs nombreux avantages, les piles à combustible présentent certains inconvénients:
 - Hydrogène - Hydrogène qui présente de tels avantages pour l'environnement lorsqu'il est utilisé dans une pile à combustible, est également sa plus grande responsabilité, car il est difficile à fabriquer et à stocker. Les procédés de fabrication actuels sont coûteux et consomment beaucoup d'énergie, et proviennent souvent des combustibles fossiles.
 - Sensibilité aux contaminants - Piles à combustible nécessitent un combustible relativement pur, exempt de contaminants spécifiques. Ces contaminants peuvent désactiver le catalyseur de la pile à combustible en détruisant efficacement sa capacité à fonctionner.
 - Catalyseur à coût élevé- Piles à combustible adaptées aux applications automobiles nécessitent généralement l'utilisation d'un catalyseur au platine pour favoriser la réaction de génération d'énergie et le platine est un métal rare et coûteux.
 - Nouvelle technologie - Piles à combustible sont une technologie émergente. Les réductions de coût, de poids et de taille ainsi que l'augmentation de la fiabilité et de la durée de vie sont donc nécessaires.

1.6 Applications :

La compréhension et la technologie des piles à combustible augmentent et que les réserves pétrolières mondiales et l'impact environnemental de leur combustion augmentent, les piles à combustible apparaissent comme l'une des solutions possibles pour produire de l'énergie propre. Puisque les piles à combustible peuvent être empilées pour augmenter la production d'énergie en fonction de la demande, elles ont un large éventail d'utilisations. Il existe trois principaux secteurs d'application où les piles à combustible pourraient jouer un rôle important à l'avenir: le transport [11], l'énergie stationnaire et l'énergie portable (figure 1.5).



Figure 1.4 Exemples d'applications des piles à combustible (Courtoisie de Honda, Ballard, Samsung, Shell, Jadoo, Motorola, Suzuki, Compagnie XX25, Pearl Hydrogen, Yamaha, Daimler Chrysler et Plug Power Inc.) [12].

1.6.1 Transport :

L'application commerciale Une clé des piles à combustible et c'est de remplacer éventuellement le moteur à combustion interne dans les applications de transport. Une grande partie de l'excitation et du potentiel réside dans les opportunités de marché pour les véhicules à pile à combustible. Aujourd'hui, tous les grands constructeurs automobiles et plusieurs entreprises liées développent des prototypes des véhicules à pile à combustible pour étudier cette possibilité. Certaines des entreprises impliquées dans la région sont Daimler Chrysler, Ford, General Motors, Honda, Hyundai, Mazda, Mitsubishi Motors, Nissan, PSA Peugeot, Citroën, Renault et Toyota Motors Corporation. Il existe de nombreux véhicules à divers stades de démonstration et de développement. Depuis que Ballard a révélé le premier autobus à pile à combustible au monde en 1993, environ vingt-cinq autobus à pile à combustible ont été construits et exploités dans le monde entier. Les piles à combustible peuvent également être utilisées dans les camions, les scooters, les bicyclettes, les véhicules utilitaires (Fauteuils roulants), les voiturettes de golf, les avions, les navettes spatiales, les orbiteurs spatiaux et les locomotives. Dans la zone d'expédition, des travaux de développement sont en cours dans les domaines de la propulsion et de l'énergie auxiliaire pour les navires de croisière, les barges motorisées, les transbordeurs, les bateaux de ravitaillement, les remorqueurs, les submersibles

et même les sous-marins. Les piles à combustible ont également été suggérées pour être utilisées comme sources d'énergie pour les ports, les plates-formes pétrolières offshore, les installations sous-marines et pour la réfrigération des porte-conteneurs. Pour les applications de transport de piles à combustible, l'un des développements les plus importants concerne la manutention du combustible et le traitement du combustible. Par exemple, la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (P.E.M.F.C), qui est considérée comme le principal candidat pour les applications de propulsion de transport, a besoin d'un combustible à Hydrogène pur et propre [13].

1.6.2 Puissance stationnaire :

Les piles à combustible pourraient potentiellement produire de l'électricité pour les maisons, les commerces, les institutions et l'industrie grâce à des centrales électriques fixes. Les tailles vont de 1 kilowatt à plusieurs mégawatts (Assez pour alimenter les institutions ou les usines). Certains développeurs de piles à combustible pour applications stationnaires sont Avista Labs (P.E.M.F.C), Ebara Ballard (P.E.M.F.C), Fuel Cell Energie (M.C.F.C), Fuel Cell Technologies (S.O.F.C), GE Microgen (P.E.M.F.C), General Motors (P.E.M.F.C), H Power (P.E.M.F.C)), Ida Tech (P.E.M.F.C), Matsushita Electric Industriel Co Ltd (P.E.M.F.C), Nuvera (P.E.M.F.C), Plug Power, Inc. (P.E.M.F.C) et UTC Fuel Cell (P.A.F.C, P.E.M.F.C). Dans les applications résidentielles, de petites centrales à piles à combustible pourraient être installées pour la production d'électricité et de chaleur ou d'eau chaude pour l'utilisation habitats. Les applications industrielles faisant référence à un groupe général d'applications à grande échelle qui comprennent généralement plusieurs bâtiments comprennent les universités et les collèges, les prisons, les installations gouvernementales ou militaires. Dans ces applications, la capacité de produire de l'électricité et du chauffage sur le site présente de multiples avantages, y compris l'utilisation de la chaleur pour le refroidissement par air, les installations de buanderie, les installations de cafétéria et le préchauffage des chaudières sur place. Une inversion de puissance est nécessaire pour convertir la puissance en courant continu produite habituellement par la pile à combustible en courant alternatif sur le réseau de distribution. En outre, la technologie de contrôle est nécessaire pour réaliser un fonctionnement fiable et rentable des piles à combustible et pour produire une énergie de haute qualité [14].

1.6.3 Charge des portables :

Les piles à combustible vont changer le monde des télécommunications, en alimentant les téléphones cellulaires, les ordinateurs portables et les pilotes de paume plus longtemps que

les batteries. Les entreprises ont déjà démontré que les piles à combustible pouvant alimenter les téléphones portables pendant 30 jours sans les recharger et des ordinateurs portables pendant 20 heures. D'autres applications pour les piles à combustible comprennent des téléavertisseurs, des magnétoscopes, des outils électriques portatifs et des dispositifs distants à faible puissance tels que des appareils auditifs, des détecteurs de fumée, des alarmes antivol, des serrures d'hôtels et des lecteurs de compteurs [16].

1.7 Performance de cellule unique - Comportement de polarisation :

La pile à Méthanol direct est un système à plusieurs phases impliquant un transfert simultané de masse, de charge et d'énergie. Tous ces processus sont liés intimement, d'où la nécessité de rechercher une conception optimale des cellules, comme la conception du champ d'écoulement et les conditions de fonctionnement (Concentration en méthanol, et débit de méthanol et d'air) [17].

1.7.1 Concentration en Méthanol :

Les résultats simulés et expérimentaux, augmentant le Méthanol la concentration et la température de fonctionnement peuvent améliorer les performances de la D.M.F.C. De plus, augmenter la concentration en Oxygène dans la cathode conduit également à de meilleures performances [10]. L'effet de la concentration en Méthanol sur la performance du D.M.F.C reflète généralement deux phénomènes. L'augmentation de la concentration en Méthanol entraîne une augmentation de la couverture des sites d'électro catalyseur par les espèces méthanoliques, mais augmente également le gradient de concentration entre le côté anodique et le côté cathodique, ce qui entraînant en même temps une augmentation du croisement à travers la membrane Nafion. La D.M.F.C alimentée avec de la vapeur de Méthanol pure est théoriquement analysée. L'effet du débit d'air et de la température de fonctionnement sur la performance de la cellule est ensuite étudié expérimentalement. Les résultats ont montré que le débit d'air est fortement lié avec la performance de la cellule [2].

1.7.1.1 Débit de Méthanol et d'air :

Les bulles de dioxyde de Carbone et de l'eau liquide produite respectivement du côté de l'anode et de la cathode doit être éliminées pour permettre aux réactifs d'atteindre les sites de catalyseur. L'élimination des limaces de dioxyde de Carbone et la prévention de l'inondation de la cathode peuvent être obtenues en augmentant les débits [3].

1.8 Modèles semi-empiriques. :

Des études expérimentales sont réalisées sur différents systèmes D.M.F.C pour valider modèle semi-empirique proposé, la stratégie de contrôle et la réponse du système aux ajustements. Des simulations numériques sont également effectuées pour étudier les mécanismes sous-jacents de la stratégie d'opération adaptative proposée [8]. La plupart des modèles de performance empiriques combinent des équations théoriques différentielles et algébriques avec des corrélations empiriques déterminées. Le grand avantage de ces modèles est leur structure simple et leur faible effort de calcul. Cependant, les paramètres estimés à partir des données expérimentales sont normalement spécifiques à certains types de cellules et valables pour une gamme limitée de conditions de fonctionnement.

1.9 Conclusion:

Nous avons décrit dans le premier chapitre ce qu'est la pile à combustible et son histoire. Nous avons décrit la pile à combustible et les étapes de la production d'électricité. Nous connaissons les types de pile à combustible et nous avons expliqué le pour et le contre et l'importance de la pile à combustible, ainsi que les différents domaines dans lesquels elle est utilisée.

Chapitre 2 : DESCRIPTION DU MODELE

2.1 Cellules de pile à combustible à méthanol direct : état de l'art :

Ce chapitre commence par une brève introduction rappelant la technologie des piles à combustible à Méthanol direct. Ensuite, les principes de base d'une alimentation d'une pile D.M.F.C passif sont présentés. Une recherche approfondie des travaux effectués récemment dans les études expérimentales et de modélisation des D.M.F.C actives et passives sont décrits. A la fin, des exemples d'applications pour les D.M.F.C sont signalés.

2.2 Introduction :

Au cours des dernières années, le besoin aux piles à combustible est devenu plus importante, en raison des rendements élevés, de l'absence de polluants gazeux (Dioxyde de soufre et oxydes d'azote), de la simplicité et l'absence des pièces mobiles comme le cas pour les moteurs à combustion interne. Une vision particulière a été consacrée aux piles à combustible à membrane électrolyte polymère (P.E.M.F.CS). L'hydrogène émerge comme un facteur énergétique et un des meilleurs combustibles pour la cellule en termes de fonctionnement de la pile à combustible elle-même, Bien que la production, le stockage et la distribution de ce carburant soient devenus des problèmes complexes. En totalité, les piles à combustible direct (DFCS) qui utilisent des combustibles (sous forme liquide ou vapeur) directement sans l'étape de reformage ont acquis une importance croissante. Les carburants liquides les plus couramment utilisés dans les piles à combustible direct sont le Méthanol, l'éthanol et l'acide formique. Bien que l'hydrogène puisse être utilisé comme combustible direct, ces combustibles liquides ont généralement une densité d'énergie volumétrique beaucoup plus élevée et sont beaucoup plus faciles à stocker, à transporter et à distribuer. Les DFCS ont généralement une conception compacte et peuvent potentiellement offrir jusqu'à 10 fois la densité énergétique des batteries rechargeables. De plus, les DFCS peuvent être conçus pour fonctionner à température ambiante, ce qui réduit considérablement les problèmes de gestion thermique des petits systèmes. Ces avantages rendent la technologie attrayante face au besoin croissant des sources

d'énergie portatives qui devraient inclure des micros et petites DFCS. Les inconvénients majeurs de l'utilisation des piles à combustible direct sont la cinétique d'anode lente résultant d'un processus d'oxydation de carburant à plusieurs étapes à l'anode, et le passage de carburant de l'anode à la cathode. Le croisement réduit non seulement l'utilisation du carburant, mais dégrade également la performance de la cathode et génère de la chaleur supplémentaire. La cinétique de l'anode lente entraîne des sur potentiels anodiques plus élevés. Parmi les différentes options de carburant, le Méthanol est séduisant parce qu'il est liquide à température ambiante, à une toxicité limitée, une densité énergétique élevée, est facile à manipuler, relativement facile à distribuer et à faible coût puisqu'il peut être produit à partir de gaz naturel, de charbon ou biomasse. En raison de ses caractéristiques importantes, les piles à combustible à Méthanol direct (D.M.F.CS) ont reçu au cours des dernières années l'attention et les efforts les plus étendus par rapport à d'autres types de piles à combustible.

2.3 Principe de fonctionnement d'une pile D.M.F.C :

Une pile à combustible à Méthanol direct (D.M.F.C) est une pile électrochimique qui génère de l'électricité à partir de l'oxydation du Méthanol et de la réduction de l'oxygène en utilisant une membrane polymère comme électrolyte. Ce polymère est perméable aux protons qui sont le porteur de charge ionique. La figure 2.1 représente schématiquement une pile à combustible à Méthanol direct typique, comprenant un canal d'écoulement d'anode (AF), une couche de diffusion d'anode (AD), une couche de catalyseur anodique (AC), une membrane (M), une couche de catalyseur cathodique (CC), une couche de diffusion de cathode (CD) et un canal d'écoulement de cathode (CF).

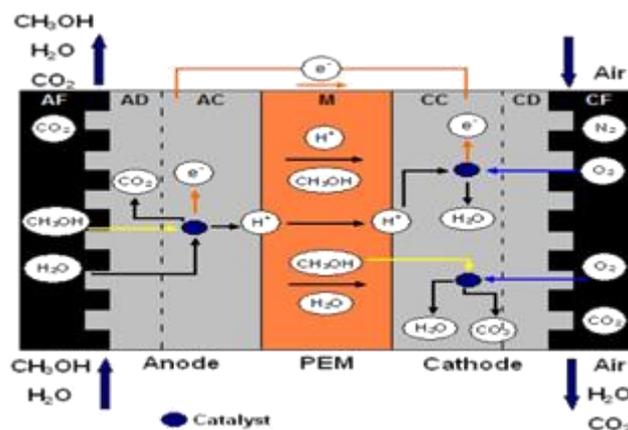


Figure 2.1 Principe de fonctionnement d'une pile D.M.F.C [6].

La membrane polymère électrolytique (PEM) est l'une des composantes clés des piles à combustible à Méthanol direct. Cependant, le PEM reçoit généralement une attaque par des espèces réactives de l'oxygène pendant la période de fonctionnement, entraînant la perte de l'intégrité de la membrane et la formation de défauts [6]. Le coeur d'une pile D.M.F.C est l'assemblage d'électrode et d'une membrane (MEA), formé en prenant en sandwich une membrane d'électrolyte polymère (PEM) entre une anode et une cathode. Après hydratation, la PEM montre une bonne conductivité protonique. Dans les deux côtés de la membrane on a les couches de catalyseur où se déroulent les réactions et de chaque côté de celles-ci, deux couches de diffusion sont mises en place pour assurer la collecte du courant et optimiser la répartition des différentes espèces vers les couches de catalyseur.

Finalement, entre les deux côtés du MEA, des plaques en graphite avec des canaux d'écoulement distribuent la solution aqueuse de Méthanol et assure l'alimentation en gaz dans la cathode. Une solution méthanolique est introduite dans le compartiment anodique D.M.F.C (AF), soit en phase liquide soit en phase vapeur. Le réactif se diffuse à travers la couche de diffusion d'anode (AD) vers la couche de catalyseur d'anode (AC) où il est converti en dioxyde de Carbone, protons et électrons. La réaction d'oxydation produit au niveau de la couche de catalyseur anodique est donnée par:



Le dioxyde de Carbone généré par la réaction d'oxydation émerge dans la couche de diffusion anodique sous la forme des bulles et il est éliminé en s'écoulant vers l'extérieur, car la membrane est presque imperméable aux gaz. Les protons et les électrons sont transportés, respectivement, à travers la membrane et à travers le circuit externe vers le côté de la cathode. Simultanément, de l'air est introduit dans le compartiment de cathode (CF) où l'oxygène est transporté à travers la couche de diffusion de cathode (CD) vers la couche de catalyseur de cathode (CC). Ici, l'oxygène se combine avec les électrons et les protons pour former de l'eau. La réaction de réduction produite sur la cathode est donnée par:



L'eau produite se déplace vers le canal d'écoulement de la cathode via les couches de diffusion et de catalyseur de la cathode, et également dans certaines conditions de fonctionnement, par rétrodiffusion vers l'anode. Les deux réactions électrochimiques qui se produisent dans les deux côtés (Anode et cathode) sont combinées pour former une réaction globale comme :



La température de fonctionnement d'une pile D.M.F.C est inférieure à 100°C, ce qui permet un démarrage rapide.

2.4 Principes de base d'une pile D.M.F.C :

Dans cette partie on va traiter les processus de transport fondamentaux du Méthanol, de l'eau et de la chaleur, dans les D.M.F.Cs. Les phénomènes de base de transport, ainsi que la cinétique électrochimique sont essentiels pour répondre aux quatre défis techniques dans un D.M.F.C.

- I) Faible taux de cinétique d'oxydation du Méthanol sur l'anode,
- II) Passage du Méthanol à travers la membrane,

2.4.1 Composants cellulaires :

Comme il a été mentionné, le cœur d'une pile D.M.F.C est l'assemblage d'électrode à membrane (MEA). Une représentation schématique d'une pile à combustible à Méthanol direct MEA est déjà représentée sur la figure 2.1, consistant en:

- Une couche de diffusion (AD) et une couche de catalyseur (AC) du côté de l'anode;
- Une membrane d'électrolyte polymère (M);
- Une couche de catalyseur (CC) et une couche de diffusion (CD) du côté de la cathode.

Dans cette présentation de l'état de l'art je me concentrerai particulièrement sur la membrane électrolyte polymère (PEM) qui doit avoir une conductivité protonique relativement élevée, et une perméabilité aux combustibles la plus basse possible, en outre elle doit être stable chimiquement et mécaniquement dans l'environnement de la pile à combustible. Typiquement, les membranes pour une pile D.M.F.C sont faites d'ionomère d'acide perfluorocarbon-sulfonique qui résulte de la combinaison du tétrafluoroéthylène avec des monomères perfluorosulfonates. Les membranes Nafion sont les plus disponibles au marché en plusieurs épaisseurs et sont marquées d'une lettre N, suivie d'un nombre 3 ou 4 chiffres. Le dernier ou les deux derniers chiffres représentent l'épaisseur de la membrane en millièmes, par exemple N117 à 7 millièmes (0,178 mm). Comme déjà mentionné, de chaque côté de la membrane sont placés la couche de catalyseur anodique et cathodique. Les catalyseurs les plus couramment utilisés dans les D.M.F.C sont Pt / Ru du côté de l'anode et Pt du côté de la cathode. La microstructure de la couche de catalyseur est très importante pour la cinétique de la réaction électrochimique et pour la diffusion des espèces. Les couches entre la couche de catalyseur et la plaque de champ d'écoulement sont appelées, comme déjà mentionné, des couches de diffusion. Ces couches ne

participent pas directement aux réactions électrochimiques mais ont les fonctions importantes suivantes:

- Permettre l'accès des réactifs à la zone active du catalyseur;
- Assurer l'élimination des produits de la couche de catalyseur;
- Relier électriquement la couche de catalyseur à la plaque de champ d'écoulement;
- Permettre l'évacuation de la chaleur;
- Suffisamment poreux pour permettre l'écoulement des réactifs et des produits;
- Électriquement et thermiquement sont des bons conducteurs;
- Le poreux faisant face à la couche de catalyseur ne doit pas être trop grand puisque la couche de catalyseur est constituée des petites particules discrètes;
- Suffisamment rigide pour supporter le MEA délicat, mais doit avoir une certaine flexibilité pour maintenir de bons contacts électriques.

Les milieux de diffusion sont généralement rendus hydrophobes pour éviter une inondation dans leur masse puisque le caractère hydrophobe permet à l'excès d'eau dans la couche de catalyseur de cathode d'être expulsé de la cellule. Pour atteindre ces objectifs, typiquement, les couches de diffusion de gaz sont traitées au polytétrafluoroéthylène PTFE. Bien que, la couche de diffusion anodique d'une pile D.M.F.C doit être hydrophile pour faciliter le transfert de masse de la solution de Méthanol dilué à l'anode. Une approche pour transformer la couche de diffusion d'anode plus hydrophile consiste à remplir partiellement les pores des milieux poreux de Carbone avec certains composés d'oxyde métallique (Par exemple: oxyde d'aluminium ou oxyde de niobium).

2.4.2 Thermodynamique et courbe de polarisation :

Le potentiel d'équilibre thermodynamique d'une pile D.M.F.C peut être calculé comme suit [1]:

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{nF} \quad (2.4)$$

Où : n représente le nombre d'électrons impliqués (égal à 6), F est la constante de Faraday, les valeurs ΔG , ΔH et ΔS à 25 (°C) et 1(atm) sont respectivement de -704 (kJ/kg), -727 (kJ/kg) et -77 (kJ/kg). Pour la D.M.F.C, le potentiel de la cellule thermodynamique est de 1,21 V. L'efficacité thermodynamique d'une pile à combustible est définie comme le rapport entre le travail électrique maximal possible et l'énergie chimique totale:

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \times 100 = -\frac{nF\Delta E}{\Delta H} \times 100 \quad (2.5)$$

L'efficacité thermodynamique théorique de D.M.F.C atteint 97% à 25°C. Cependant, l'efficacité énergétique réelle est beaucoup plus faible après la prise en compte des pertes inhérentes à une pile à combustible (Pertes de tension et de carburant). L'efficacité voltaïque est définie comme le rapport entre le travail électrique réel et le travail maximum possible et peut s'écrire comme suit:

$$\eta_{\text{voltaic}} = \frac{W_{\text{actual}}}{W_{\text{max imum}}} \times 100 = \frac{-nFE_{\text{Cell}}}{\Delta G} \times 100 = \frac{-nFE_{\text{Cell}}}{-nF\Delta E} \times 100 = \frac{E_{\text{Cell}}}{\Delta E} \times 100 \quad (2.6)$$

Où : E_{Cell} est la tension de la cellule à un courant de I . Si la cellule fonctionne à 0,5 V, alors le rendement voltaïque est de 41%. Ce faible rendement est causé par des surtensions substantielles dans l'anode et la cathode d'une pile D.M.F.C. Le rendement énergétique, dû au méthanol croisé, est défini comme suit:

$$\eta_{\text{fuel}} = \frac{I_{\text{celle}}}{I_{\text{celle}} + I_{\text{CH}_3\text{OH}}} \times 100 \quad (2.7)$$

Où : I_{celle} est le courant cellulaire et $I_{\text{CH}_3\text{OH}}$ est le courant provoqué par le méthanol cross over. L'efficacité énergétique totale d'une pile D.M.F.C est donnée par :

$$\eta = \eta_{\text{fuel}} \times \eta_{\text{voltaic}} \times \eta_{\text{rev}} \quad (2.8)$$

L'efficacité énergétique de la P.E.M.F.C est relativement plus élevée en raison de son croisement de carburant négligeable et de la surtension pour l'oxydation de l'hydrogène sur l'anode. Afin d'atteindre une efficacité énergétique plus élevée dans D.M.F.C, il est nécessaire de contrôler le passage du Méthanol. La chaleur résiduelle produite dans la D.M.F.C est donnée par:

$$Q = \frac{I_{\text{celle}} \times E_{\text{celle}}}{\eta} - I_{\text{celle}} \times E_{\text{celle}} = \frac{-\Delta H(I_{\text{celle}} + I_{\text{CH}_3\text{OH}})}{nF} - I_{\text{celle}} \times E_{\text{celle}} \quad (2.9)$$

Où : Le premier terme, sur le côté droit, représente l'énergie chimique résultantes de la consommée de méthanol par croisement et le seconde est l'énergie électrique générée. Comme il a été mentionné, le potentiel d'équilibre thermodynamique de la cellule pour une D.M.F.C est de 1,21 (V), bien que la tension réelle en circuit ouvert soit beaucoup plus faible, en raison du croisement de Méthanol. La figure 2.2 montre une courbe de polarisation (Tension (V) en fonction de la densité de courant (A/cm²)) d'une D.M.F.C typique.

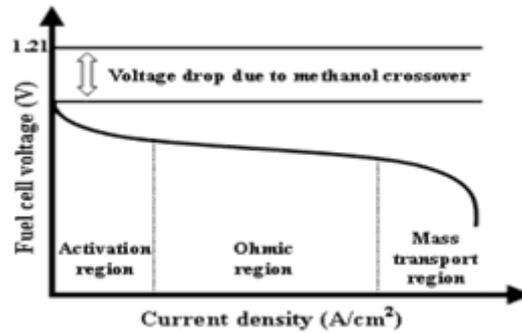


Figure 2.2 Schéma Représentatif d'une courbe de polarisation d'une cellule de

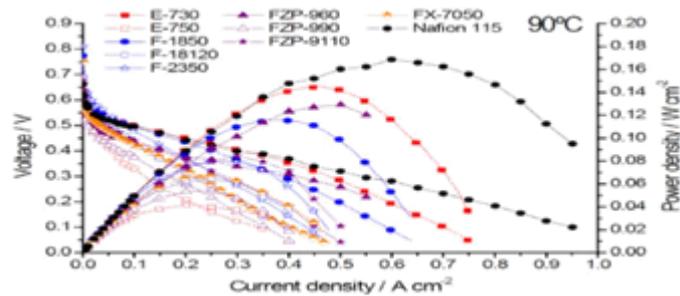


Figure 2.3 Courbes de polarisation et de densité de puissance pour les différentes

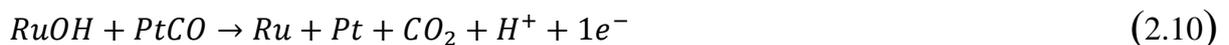
La région d'activation ou lieux des réactions électrochimiques est assuré par une cinétique lente d'oxydation du Méthanol de l'anode ainsi que par une cinétique lente de réduction de l'oxygène à la cathode.

2.3.3. Cinétique des réactions d'oxydation de Méthanol et de réduction de l'Oxygène :

L'oxydation à cinétique lente et la formation de molécules intermédiaires de CO lors de la réaction d'oxydation du Méthanol (MOR) constitue un défi majeur associé avec des catalyseurs de Pt mono-méta [12]. L'oxydation du Méthanol à l'anode qui se passe très lentement, et avec un accroissement de méthanol important cela conduit à une densité de puissance décroissante, et provoque une perte de tension importante à l'anode, donc un rendement plus faible trois à quatre fois que celui d'une pile à Hydrogène. Alors que l'oxydation anodique de l'hydrogène est une réaction rapide bien comprise que l'oxydation anodique du Méthanol est plus compliquer. Sachant que les caractéristiques thermodynamiques sont similaires à la réaction de l'hydrogène, la réaction électro-oxydation du Méthanol est un processus plus lent et implique le transfert de six électrons à l'électrode pour une oxydation complète en dioxyde de carbone. Les mécanismes supposés pour l'oxydation du Méthanol sur

un catalyseur à base de Pt ont été passés en revue par Parsons et al. [13] Et peuvent être divisés en deux étapes majeures :

i) Adsorption du Méthanol suivie de plusieurs étapes de déshydrogénation / déportation et ii) Dissociation de l'eau pour fournir de l'oxygène permettant aux intermédiaires adsorbés contenant du carbone de générer du dioxyde de Carbone. De nombreux efforts de recherche sont en cours sur les catalyseurs pour en trouver un qui puisse éviter l'effet d'empoisonnement des espèces CO [16 et 17]. L'un des matériaux secondaires les plus importants et les plus étudiés est le Ruthénium (Ru). Un alliage bimétallique constitué de Pt et Ru supporté sur du carbone jusqu'à présent est l'un des principaux intérêts de recherche sur le catalyseur pour les piles à combustible à Méthanol direct. D'autres matériaux tels que Sn (Etain), Os (Osmium), W (Tungstène), Mo (Molybdène) et d'autres métaux sont également étudiés pour l'oxydation du Méthanol et l'intoxication au CO [18 et 23] et pour avoir un effet promoteur sur l'activité catalytique de l'oxydation du Méthanol. Pour toutes ces espèces, on a trouvé que le facteur déterminant pour la promotion est la formation des espèces adsorbées contenant l'Oxygène nécessaire à l'oxydation sont les adsorbats intermédiaires, et qu'ils ont des potentiels inférieurs à ceux du platine. Selon ce mécanisme, il est admis que les sites de Pt dans les alliages Pt/Ru sont impliqués à la fois dans l'étape de déshydrogénation du méthanol et dans la chimie sorption forte de méthanol. Aux faibles potentiels d'électrode, l'eau se décharge sur les sites Ru avec la formation de groupes Ru-OH à la surface du catalyseur:



Les métaux nano particuliers à base de platine (Pt) ont attiré beaucoup d'attention et sont les plus populaires catalyseurs pour une pile à combustible à Méthanol direct (D.M.F.C). Cependant, le coût élevé des catalyseurs au Pt, la discussion de chaque catalyseur et support en termes de morphologie, d'activité électro catalytique, de structure les caractéristiques et les performances de la pile à combustible sont présentées dans la référence [24]. La nature du support du catalyseur, la taille des particules du catalyseur et le rapport atomique entre le platine (Pt) et le ruthénium (Ru) sont des facteurs importants qui s'affectent sur la performance du catalyseur anodique. Arico et al. [24] et Ren et al. [25] ont trouvé que des couches de support plus minces et même un catalyseur non supporté conduisent à des meilleures performances. Les auteurs ont également constaté que des particules plus petites et des surfaces plus élevées sont bénéfiques pour le processus. Au contraire, le rapport atomique entre le platine et le ruthénium semble avoir une moindre influence. Dans la cathode, la réduction de l'oxygène en formant de l'eau se fait généralement sur des catalyseurs au platine pur ou supportés en Carbone noir. Bien

que ces catalyseurs soient les plus largement utilisés dans les piles à combustible à basse température, en raison de leur activité intrinsèque et de leur stabilité, il existe toujours un grand intérêt pour le développement d'électro catalyseurs plus actifs, sélectifs et moins coûteux pour la réaction cathodique. Cependant, il existe quelques options qui peuvent être étudiées pour réduire les coûts et améliorer l'activité électro catalytique du Pt, en particulier en présence de Méthanol croisé. L'un d'entre eux est d'augmenter l'utilisation de Pt, ceci peut être réalisé soit en augmentant sa dispersion sur le carbone et la région inter faciale avec l'électrolyte. Une autre approche qui apparue réussite c'est d'améliorer l'électro catalyse de la réduction de l'oxygène (O₂) consiste à allier Pt avec des métaux de transition.

2.5 Phénomènes d'écoulement à bi-phasique :

Pour assurer la continuité et la stabilisation de la réaction électrochimique dans une D.M.F.C en fonctionnement, le gaz carbonique et l'eau liquide doivent être éliminés rapidement et efficacement pour permettre au combustible frais et à l'oxygène d'arriver aux couches catalyseur. Au niveau de l'anode et de la cathode, le gaz carbonique et l'eau liquide peuvent être adhérents à la surface de la couche de diffusion et bloquer les pores, ce qui empêche la diffusion du combustible et de l'oxydant dans les couches de catalyseur. Cela peut entraîner une grave perte de performance de la cellule. Par conséquent, une recherche sur le flux diphasique servira de guide pour l'amélioration des performances du D.M.F.C [33 et 46]. La visualisation du débit est un moyen efficace d'étudier quantitativement et qualitativement le comportement dynamique des bulles de dioxyde de carbone dans les canaux anodiques et les bulles d'eau liquide dans la cathode d'un D.M.F.C en fonctionnement. Bien que le nombre d'articles publiés sur D.M.F.C ait augmenté, peu de travaux de recherche ont été rapportés dans les expériences de visualisation en raison de la difficulté de sa mise en oeuvre.

2.5.1 Dioxyde de carbone gazeux dans l'anode :

Dans ce travail, nous avons proposé un peroxyde de Méthanol Hydrogène pile à combustible équipée d'une cathode bleue de Prusse et de PB / CNT comme catalyseur. Le PB / CNT synthétisé possède une haute conductivité due à un réseau de transfert d'électrons efficace offert par le CNT et activité catalytique supérieure du PB [32]. Du côté de l'anode d'un D.M.F.C, le dioxyde de Carbone CO₂ est produit à la suite de la réaction d'oxydation du Méthanol. Si le dioxyde de Carbone CO₂ ne peut pas être éliminé efficacement de la surface de la couche de diffusion gazeuse (AD), alors il reste en recouvrant cette surface et il induit par conséquent une diminution de la surface de transfert de masse effective. En outre, il en résulte un blocage du

débit, en particulier dans les canaux de petites dimensions requis pour les D.M.F.CS micro portables. Par conséquent, la gestion du gaz du côté anode est un problème important et critique dans la conception de D.M.F.C. Argyropoulos et al. [33 et 34] étaient peut-être parmi les premiers à observer le schéma d'écoulement à deux phases dans l'anode d'un D.M.F.C. Ils ont utilisé des cellules acryliques et une caméra vidéo haute vitesse pour étudier visuellement le processus de dégagement de gaz carbonique dans un environnement D.M.F.C en fonctionnement. L'effet des conditions de fonctionnement sur la gestion du gaz en utilisant différentes couches de diffusion gazeuse (Toile de Carbone et papier Carbone), la conception des canaux d'écoulement, la taille des cellules et la configuration des collecteurs d'échappement ont été étudiés. Les études de visualisation ont montré que le papier carbone avait une capacité relativement faible d'élimination des gaz. L'augmentation du débit d'entrée de la solution de Méthanol a été bénéfique pour l'élimination du gaz. L'augmentation de la densité de courant entraîne une production de gaz plus élevée et la formation de boues de gaz, en particulier pour les faibles débits, ce qui peut bloquer les canaux et réduire les performances de la cellule. La nouvelle conception des canaux d'écoulement, proposée par les auteurs et basée sur un concept d'échangeur de chaleur, qui a été plus efficace pour la gestion des gaz et il a permis une distribution plus uniforme du débit dans les canaux qu'un simple canal à flux parallèle. Cette étude a toutefois été réalisée dans des conditions de faible performance cellulaire. Quelques années plus tard, Nordlund et al. [35] ont développé un D.M.F.C visuel, comprenant une anode transparente et une plaque d'extrémité de cathode avec un échangeur de chaleur intégré et une méthodologie d'analyse d'image. Ils ont poussé l'analyse des données un peu plus loin, puisqu'ils ont présenté une méthodologie pour acquérir de bonnes données visuelles et il ont effectué une analyse de haute qualité et efficace dans le temps. En particulier, ils ont montré comment une cellule visuelle combinée à des enregistrements vidéo numériques et à une analyse d'image pouvait être utilisée pour donner un aperçu précieux de l'écoulement biphasique dans l'anode d'un D.M.F.C. Bewer et al. [36] ont développé une nouvelle méthode pour analyser l'interaction de la distribution des flux et de la génération des bulles dans un milieu aqueux. Le procédé est basé sur la décomposition d'une solution de peroxyde d'hydrogène en Oxygène et en eau dans des milieux aqueux en présence d'un catalyseur. En utilisant une concentration appropriée en peroxyde d'hydrogène, le taux de dégagement de gaz peut être réglé au même ordre de grandeur que dans la vraie D.M.F.C. Cette méthode peut simuler la formation des bulles dans le compartiment anodique d'un D.M.F.C sans aucun courant électrique. La densité de courant à simuler peut être ajustée par un réglage approprié de la concentration en peroxyde d'hydrogène indépendamment des pertes ohmiques. Comme aucune pièce conductrice de courant n'est

nécessaire, la cellule entière peut être constituée d'un matériau transparent (Plexiglas) pour assurer une visibilité complète du flux. La cellule à une conception modulaire simple dans laquelle les différents champs de collecteur et de flux peuvent être testés. Lu et al. [37] ont mis au point un D.M.F.C transparent soigneusement conçu pour visualiser au site le flux des bulles dans l'anode d'un D.M.F.C. La figure 2.4 montre une image de la pile à combustible transparente utilisée dans leur travail.

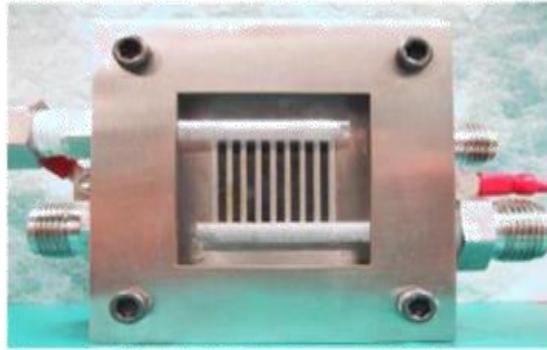


Figure 2.4 Photo d'un DMFC transparent, tiré de la référence [37].

Les cellules transparentes utilisées dans les études de visualisation sont construites avec une paire de plaques en acier inoxydable couplées à une plaque de polycarbonate, formant une fenêtre permettant l'observation directe du comportement de l'écoulement. La plaque en polycarbonate est de conception concave tandis que la plaque en acier inoxydable a un motif convexe pour éviter les fuites de flux. Les canaux sont usinés à travers la plaque en acier inoxydable et la surface en contact avec le MEA est recouverte de Cr (Chrome) et Au (Or) afin de minimiser la résistance de contact. Ils ont utilisé deux types de MEA basés sur Nafion 112 pour étudier les effets de la structure des pores dorsaux et de la mouillabilité sur la polarisation cellulaire et la dynamique des écoulements à bi-phasique. Un matériau de support en papier Carbone hydrophobe a été utilisé et l'autre tissu en carbone hydrophile. Pour le papier carbone hydrophobe, ils ont observé que les bulles de dioxyde de Carbone se nucléon à un certains endroits et forment des limaces à bulles de grande taille dans le canal (voir Fig. 2.5 a). Pour le tissu de Carbone hydrophile, il a été montré que les bulles sont produites de manière plus uniforme et de plus petite taille (voir Fig. 2.5 b).

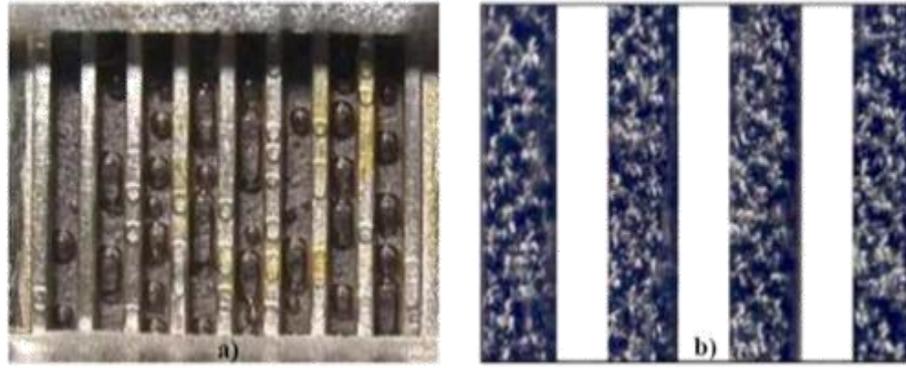


Figure 2.5 Comportement des bulles côté anode à l'aide du papier Carbone

Yang et al. [38 et 39] ont utilisé un D.M.F.C transparent pour étudier expérimentalement l'effet du serpentin simple (SFF) et des champs d'écoulement parallèles (PFF) sur la performance des cellules et sur le comportement des bulles de dioxyde de Carbone. Ils ont constaté que les D.M.F.C équipés de SFFS entraînaient de meilleures performances que ceux avec les PFFS. Il a également été constaté que des bulles de gaz bloquaient les canaux d'écoulement dans le PFFS à des débits de solution de méthanol faibles et à des densités de courant élevées. Étant donné que les piles à combustible avec PFFS ont eu des performances médiocres, ils se sont concentrés sur l'étude des effets de divers paramètres pour la conception du SFFS, notamment le rapport d'ouverture et la longueur du canal, sur la performance des cellules. Plus récemment, Liao et al. [40] ont présenté une étude dans laquelle un D.M.F.C transparent a été construit pour visualiser l'écoulement bi-phasique d'une solution aqueuse de Méthanol et de bulles de dioxyde de carbone en utilisant une caméra vidéo à grande vitesse. Le comportement dynamique des bulles de dioxyde de Carbone, y compris la croissance, la coalescence, a été enregistré et des courbes de polarisation ont été obtenues pour comprendre la relation entre le comportement des bulles de dioxyde de Carbone et la performance des cellules. Une série d'études paramétriques, y compris le débit de solution aqueuse de Méthanol, la température, la concentration et la différence de pression cellulaire entre l'anode et la cathode ont été présentées afin d'évaluer les effets de ces paramètres sur le comportement des bulles de dioxyde de Carbone et la performance des cellules. On a observé que des bulles de gaz émergent d'abord autour du coin de la couche de diffusion poreuse et des nervures du canal et forment de grandes limaces de gaz par croissance et coalescence dans le canal. Les performances de la cellule ont été améliorées avec l'augmentation des débits de Méthanol aqueux, de la température d'alimentation, de la concentration d'alimentation et du gradient de pression entre l'anode et la

cathode. L'observation expérimentale dans une petite cellule de test D.M.F.C réalisée par Lundin et al. [41] ont indiqué que le taux de formation des bulles peut être réduit en augmentant le débit de carburant car il y a plus de liquide disponible pour la dissolution du dioxyde de Carbone. Les auteurs ont également constaté que l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de lithium ajoutés au carburant éliminent la formation de dioxyde de Carbone à des faibles concentrations, en raison de la solubilité considérablement accrue qui en résulte. Ils ont présentés un modèle qui explique le taux de formation de gaz carbonique à l'anode d'une D.M.F.C, en fonction du courant de sortie des cellules, de la température de fonctionnement, de la pression de fonctionnement et du débit de carburant. Une meilleure compréhension des phénomènes de transport de base du dioxyde de Carbone du côté de l'anode grâce à des études combinées de visualisation des flux et des simulations de transport est essentielle pour surmonter ce défi et inspirer de nouveaux concepts.

2.6 Phénomènes de transport de masse :

2.6.1 Accroissement de Méthanol :

Dans les piles à combustible à Méthanol direct, le croisement du Méthanol se produit en raison de l'incapacité des membranes Nafion à empêcher le Méthanol de pénétrer dans sa structure polymère. La diffusion et la traînée électroosmotique sont les principales forces motrices du transport du Méthanol à travers la membrane. Comme déjà mentionné, le Méthanol qui atteint le côté de la cathode réagit avec les sites de catalyseur au platine sur la cathode, conduisant à un potentiel mixte, ce qui provoque une diminution de la tension de la cellule [42]. Dans cet article, oxyde de titane magnétique fonctionnalisé par poly (étheréthercétone) / SO₃H (SPEEK / Fe₃O₄ @ TDI @ TiO₂-SO₃H) membrane nano composite dans le but de réduire la perméabilité au méthanol et d'améliorer la conductivité des protons et la sélectivité du polymère vierge est la synthèse à utiliser à la place du Nafion dans une pile à combustible à Méthanol direct (D.M.F.C) [43]. Afin de réduire le passage du méthanol de l'anode vers la cathode dans les piles à combustible à Méthanol direct (D.M.F.C), Yang et al. [44 et 45] ont fabriqué et caractérisé des membranes multicouches contenant une couche mince de poly (étheréthercétone) sulfoné (SPEEK) avec différents niveaux et épaisseurs de sulfonation et deux couches extérieures de Nafion refondues. Avec une perte de polarisation comparable dans le D.M.F.C, les membranes multicouches présentent une réduction significative du croisement du Méthanol par rapport aux membranes Nafion car la couche intermédiaire mince de SPEEK bloque efficacement la perméation du Méthanol sans augmenter de manière significative la

résistance des cellules. Dans ce travail, nous avons montré que, même si les matières organophobes n'ont pas une bonne conductivité protonique par rapport à Nafion, si elles sont dispersées correctement et à l'emplacement optimal, elles peuvent avoir un effet significatif sur la perméabilité au Méthanol sans affecter négativement la conductivité des protons [46]. Jung et al. [50 et 51] ont examiné le croisement du Méthanol à travers des membranes composites Pt / Ru / Nafion pour la pile à Méthanol direct. La membrane composite est caractérisée par une spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif et une analyse thermogravimétrique. La perméabilité au Méthanol et la conductivité protonique des membranes composites sont mesurées par chromatographie en phase gazeuse et spectroscopie d'impédance, respectivement [52]. Les membranes d'électrolyte polymères fonctionnalisées par l'acide sulfonique Nafion ont été développées dans la référence [53 et 54]. C'étaient des systèmes d'hydrocarbures, tels que les mélanges sulfonés polyétheréthercétone (SPEEK), systèmes d'acide perfluorosulfonique de nouvelle génération (PFSA), et polymères composites de Phosphate de Zirconium – PFSA. Zhong et al. [55] ont concentré leurs travaux sur la modification de la poly (Etheréthercétone) sulfonée (SPEEK) en enrobant une couche de chitosane (CS) réticulée sur la surface de la membrane SPEEK, afin de diminuer le croisement du Méthanol. Comparativement aux membranes SPEEK et Nafion 117 pures, les membranes composites présentent une propriété de barrière au Méthanol nettement plus élevée.

2.6.2 Gestion de l'eau.

Pour concurrencer les batteries traditionnelles, l'exigence la plus importante d'un système DMFC portable doit être une densité d'énergie supérieure. Des études récentes [58-59] indiquent que la gestion de l'eau constitue un défi majeur pour les D.M.F.CS afin d'atteindre les niveaux d'énergie souhaitables. La quantité et la disposition de l'eau dans la pile à combustible affectent fortement l'efficacité et la fiabilité.

2.6.3 Paramètres de configuration.

Pour améliorer les performances des D.M.F.CS, il existe un intérêt accru pour la réduction des limitations du transport de masse, et des limitations cinétiques et ohmiques. À cet égard, des travaux ont été réalisés afin d'améliorer la conception des champs d'écoulement des réactifs [50-52], la charge du catalyseur [62], et les caractéristiques de la couche de support en termes de composition et d'épaisseur [63].

2.6.3.1 Chargement du catalyseur.

Comme il a été mentionné dans la section 2.3.3, les couches de catalyseur communes utilisées dans la DMFC sont constituées de Pt / Ru du côté de l'anode et de Pt du côté de la cathode. Afin d'obtenir des densités de puissance élevées dans un D.M.F.C, des travaux ont été réalisés afin d'évaluer l'influence de la charge du catalyseur anodique et cathodique sur les performances de la cellule [63]. Il existe également des rapports dans la littérature sur des compositions catalytiques supportées et non supportées par du carbone [64].

2.6.3.2 Couches de diffusion.

Le fonctionnement du DMFC nécessite que le méthanol ait un bon accès à l'anode tandis que le gaz carbonique généré peut s'écarter librement des sites de catalyseur. Idéalement, ces flux doivent être isolés l'un de l'autre de manière qu'il existe des chemins distincts pour le flux de gaz et pour le débit de liquide, plutôt cet écoulement liquide et bi-phasique rentrer en collision avec l'écoulement des bulles de gaz de CO₂ déplaçant de la couche catalyseur vers la couche de diffusion induite par la réaction anodique et le transport électroosmotique de l'eau et du méthanol.

2.7 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons détaillé la pile à combustible en profondeur en étudiant le principe de son fonctionnement, qui est la pile à combustible et ses composants les plus importants et les interactions les plus importantes au sein de la pile à combustible pour produire de l'énergie que nous avons identifié les principes de base de la pile à combustible, qui est la cinétique de l'oxydation du méthanol Et le passage du méthanol vers la membrane et la dynamique thermique et la polarisation et nous avons étudié l'augmentation du méthanol et son rapport à la température.

Chapitre 3 : MODELE PHYSIQUE ET MATHEMATIQUE

3.1 Introduction

L'amélioration des performances des piles à combustibles PEM doit passer par une meilleure compréhension des différents phénomènes internes ainsi que leurs interactions en son sein. Dans ce sens, la modélisation est un outil très puissant pour l'étude de ces interactions et de leurs rôles, ainsi que pour la prédiction et l'amélioration des conditions opératoires.

Ce chapitre décrit un modèle complet, stationnaire, monophasique (l'eau produit à l'état vapeur) avec le champ d'écoulement dans la totalité de la cellule du type PEM à géométrie 2D. Plus précisément, il s'agit de construire un modèle qui prend en compte les équations de transport de masse régissant le fonctionnement et les différentes propriétés de l'écoulement. A travers ces équations adaptées au modèle, une présentation de l'outil numérique utilisé CFD FLUENT est faite.

3.2 Modèle Physique

Les phénomènes physiques actifs rencontrés dans les différentes zones de la pile sont : Le transport dans les milieux continu et poreux qui comportent les équations de conservation (quantité masse) ainsi que les relations empiriques, avec des termes sources qui expliquent les réactions électrochimiques et l'effet Joule. Pour pouvoir construire le modèle mathématique d'une cellule à géométrie planaire, il faut d'abord définir une image géométrique macroscopique, sur laquelle nous plaçons le système de coordonnées et nous définissons le système d'équations composant le modèle.

3.2.1 Géométrie de la structure modélisée

Les différents éléments du modèle sont présentés et détaillés dans ce paragraphe. La géométrie d'une cellule du modèle PEMFC se compose de deux canaux d'écoulement rectiligne coté cathodique et anodique. Ces canaux sont séparés par deux couches de diffusion (GDLs) à l'intérieur desquelles se trouvent les zones de réaction dites actives ou catalytiques (CLs), situées de part et d'autre d'une membrane échangeuse de protons ou électrolyte, communément appelée Membrane-Electrod-Assembly (MEA) comme montré dans la (Figure 3.1)

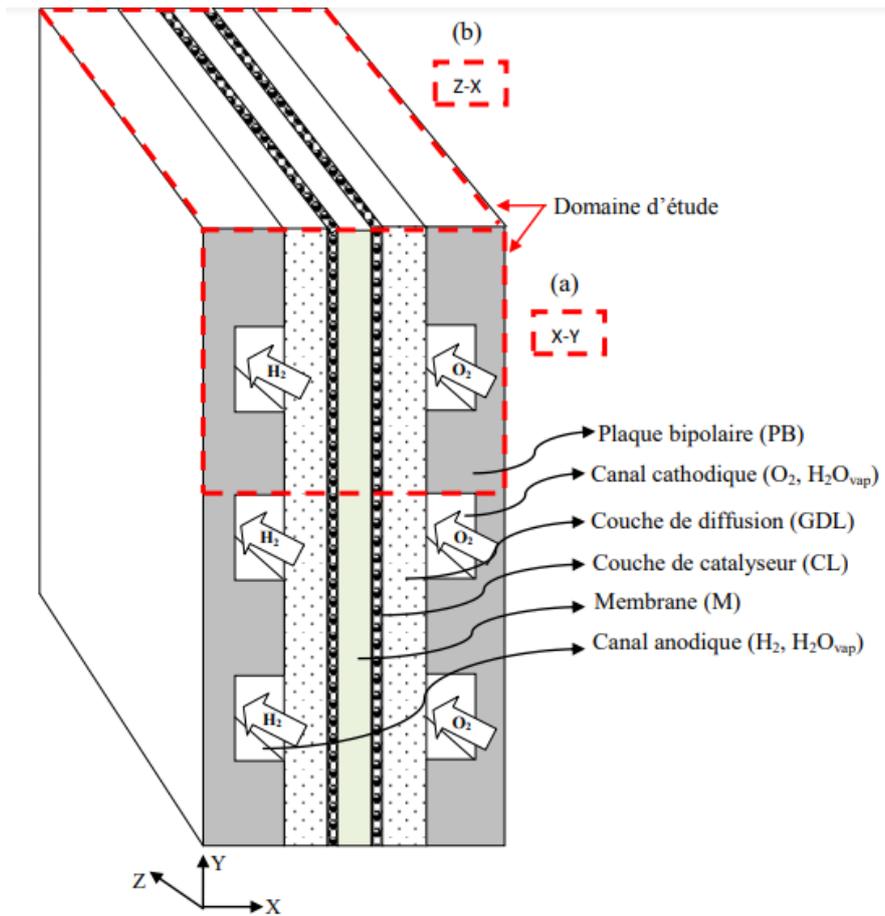


Figure 3.1 Présentation de différents domaines d'étude de la pile PEMFC.

(a): (plan perpendiculaire x-y).

(b): (plan parallèle z-x).

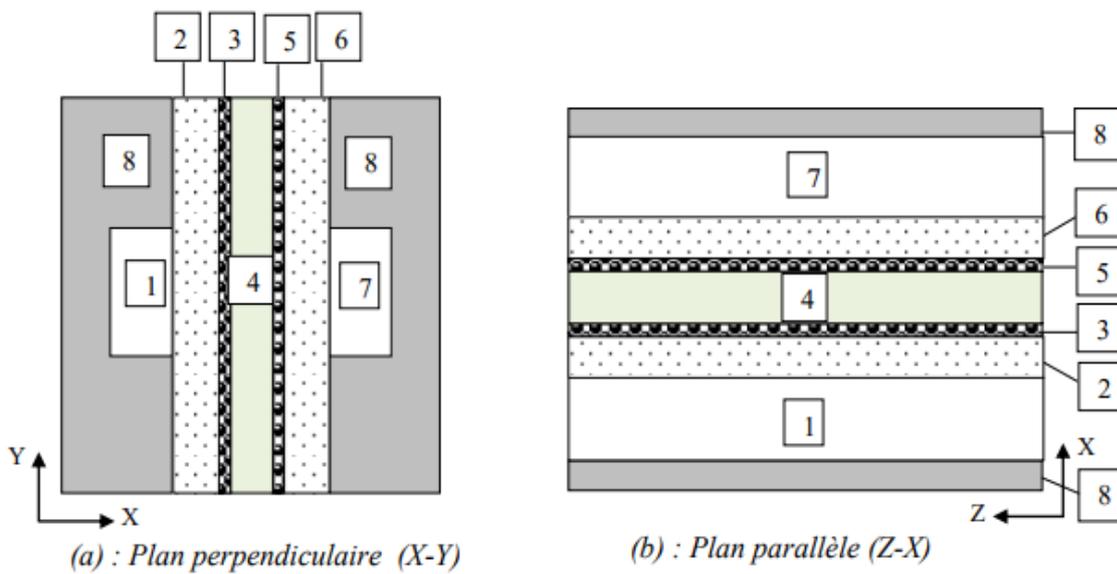


Figure 3.2 Modèles bidimensionnel des domaines d'étude.

(a) plan (x–y) et (b) plan (z–x), ((1) canal anodique, (2) couche de diffusion anodique, (3) couche de catalyseur anodique, (4) membrane, (5) couche de catalyseur cathodique, (6) couche de diffusion cathodique, (7) canal cathodique, (8) plaque bipolaire).

A partir de cette description des différents constituants de la cellule, le domaine de modélisation décrit dans la figure (3.1), dans notre étude, nous considérons deux différents types de géométries les plus utilisés dans la littérature qui diffèrent selon le chemin d'écoulement des gaz. Le premier modèle perpendiculaire à l'écoulement (plan x-y) (Figure 3.2: (a)), et le deuxième parallèle à l'écoulement (plan x-z) (Figure 3.2: (b)).

3.2.2 Hypothèses du modèle

La détermination d'un modèle mathématique d'un processus nécessite en général diverses hypothèses simplificatrices afin de limiter sa complexité. Notre modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- La cellule est alimentée par l'hydrogène et de l'oxygène humides.
- L'état de fonctionnement de la cellule est stationnaire.
- L'écoulement dans les canaux est considéré laminaire.
- Le fluide est incompressible.
- Modèle monophasique (l'eau à l'état vapeur).
- Les couches de diffusion de gaz, des couches de catalyseur, et la couche de membrane sont des matériaux isotropes.
- La membrane est considérée imperméable aux gaz.

3.3 Écriture du modèle

Le transport des différentes espèces chimiques doit être pris en compte dans le système d'équations décrivant la dynamique des fluides dans les canaux et les zones poreuses. Le modèle consiste en un seul système d'équations à dérivées partielles non linéaires représentant les équations de conservation de masse qui sont écrites :

❖ Equation de conservation des espèces

Le transport des différentes espèces chimiques doit être pris en compte dans le système d'équations décrivant la dynamique des fluides dans les canaux et les zones poreuses. Les fractions massiques des différentes espèces obéissent à une équation de la même forme que

l'équation de transport, ou la conservation des espèces est nécessaire pour calculer le bilan massique pour chaque réactif impliqué dans ce modèle.

❖ Equation de conservation des espèces

Le transport des différentes espèces chimiques doit être pris en compte dans le système d'équations décrivant la dynamique des fluides dans les canaux et les zones poreuses. Les fractions massiques des différentes espèces obéissent à une équation de la même forme que l'équation de transport, ou la conservation des espèces est nécessaire pour calculer le bilan massique pour chaque réactif impliqué dans ce modèle.

$$U \frac{\partial \epsilon \rho Y_i}{\partial x} = V \frac{\partial \epsilon \rho Y_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_i^{eff} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D_i^{eff} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + S_i \quad (3.1)$$

Où l'indice « i » désigne l'oxygène O_2 côté cathode et l'hydrogène O_2 côté anode et la vapeur d'eau H_2O_{vap} dans les deux cotés.

Où D_i^{eff} et Y_i indiquent respectivement les coefficients de diffusion effective et les fractions molaires des espèces « i ».

Afin de tenir compte des contraintes géométriques des milieux poreux, les diffusivités sont corrigées en utilisant la formule de correction de Bruggemann :

$$D_i^{eff} = D_i \cdot \epsilon^{1.5} \quad (3.2)$$

D_i représente les coefficients de diffusion des espèces « i » en fonction de température et de pression est exprimée par:

$$D_i = D_i^0 \left(\frac{T}{T^0} \right)^{1.5} \left(\frac{P^0}{P} \right) \quad (3.3)$$

Trois espèces sont prises en compte dans le calcul des termes sources. Ce sont l'hydrogène (H_2) à l'anode, l'oxygène (O_2), et la vapeur d'eau (H_2O_{vap}) à la cathode. Les termes sources S_{H_2} et S_{O_2} correspondent à la diminution dans les volumes de contrôle relatifs aux zones de réaction de l'hydrogène et de l'oxygène. Le terme source de l'eau S_{H_2O} , à la cathode est déduit quant à lui des termes sources S_{H_2} et S_{O_2} . La variation des espèces à travers la zone de réaction est imposée par la réaction électrochimique. C'est une fonction qui ne dépend que de la densité de courant et elle est donnée par la loi de Faraday :

$$S_i = - \frac{M_i}{nF} i \quad (3.4)$$

Où : i est la densité de courant en $(A.cm^{-2})$, n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction, F la constante de Faraday, M_i la masse molaire des constituants $\leftrightarrow \iota \approx$ en $(kg.mol^{-1})$.

Les réactions chimiques des produits et des réactifs à l'anode et à la cathode sont respectivement:



Dans le cas de la décomposition de l'hydrogène à l'anode, $n=2$ dans l'équation (3.6). Le terme consommation d'hydrogène s'obtient avec :

$$S_{\text{H}_2} = -\frac{M_{\text{H}_2}}{2F} i \quad (3.7)$$

L'oxygène étant réduit à la cathode, $n = 4$ dans l'équation (3.7) et le terme source est :

$$S_{\text{O}_2} = -\frac{M_{\text{O}_2}}{4F} i \quad (3.8)$$

La quantité d'eau générée à la cathode est donnée par la relation suivante :

$$S_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{2F} i \quad (3.9)$$

À l'intérieur des zones catalytiques, les densités de courant local i (A. cm^{-2}) sont définies de façon générale comme suit :

$$i_a = i_{0,a}^{ref} \left(\frac{C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}_2}^{ref}} \right)^{1/2} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act}\right) \right] \quad (3.10)$$

$$i_c = i_{0,c}^{ref} \left(\frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2}^{ref}} \right) \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act}\right) \right] \quad (3.11)$$

Où i : la densité de courant locale, $i_{0,a}^{ref}$: la densité de courant d'échange de référence, C : les concentrations d'espèces ($\text{kg. mol} / \text{m}^3$), α : le coefficient de transfert (adimensionnel), η_{act} : surtension électrique ou pertes d'activation, F : la constante de Faraday (C.kg/mol). Les équations (3.10) et (3.11) sont une formulation générale de la fonction de Butler-Volmer. La simplification de cette fonction en tenant compte des termes prépondérants donne les équations de Tafel qui peuvent encore s'écrire:

$$i_a = i_{0,a}^{ref} \left(\frac{C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}_2}^{ref}} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act}\right) \quad (3.12)$$

$$i_c = i_{0,c}^{ref} \left(\frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2}^{ref}} \right) \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act}\right) \quad (3.13)$$

3.4 Simulation numérique

La simulation se définit comme l'utilisation ou la résolution de modèle correspondant à un système donné pour étudier le comportement de ce dernier dans un contexte précis. Elle est la suite logique de la modélisation qui est la première approche d'une simulation.

3.5 Outil de simulation COMSOL 5.5

La mise en place du modèle et la simulation dans **COMSOL 5.5** nécessite trois étapes majeures. La première consiste à produire le schéma en trois D (x,y,z) de la cellule en employant. On spécifie les différentes zones de la cellule en leur attribuant respectivement les caractéristiques physiques appropriées. La seconde étape consiste à poser le modèle physique et à définir les conditions aux limites. La troisième étape consiste à produire le maillage de la cellule afin de le mettre à la simulation.

3.5.1 Conditions aux limites

Les conditions aux limites doivent être définies pour les simulations de piles à combustible PEM, basées sur la spécification du problème, les termes sources traduisant les réactions électrochimiques sont intégrés dans le modèle physique.

La définition de la géométrie du maillage et les conditions aux limites ont été effectuées en utilisant Mesh 1, Inlet 1, Outlet 1, successive au component 1.

3.6 Paramètres de modélisation

Parmi les parties les plus fastidieuses du développement du modèle est la détermination des paramètres corrects pour le modèle, qui finira par déterminer la précision des résultats. L'ensemble des paramètres utilisés pour nos modélisations sont répertoriées dans les tableaux suivants.

3.6.1 Paramètres géométriques

Les paramètres géométriques utilisés pour les simulations sont présentés dans le Tableau (3-1).

Tableau 3-1 Les paramètres géométriques utilisés dans le modèle.

Paramètre	Symbole	valeurs	Unité	Référence
Longueur de Cellule/Electrode	L	$7*10^{-3}$	(m)	[71]
Hauteur des canaux de gaz	H_{ch}	$1*10^{-3}$	(m)	[66,68,70]
Hauteur des plaques bipolaires PB	H_{PB}	$0.3*10^{-3}$	(m)	-
Hauteur des diffuseurs anode , Cathode GDL	H_{GDL}	$0.1*10^{-3}$	(m)	[72]
Hauteur des couches de catalyseurs Anode, cathode CL	H_{CL}	$1*10^{-6}$	(m)	[66,74]
Hauteur de membrane(Nafion117)	H_m	$0.2*10^{-3}$	(m)	-
Porosité des diffuseurs	∂_{gdl}	0.4	-	[65,66,70,71,74]
Porosité de la membrane	∂_m	0.2	-	[74]

3.6.2 Paramètres des cinétiques de réaction

Les valeurs des paramètres de transport électrochimiques sont tirées de la réf. [19] et [23] et sont donnés dans le tableau 3.2.

Tableau 3-2 Paramètres des Cinétiques de réaction.

Paramètre	Symbole	Valeurs	Unité	Référence
Constante de Faraday	F	96485	($C.mol^{-1}$)	-
Constante universelle des gaz	R	8.314	($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	-
Coefficient de transfert des gaz Coté anodique	a_a	0.5	(m^2)	[66]
Coefficient de transfert de charge coté cathodique	a_c	1	(m^2/s)	[66]
Densité de courant d'échange coté anodique	$i_{o,a}$	$1*10^2$	(A/m^2)	[69]
Densité de courant d'échange coté cathodique	$i_{o,c}$	$4*10^{-3}$	(A/m^2)	[69]

Courant limite	i_L	$1.3 \cdot 10^4$	(A/m^2)	-
----------------	-------	------------------	-----------	---

3.6.3 Conditions d'entrées

Le Tableau (3.4) donne les paramètres d'entrée de notre modèle de piles à combustible. Les valeurs des paramètres de fonctionnement varient avec le cas de fonctionnement étudié mais elles sont précisées dans le texte pour chaque cas étudié. Tableau 3.3:

Tableau 3-3 Paramètres d'entrée.

Paramètre	Symbole	valeurs	Unité	Référence
Température d'entrée d'hydrogène et d'oxygène	T_i	353	(K)	[65,66,70,71]
Pression d'entrée des gaz	P_a, P_c	101325	(Pa)	[66,68,70,73]
Vitesse d'entrée	U_c	0.5	(m/s)	-
Fraction molaire d'hydrogène à l'anode	$Y_{H_2,c}$	0.9	-	-
Fraction molaire de la vapeur d'eau à l'anode	$Y_{H_2O_{vap},a}$	0.1	-	-
Fraction molaire d'oxygène à cathode	$Y_{O_2,c}$	0.9	-	-
Fraction molaire de la vapeur d'eau à Cathode	$Y_{H_2O_{vap},c}$	0.1	-	-

3.6.4 Paramètres de transport de matière Pour les diffusivités de gaz dans les équations de conservation de masse sont donnés dans le tableau (3-4), des valeurs déterminées expérimentalement ont été prises et mises à l'échelle pour la température et la pression. Tableau 3.5: Paramètres de transport utilisé dans la modélisation

Les termes sources S_m, S_u, S_v, S_T, S_i , sont résumés dans le tableau (3-4).

Tableau 3-4 Les termes sources des équations gouvernantes.

Équation gouvernante	Termes sources volumétriques et lieu d'application
Conservation de masse	Pour les canaux de gaz, GDL, la couche de catalyseur anodique et cathodique et la membrane: $S_m = 0$
Conservation de quantité de mouvement	Pour les canaux de gaz: $S_u = S_v = 0$ Pour GDLs, CLs et la membrane: $S_U = -\varepsilon \frac{\mu}{k} U, S_v = -\varepsilon \frac{\mu}{k} V,$
Conservation d'énergie	Pour les canaux de gaz et GDLs: $S_T = 0$ Pour CLs anodique : $S_T = \eta_{act} \cdot i + \frac{i^2}{\sigma_{cat}}$ Pour CL cathodique: $S_T = \left[\frac{T(-\Delta S)}{n_e - F} + \eta_{act} \right] i + \frac{i^2}{\sigma_{cat}}$ Pour la membrane: $S_T = \frac{i^2}{\sigma_m}$
Le transport de l'hydrogène	Pour la couche de catalyseur d'anode : $S_{H_2} = -\frac{M_{H_2}}{2F} i$
Le transport de l'oxygène	Pour la couche de catalyseur de cathode : $S_{O_2} = -\frac{M_{O_2}}{4F} i$
Transport de la vapeur d'eau	Pour la couche de catalyseur de cathode : $S_{H_2O} = -\frac{M_{H_2O}}{2F} i$

3.7 Tension de la cellule

Le potentiel réel d'une cellule (V) est diminué de son potentiel thermodynamique d'équilibre (E_{Nemest}) en raison de pertes irréversibles. Le potentiel V est obtenu en soustrayant.

Toutes les surtensions (pertes) de la potentielle thermodynamique d'équilibre comme l'expression suivante :

$$V_{pile} = E_{Nemest} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (3.14)$$

-Le potentiel d'équilibre E_{Nemest} est déterminé en utilisant l'équation de Nernst :

$$E_{Nemest} = 0,0025T + 0,2329 \quad (3.15)$$

Les principales sources de surtensions ohmiques η_{ohm} sont attribuées au transport des protons dans la membrane.

$$\eta_{ohm} = R_m \cdot i \quad (3.16)$$

La résistance de la membrane R_m (Ωm^2) dépend fortement de son taux d'humidification et de sa température. Le matériau le plus utilisé dans la membrane de la pile PEM est le Nafion.

L'expression de la résistance électrique du Nafion d'après la loi d'ohm :

$$R_{ohm} = \frac{H_m}{\sigma_m(\lambda)} \quad (3.17)$$

σ_m : Conductivité de la membrane (S/m),

H_m : Epaisseur de la membrane (m).

-Lorsque l'équation de Tafel est écrite en termes de surtension d'activation η_{act} , la forme d'expression devient :

$$\eta_{act} = 2.303 \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\left| \frac{i}{i_0} \right| \right) \quad (3.18)$$

-Le transport de masse affecte les concentrations d'H₂ et d'O₂ à cause de la diminution des pressions partielles de ces gaz. Cette polarisation est exprimée par la relation de J.Larminie :

$$\eta_{conc} = -B \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (3.19)$$

i_L : Courant limite,

B : Terme relatif à chaque réactif, est égal:

-Pour l'hydrogène: $\left(\frac{RT}{2\alpha F} \right)$,

-Pour l'oxygène : $\left(\frac{RT}{2\alpha F} \right)$.

-A partir des équations précédentes il est intéressant de tracer les densités de puissance électrique utile en fonction de la densité de courant. Cette densité de puissance P_{elec} est donnée par :

$$P_{elec} = V_{pile} \times i \quad (W / m^2) \quad (3.20)$$

Tableau 3-5 Paramètres de transport utilisé dans la modélisation.

Paramètre	Symbole	valeurs	Unité	Référence
Perméabilité de électrodes	k	$1.76 \cdot 10^{-11}$	(m^2)	[65,66,70,71]
Coefficient de diffusion d'H ₂ dans L'anode (353 K, 1atm)	$D_{h_2}^o$	$1.1028 \cdot 10^{-4}$	(m^2/s)	[73]
Coefficient de diffusion d'O ₂ dans La cathode (353 K, 1 atm)	$D_{o_2}^o$	$3.2348 \cdot 10^{-5}$	(m^2/s)	[73]
Coefficient de diffusion d'h ₂ O dans	$D_{H_2O,\alpha}^o$	$1.1028 \cdot 10^{-4}$	(m^2/s)	[73]

L'anode (353 K,1 atm)				
Coefficient de diffusion d' h_2O dans La cathode (353 K ,1atm)	$D_{H_2O,c}^o$	$3.8900*10^{-5}$	(m^2/s)	[73]
Densité de la membrane sèche	ρ_m^{dry}	2000	$(Kg.m^{-3})$	[72,73]
Masse moléculaire de la membrane	M^m	1.1	$(kg.mol^{-1})$	[72,73]
Masse molaire de l'hydrogène	M_{H_2}	$2*10^{-3}$	$(kg.mol^{-1})$	-
Masse molaire de l'oxygène	M_{O_2}	$32*10^{-3}$	$(kg.mol^{-1})$	-
Masse molaire de l'eau	M_{H_2O}	$18*10^{-3}$	$(kg.mol^{-1})$	-
Changement d'entropique de la réaction du coté cathodique	ΔS	-326.36	$(J/Mol.K)$	[66]

3.7.1 Définition des caractéristiques des matériaux

L'écriture du modèle nécessite la connaissance des propriétés thermo physiques des différents matériaux constituant le cœur de la pile c-à-d la matrice solide et la nature de fluide. Les caractéristiques du fluide sont chargées à partir de la bibliothèque de données de Fluent.

Tableau 3-6 Propriétés physique du fluide utilisées dans la simulation.

Fluide	Masse volumique ρ (Kg/m^3)	Capacite thermique Massique C_p $(J/Kg.K)$	Conductivité thermique $k(W/mK)$	Viscosité μ (Kg/ms)
Hydrogène (H_2)	0.08189	14283	0.1672	$8.411*10^{-6}$
Oxygène (O_2)	1.2999	919.31	0.246	$1.919*10^{-5}$
Eau vapeur (H_2O_{vap})	0.5542	2014	0.0261	$1.34*10^{-5}$
Eau liquide (H_2O_{liq})	998.2	4182	0.6	0.001003

3.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le modèle physique avec une description générale de ces équations de transport de masse pour tenir compte des propriétés de l'écoulement, ainsi que les conditions aux limites et les différents termes source dans l'équation. Un outil de simulation, le code COMSOL5.5 a été choisi pour la résolution de notre modèle et pour cela, une description général de calcul a été présenté avec les propriétés thermo physiques utilisées. A la connaissance de tous ces éléments combinés, il conviendrait de présenter les résultats fiables par voie de simulation. C'est le but envisagé dans le chapitre suivant

Chapitre 4 : INTERPRETATION ET DISCUSSION DE RESULTATS

4.1 Problématique

Afin de valider le modèle numérique développé, nous avons conduit une série d'essais de simulation de consol 5.5 sur une pile à combustible de type PEMFC Figure 4.1.

On constate un bon accord entre les deux ensembles des résultats dans les plages de densité de courant observées, comme est indiqué.

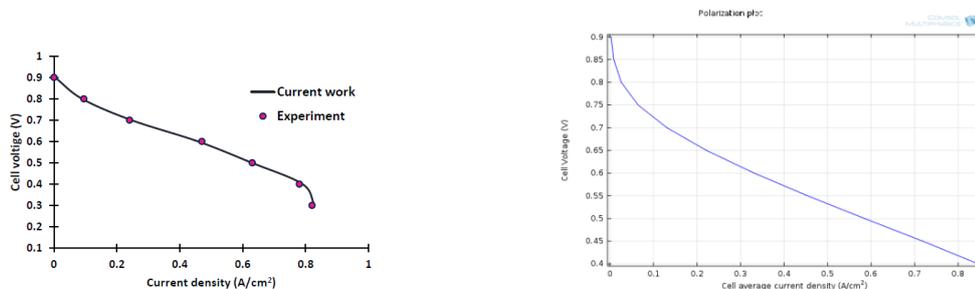


Figure 4.1 Comparaison des résultats de modélisation avec des données expérimentales moyennes (Jung et al, 2005) [63].

Une attention spéciale a été portée à la sélection III de simulation numérique de modèle proposé à l'étude utiliser pour la modélisation de cette PEMFC affirme que leurs propriétés s'approchent le plus possible de celles déjà publiées (Voir Tableau 3.1). Nous nous sommes intéressés à l'effet de l'épaisseur de différentes couches actives sur la performance de la pile PEMFC. L'organigramme de simulation suivi est résumé sur la Figure 4.2 .

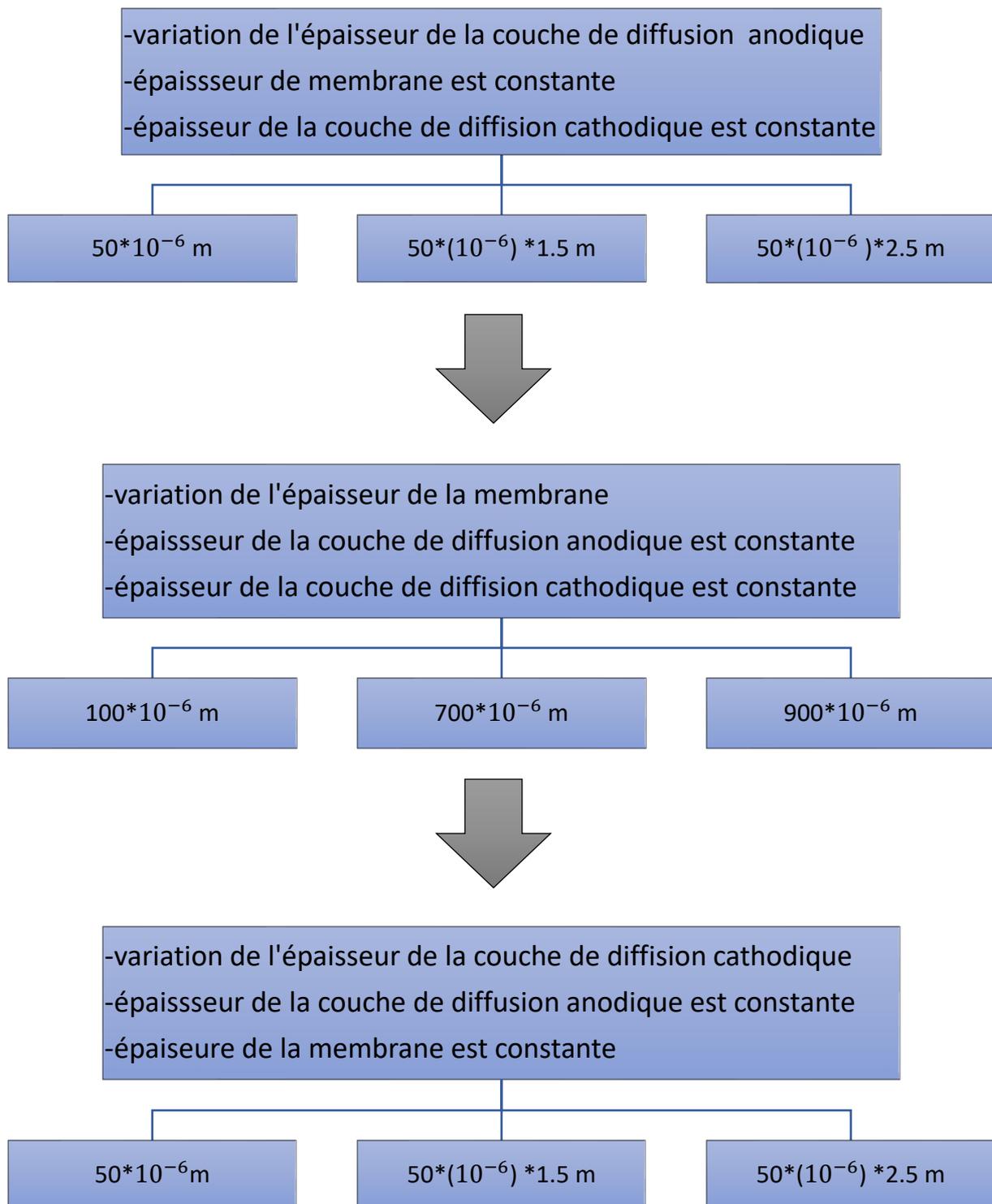


Figure 4.2 Organigramme de simulation.

4.2 Effet de l'épaisseur de la couche de diffusion anodique.

Dans l'épaisseur de la couche de diffusion anodique, un gradient de concentration d'hydrogène H_2 résulte de phénomène d'électroosmose (transport de molécules d'hydrogène par la différence de pression partielle). L'effet de l'augmentation de l'épaisseur de CDA permette une augmentation de performance définitive de notre pile PEMFC de $50 \cdot 10^{-6} \text{ (m)}$ à $50 \cdot 10^{-6} \cdot 1.5 \text{ (m)}$ à $50 \cdot 10^{-6} \cdot 2.5 \text{ (m)}$. En outre, en modifiant l'épaisseur de la couche active peut atteindre de meilleures performances contrairement aux autres paires de paramètres. Cependant, l'effet de la présence d'eau n'a pas été pris en compte dans cette étude.

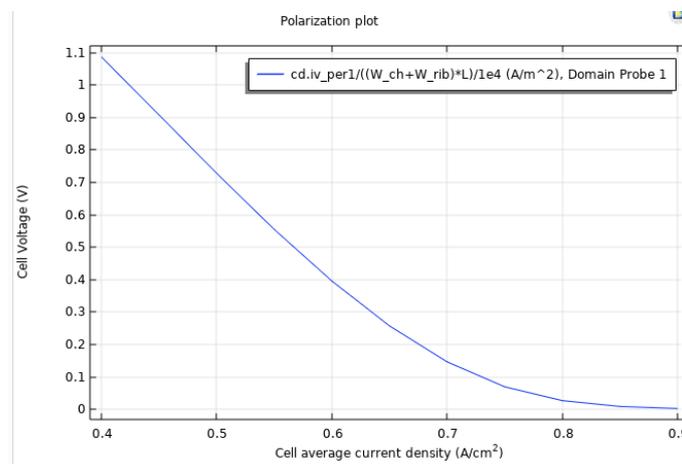


Figure 4.3 Effets de l'épaisseur du CDA sur la performance de la pile à combustible : PEMFC pour une épaisseur CDA= $50 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

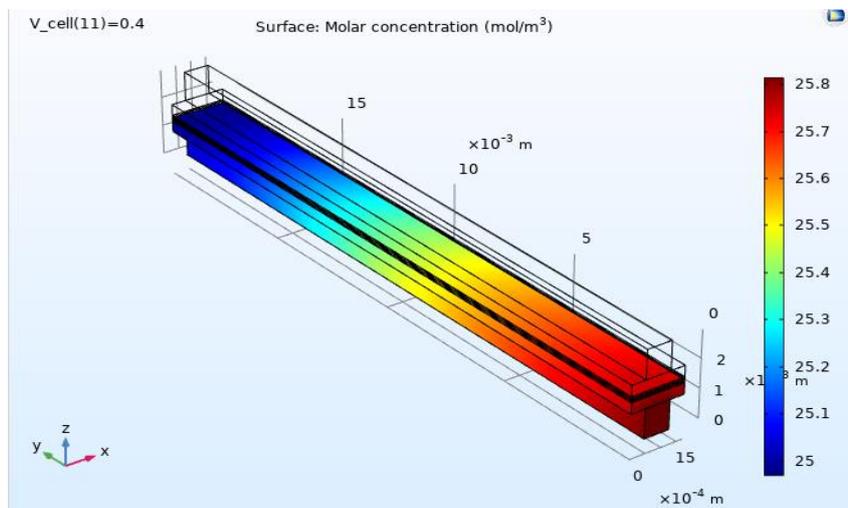


Figure 4.4 Répartition des concentrations de l'hydrogène à l'anode, avec épaisseur de CDA= $50 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

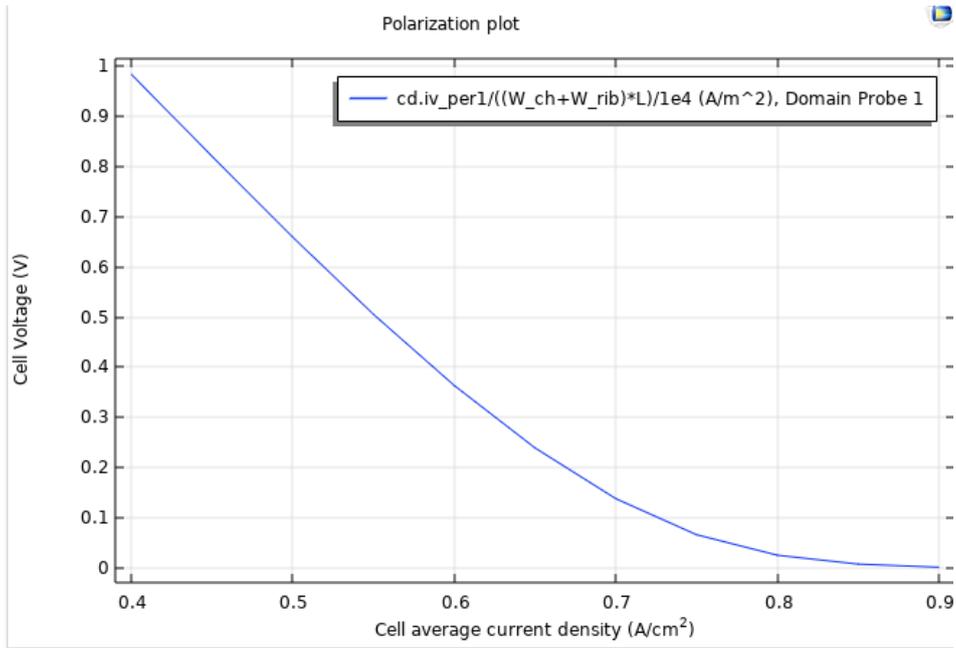


Figure 4.5 Effets de l'épaisseur du CDA sur la performance de la pile à combustible PEMFC pour une épaisseur $CDA=50 \cdot (10^{-6}) \cdot 1.5$ m

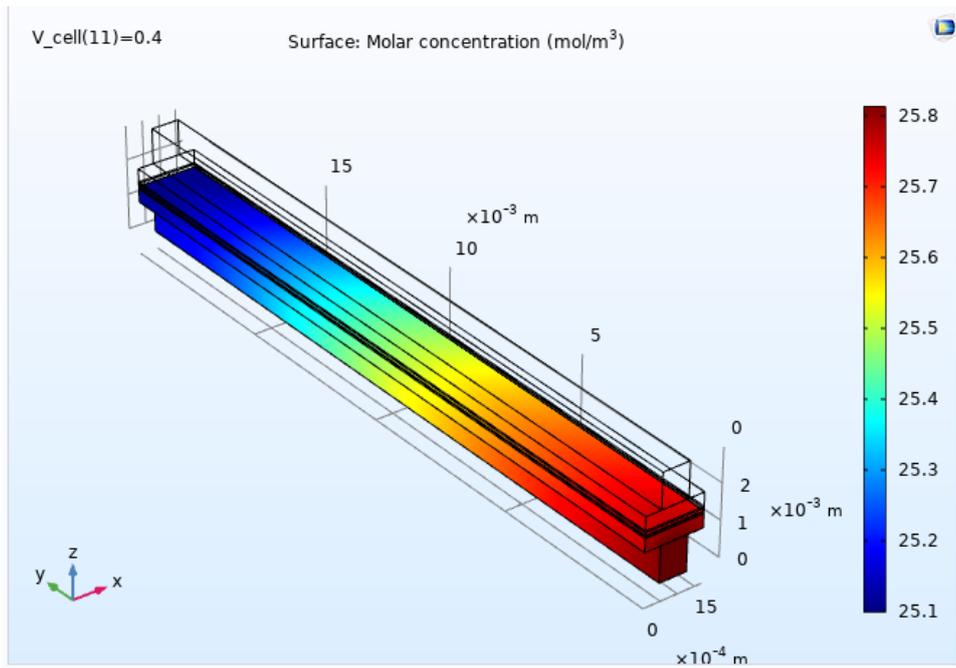


Figure 4.6 Répartition des concentrations de l'hydrogène à l'anode, avec épaisseur de $CDA=50 \cdot (10^{-6}) \cdot 1.5$ m

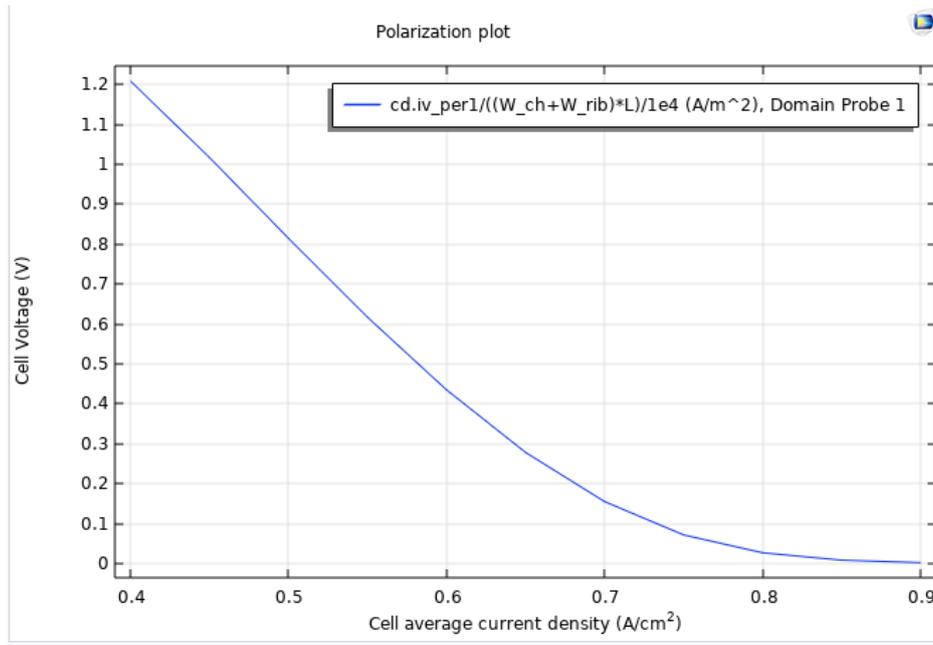


Figure 4.7 Effets de l'épaisseur du CDA sur la performance de la pile à combustible : PEMFC pour une épaisseur $CDA=50 \cdot (10^{-6}) \cdot 2.5 \text{ m}$

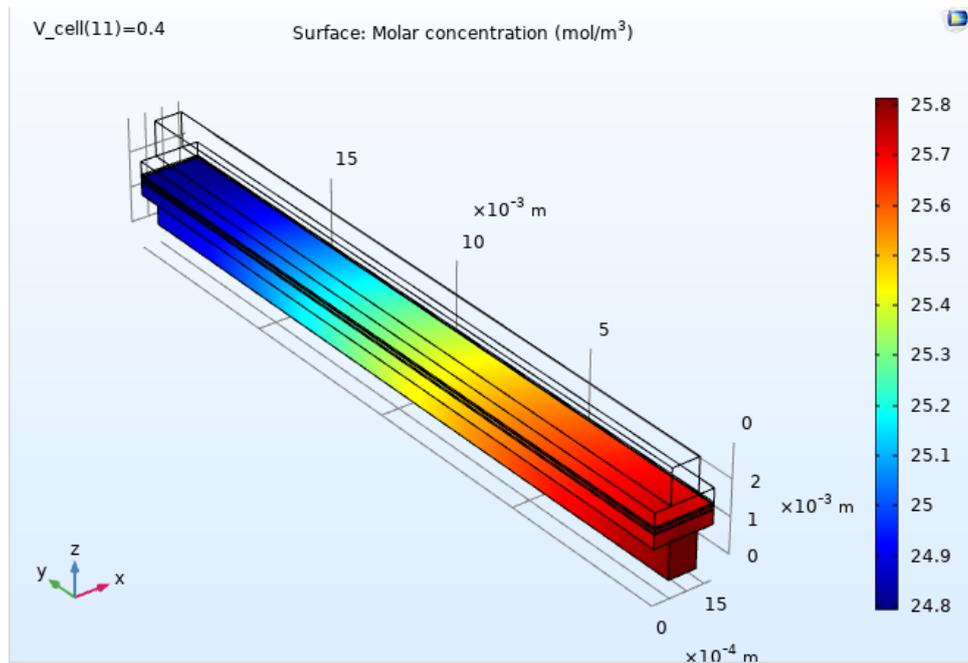


Figure 4.8 Répartition des concentrations de l'hydrogène à l'anode, avec épaisseur de $CDA=50 \cdot (10^{-6}) \cdot 2.5 \text{ m}$

4.3 Effet de l'épaisseur de la couche de membrane.

Dans la deuxième simulation nous allons varier la valeur de l'épaisseur de la couche membrane en maintenant la valeur de l'épaisseur de la couche de diffusion anodique et cathodique constantes. On a constaté que l'augmentation de la performance de la pile à combustible est liée avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane de $100 \cdot 10^{-6}$ (m) à $700 \cdot 10^{-6}$ (m) à $900 \cdot 10^{-6}$ (m). D'un autre côté, le potentiel diminue de 1.0186 (A/cm^2) à 0.37396 (A/cm^2) à 0.31133 (A/cm^2). Voir Figures 4.9 jusqu'à 4.14. Notons bien que la membrane doit éviter la sécheresse et l'inondation avec une valeur d'humidification qui ne dépasse pas la valeur de l'humidité relative $RH_{H_2O}^{in} = 80\%$ pour une membrane de Nafion 112 (35).

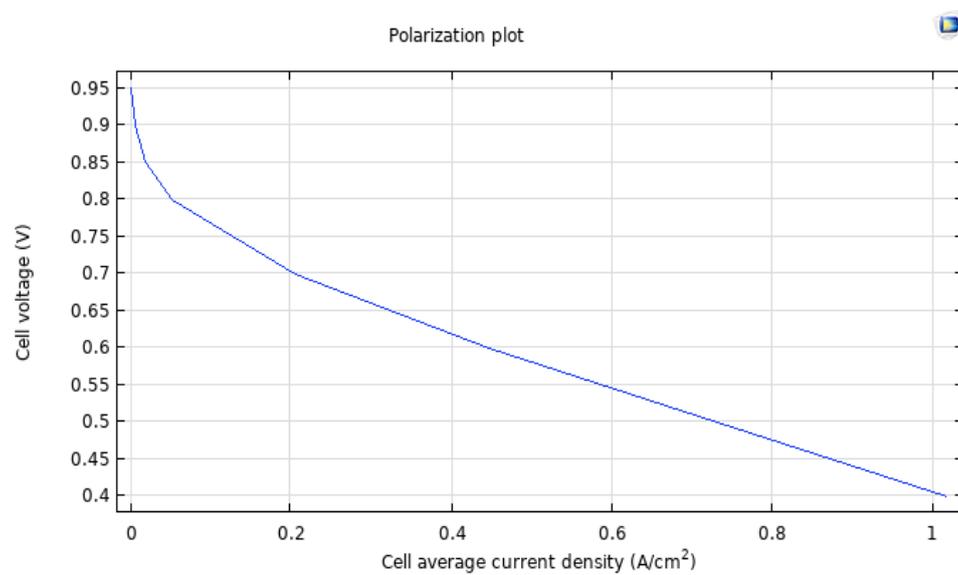


Figure 4.9 Effets de l'épaisseur de la Membrane sur la performance de la pile à combustible : PEMFC pour une épaisseur $M=100 \cdot 10^{-6}$ m

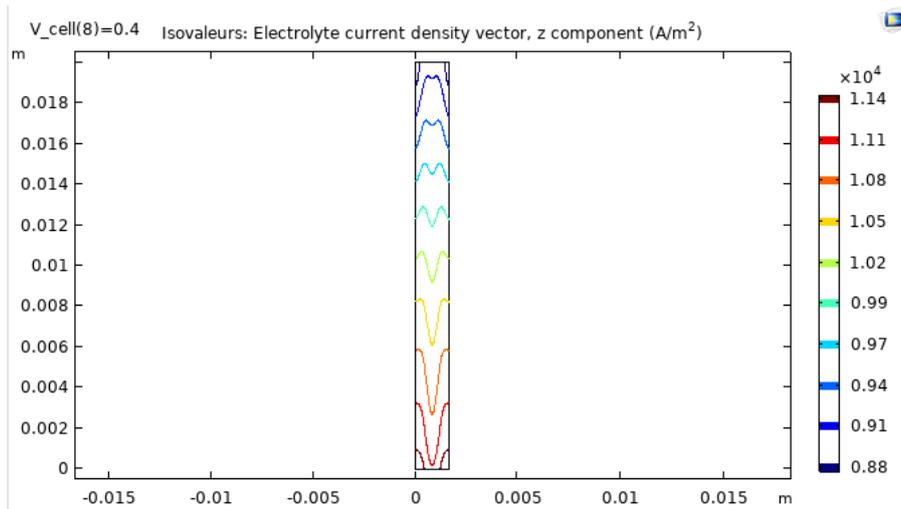


Figure 4.10 Effets de l'épaisseur du Membrane sur le potentiel de la pile à combustible : PEMFC pour une épaisseur $M=100 \cdot 10^{-6}$ m

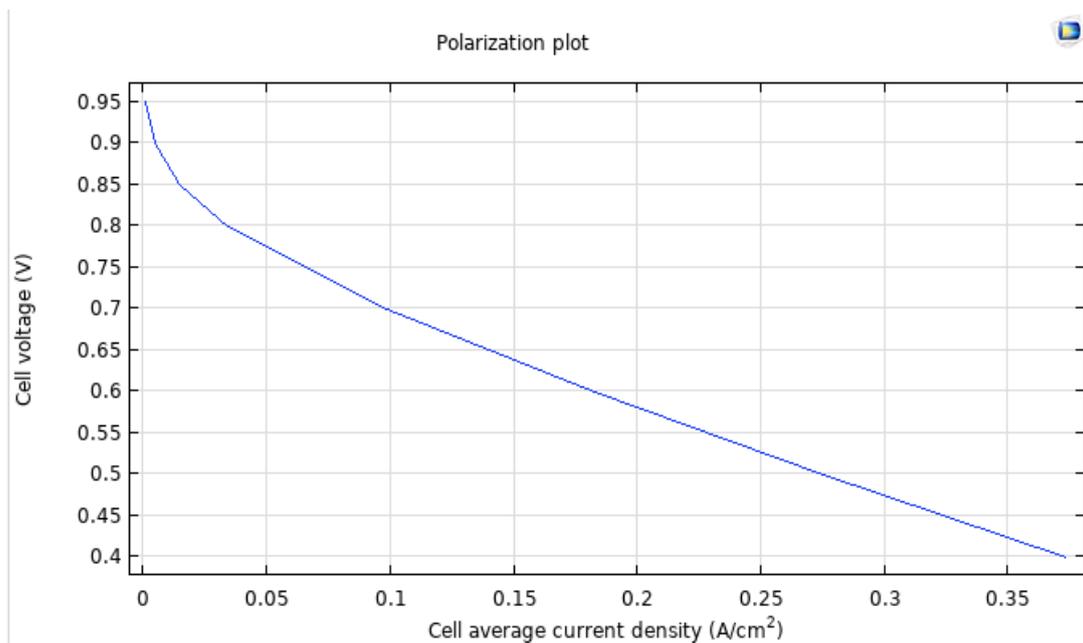


Figure 4.11 Effets de l'épaisseur de la Membrane sur la performance de la pile à combustible : PEMFC pour une épaisseur $M=700 \cdot 10^{-6}$ m

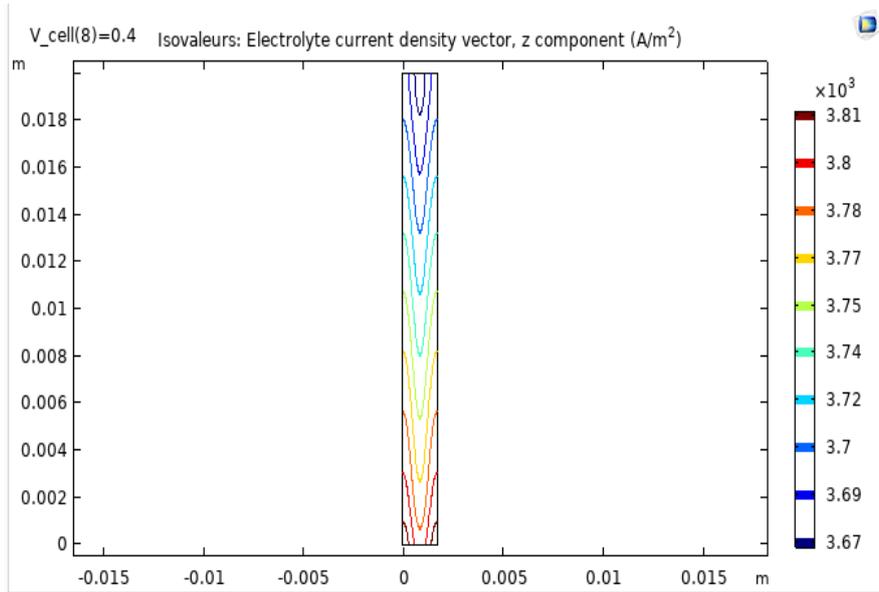


Figure 4.12 Effets de l'épaisseur du Membrane sur le potentiel de la pile à combustible PEMFC pour une épaisseur $M=700 \cdot 10^{-6}$ m

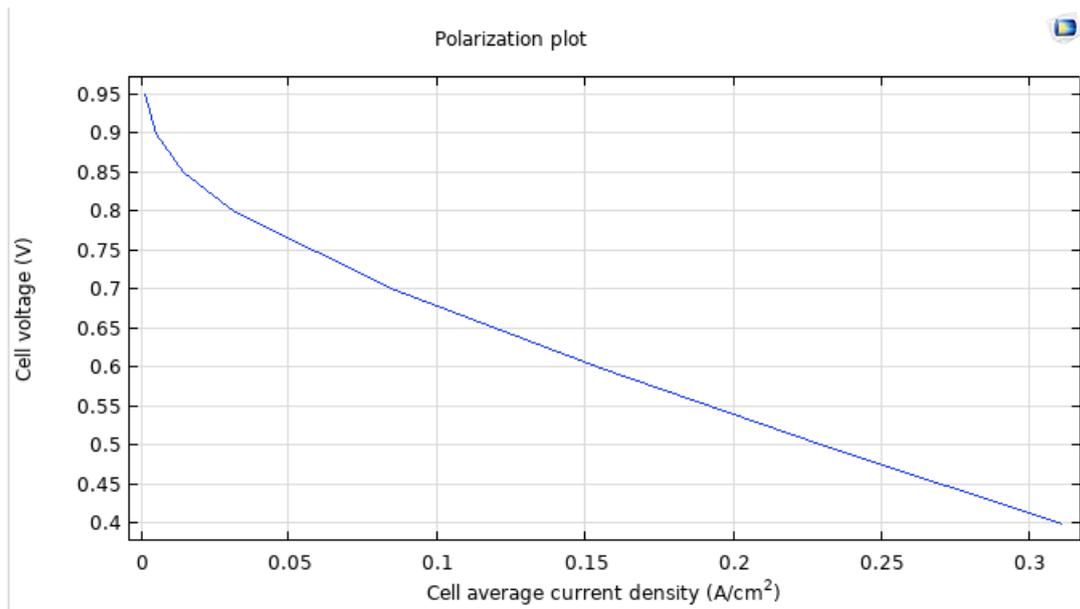


Figure 4.13 Effets de l'épaisseur de la Membrane sur la performance de la pile à combustible PEMFC pour une épaisseur $M=900 \cdot 10^{-6}$ m

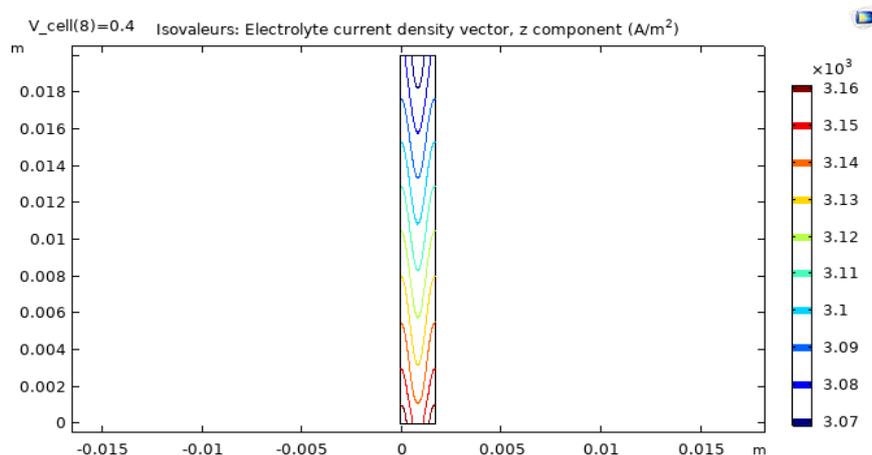


Figure 4.14 Effets de l'épaisseur du Membrane sur le potentiel de la pile à combustible PEMFC pour une épaisseur $M=900 \cdot 10^{-6}$ m

4.4 Effet de l'épaisseur de la couche de diffusion cathodique

Pour le troisième cas on maintenant La valeur de l'épaisseur de la couche de diffusion anodique et la valeur de la couche de la membrane constante et on varie la valeur de l'épaisseur de la couche de diffusion cathode de la valeur de $50 \cdot 10^{-6}$ (m) à $50 \cdot 10^{-6} \cdot 1.5$ (m) à $50 \cdot 10^{-6} \cdot 2.5$ (m).

On constate toujours que l'augmentation de la valeur de l'épaisseur de la couche de diffusion augmente la performance de la pile de la valeur de 1.0186 (A/cm^2) à 1.0226 (A/cm^2) à 1.0230 (A/cm^2) aussi la concentration de l'oxygène augmente de façon significative.

La concentration de l'oxygène reste constante . Notons que la concentration de l'eau augmente de 8.92 (mol/m^3) à 8.98 (mol/m^3) à $9.0.4$ (mol/m^3) aussi ce qui nous permettent d'avoir le phénomène d'inondation ou la valeur d'humidification ne doit pas passe le $RH_{H_2O}^{in} = 80\%$ comme a été mentionné figure 4.6.

Les Figure 4.15 jusqu'à 4.23 montre ces variations pour les la densité de courant et la concentration de (l'oxygène et l'eau).

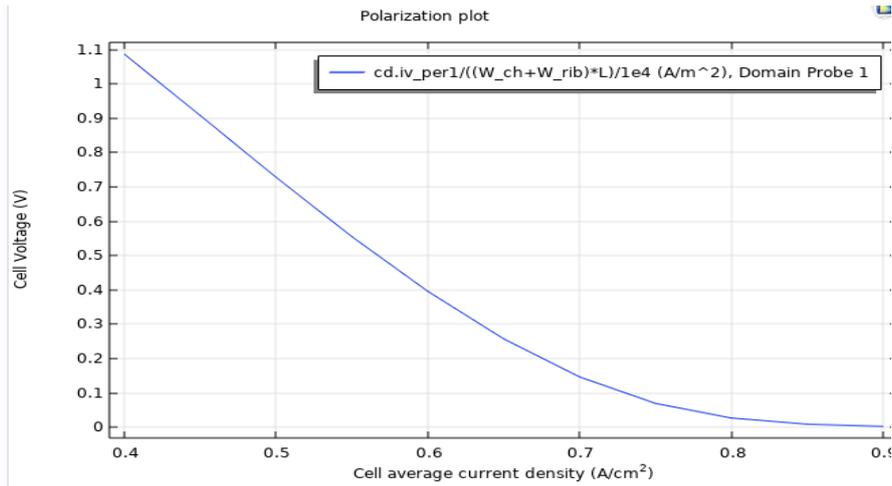


Figure 4.15 Effets de l'épaisseur du CDC sur la performance de la pile à combustible PEMFC pour une épaisseur CDC=50*10⁽⁻⁶⁾m

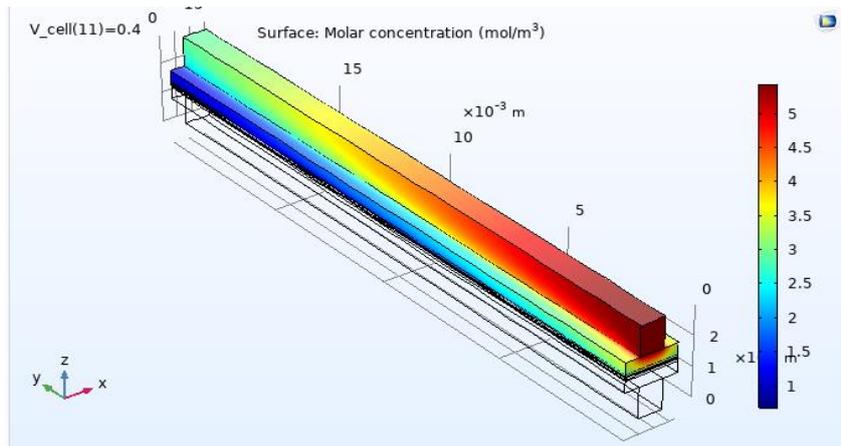


Figure 4.16 Répartition des concentrations de l'oxygène à la cathode, avec épaisseur de CDC=50*10⁽⁻⁶⁾m

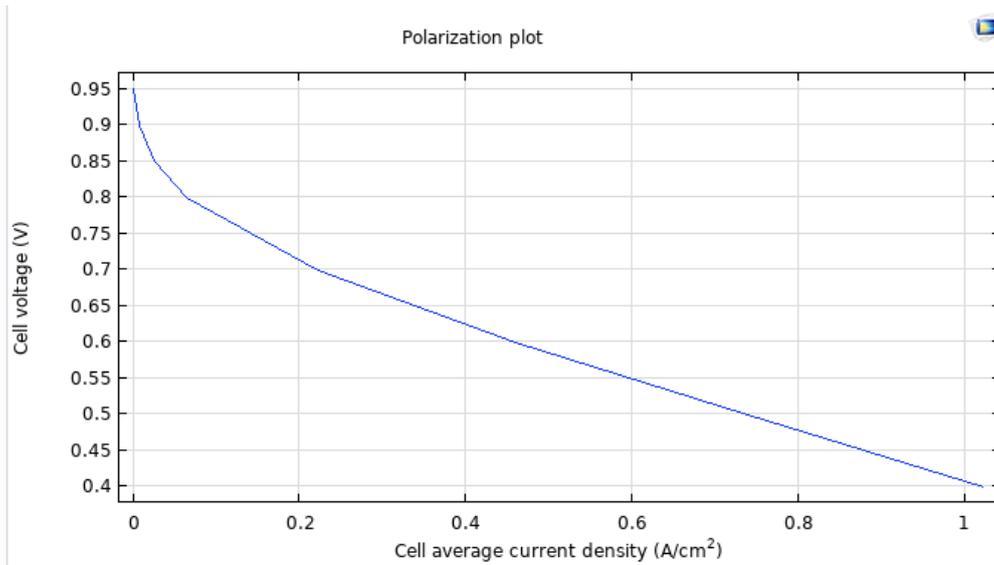


Figure 4.17 Effets de l'épaisseur du CDC sur la performance de la pile à combustible PEMFC pour une épaisseur $CDC=50 \cdot (10^{-6}) \cdot 1.5$ m

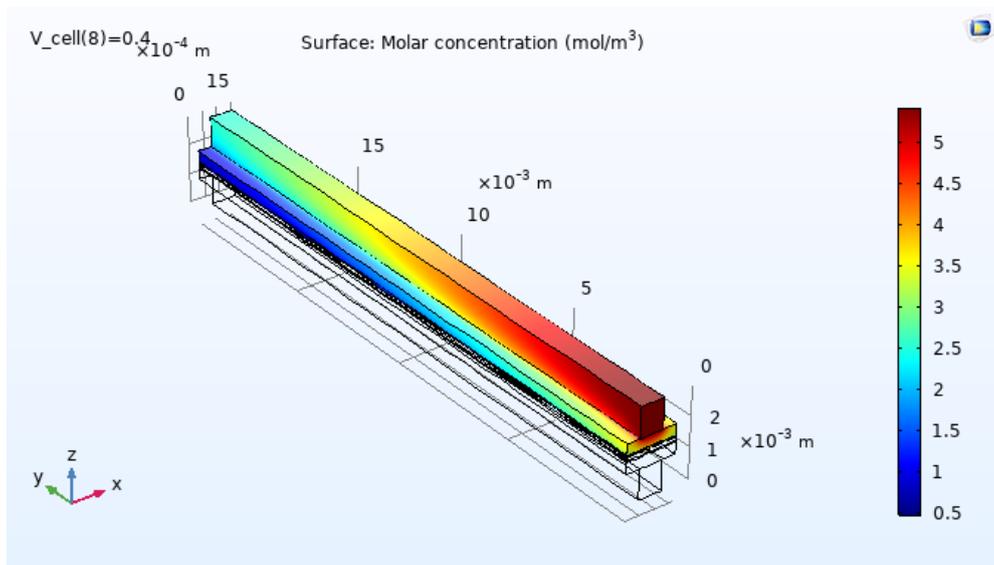


Figure 4.18 Répartition des concentrations de l'oxygène à la cathode, avec épaisseur de $CDC=50 \cdot (10^{-6}) \cdot 1.5$ m

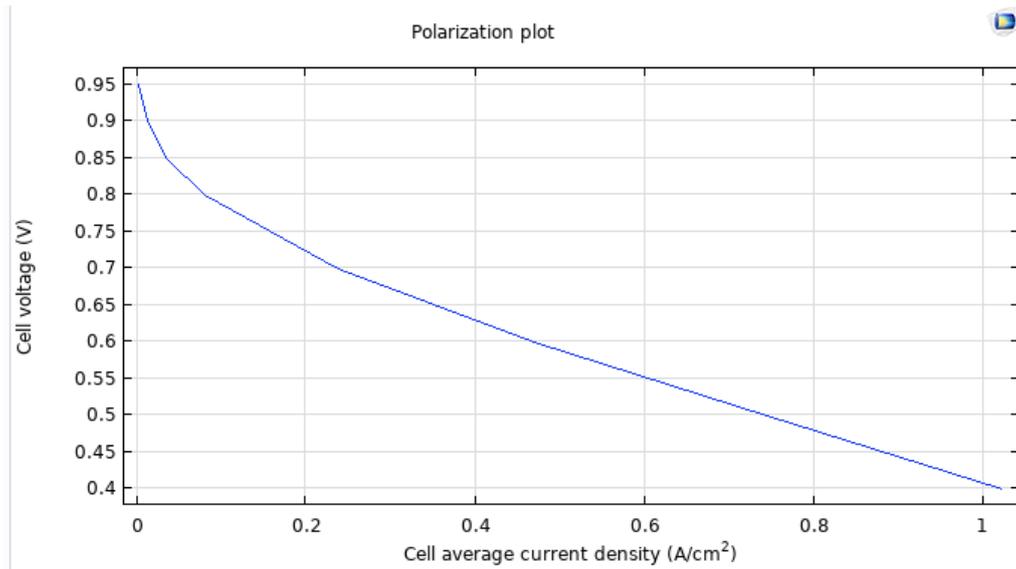


Figure 4.19 Effets de l'épaisseur du CDC sur la performance de la pile à combustible PEMFC pour une épaisseur CDC=50*(10⁻⁶)*2.5 m

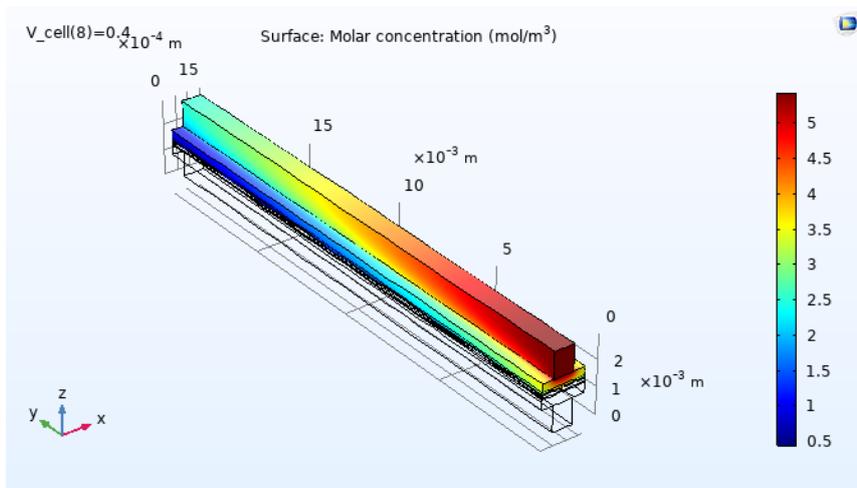


Figure 4.20 Répartition des concentrations de l'oxygène à la cathode, avec épaisseur de CDC=50*(10⁻⁶)*2.5 m

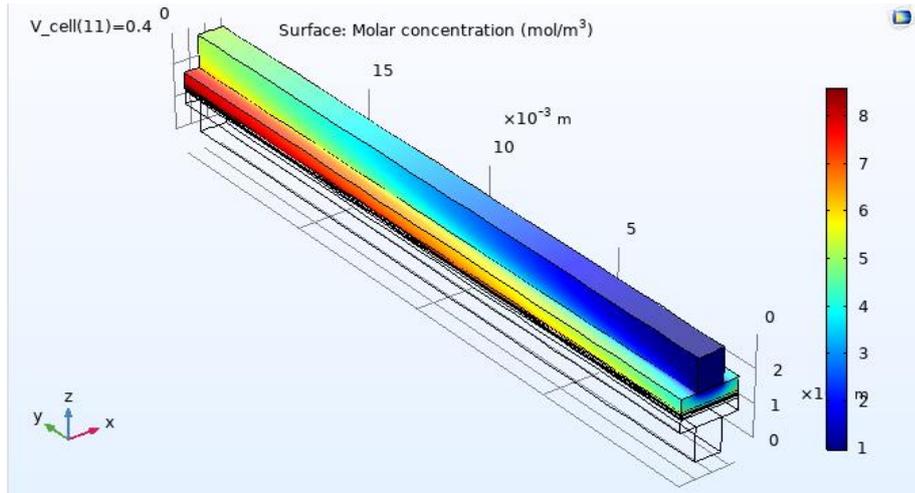


Figure 4.21 Répartition des concentrations de l'eau à la cathode, avec épaisseur de $CDC=50*(10^{(-6)})$ m

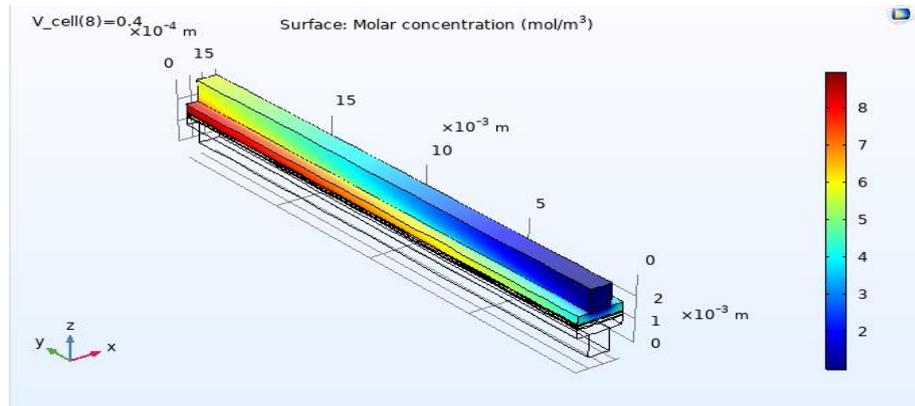


Figure 4.22 Répartition des concentrations de l'eau à la cathode, avec épaisseur de $CDC=50*(10^{(-6)}) * 1.5$ m

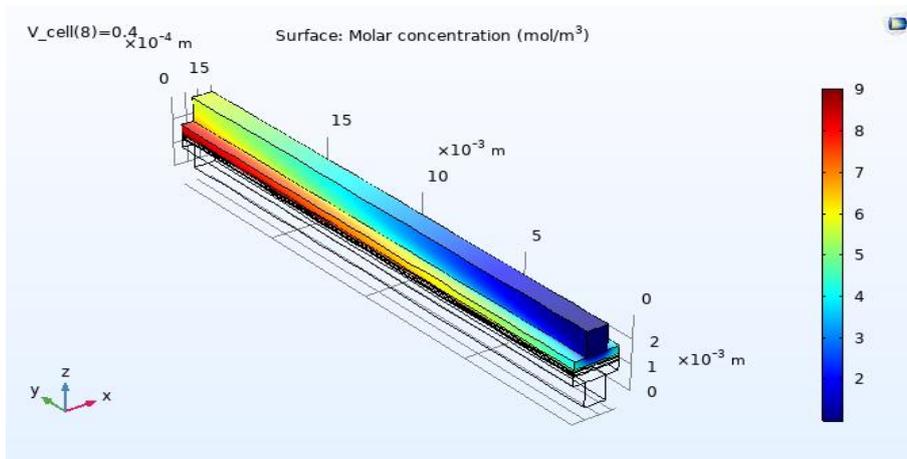


Figure 4.23 Répartition des concentrations de l'eau à la cathode, avec épaisseur de $CDC=50*(10^{(-6)}) * 2.5$ m

4.5 CONCLUSION

Les résultats ont conduit à la conclusion qu'une amélioration considérable des performances de la pile à combustible pourrait être obtenue en augmentant les valeurs de l'épaisseur des couches actives pour la zone de diffusion anodique et cathodique et pour la membrane.

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce manuscrit, performance d'une pile à combustible PEMFC , La partie bibliographique nous a permis de définir Description de la pile à combustible électrochimique en fort développement : la pile à combustible PEMFC, qui permet d'être une solution très intéressante dans une politique énergétique soucieuse de l'environnement. Elles permettent la conversion, avec un rendement énergétique théorique très élevé, de l'énergie chimique des gaz consommés en énergie électrique sans dégagement des gaz à effet de serre, Nous avons également appris le principe de fonctionnement de la batterie PEMFC, du processus de transfert du méthanol

Les paramètres qu'on peut être modifiés pour améliorer les performances de la PEMFC est la température, la concentration en Méthanol et l'épaisseur de couche de diffusion anodique et cathodique et l'épaisseur de la membrane

L'épaisseur influe fortement sur les performances de la pile à combustible. L'augmentation de l'épaisseur de la pile à combustible a entraîné une augmentation de la performance globale. Ces performances augmentent avec l'épaisseur en raison de l'amélioration de la cinétique.

La courbe de polarisation d'une cellule varie également en fonction des conditions de fonctionnement (la variation de l'épaisseur). Même si les valeurs de tension varient, l'allure de la courbe reste la même, quelles que soient les conditions de fonctionnement.

Choix de l'épaisseur appropriée pour la membrane est très important pour les processus qui se produisent dans une couche de membrane. Pour comprendre les effets de l'épaisseur de la membrane sur les performances de la pile à combustible, deux épaisseurs de la membrane ont été choisies $M=700 \cdot 10^{-6}$ m et $M=900 \cdot 10^{-6}$ m

Ainsi, nous allons aborder le même problème au niveau de l'électrode cathodique anodique et de la membrane de la pile de type PEM mais cette fois en étudiant le paramètre de l'humidification. À notre connaissance, une telle configuration de ce paramètre pour la

membrane dans le Comsol Multiphysics 5.5a en 3D n'a pas été étudiée auparavant. Un modèle mathématique sera également d

La conclusion commune qui en sort est que la réduction de l'épaisseur de la couche active est un élément clé pour optimiser le fonctionnement de la pile. éveloppé et résolu avec le logiciel de calcul commercial, Comsol Multiphysics 5.5a afin de décrire les différents phénomènes de transfert ayant lieu.

PERSPECTIVES

Perspectives : Des différentes perspectives sont envisagées :

1/ Le présent simulateur sera utilisé pour la recherche et le développement des membranes. En dehors de cela, les futurs travaux de recherche seront axés sur une étude critique sur les propriétés PEM pour les applications PEMFC, en tenant compte de la relation entre la perméabilité et la diffusion de l'eau et de température dans le côté de la cathode (couche catalyseur).

2/ Malgré les changements des phases qui inclue le taux d'évaporation d'eau et d'autres constituants. Ces deux paramètres sont considérer comme nul est la pile PEMFC est supposé en fonctionnement dans une température moins ou égale à déterminer.

3/ L'augmentation de la chaleur à causer des réactions chimique et qui peut évaporer l'eau qui augmente la concentration de la pile et qui joue le rôle d'une barrière dans la couche de diffusion anodique ce qui permet d'éliminer le phénomène de cross-over. Le phénomène de cross-over réduit la performance de la pile PEMFC, ou on a proposé une conception qui permet de réduire ce phénomène. Le manque dans ce modeste travail est de réaliser cette conception plus des expériences pour la validation de cette étude théorique .

REFERENCES

- [1] A. l'Abbé, "Analyse infinitésimale des courbes tracées sur une surface," *Gauthier-Villars, Paris*, 1869.
- [2] A. l'Abbé, "Analyse infinitésimale des courbes planes," *Gauthier-Villars, Paris*, 1873.
- [3] A. l'Abbé, "Analyse infinitésimale des courbes de l'espace," *Gauthier-Villars, Paris*, 1876.
- [4] B. Johann, "Problema: in superficie quacunque curva ducere lineam inter duo," *Opera Omnia IV: 108–128*, 1728.
- [5] J. Bertrand, "Sur la courbe dont les deux courbures sont constantes," *Journal de* , 1848.
- [6] J. Bertrand, ". Mémoire sur la théorie des courbes 'à double courbure,'" *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées 15*, 1850.
- [7]]. B. Joseph, "Traité de calcul différentiel et de calcul intégral," . *Gauthier-Villars, Paris*, 1864.
- [8] B. Carl, "The history of the calculus and its conceptual development," *Hafner Publishing Company, New York*, 1949.
- [9] B. C. B, "A history of mathematics," *John Wiley & Sons, New York*, 1968.
- [10] A. Cauchy, "Résumé des leçons données à l'École royale polytechnique sur le calcul infinitésimal, series 2, vol. 4," *Paris: Œuvres*, 1823.
- [11] A. Cauchy, "Leçons sur l'application du calcul infinitésimal à la géométrie, series 2, vol. 4.," *Paris: Œuvres.*, 1826.
- [12] A. Cauchy, ". Exercices de mathématiques, series 2, vol. 6," *Paris Œuvres*, 1826.
- [13] L. Charbonneau, "Catalogue des manuscrits de Joseph Fourier," *Cahier d'Histoire et de Philosophie des Sciences 42*, 1994.

- [14] M. Chasles, "Aperçu Historique sur l'origine et le développement des Méthodes en Géométrie.," *Bruxelles: M.Haye.*, 1837.
- [15] A.-C. Clairaut, ". Recherches sur les courbes à double courbure.," *paris*, 1731.
- [16] C. J. Lowell., " A history of geometrical methods.," *Oxford University Press, Oxford*, 1940.
- [17] D. J. I. Rond., "Sur les Courbes à courbure multiple.," *Claude-Antoine Jombert, Paris*, 1780.
- [18] D. Gaston., "Leçons sur la théorie des surfaces.," *Paris* , 1887.
- [19] B. de Fontenelle, " Sur la quadrature de la moitié d'une courbe, qui est la compagne de la cycloïde.," *Histoire de l'Académie Royale des Sciences. 65–67 (1726).*, 1724.
- [20] d. F. Charles, " L'analyse infinitésimale.," *Mallet-Bachelier, Paris*, 1860.
- [21] d. R. G. Personne., "Traité des indivisibles.," *Imprimerie Royale, Paris* , 1693.
- [22] d. S.-V. Adhémar., " Mémoire sur les lignes courbes non planes.," *journal de l'École Polytechnique 17: 1–76*, 1845.
- [23] d. S.-V. Adhémar, "Tableau de formules de la théorie des courbes dans l'espace," *Bachelier, Paris*, 1845b.
- [24] A. de Saint-Venant, "De la torsion des prismes, avec des considérations sur leur flexion et des formules pratiques pour le calcul de leur résistance à divers efforts s'exerçant simultanément.," *Paris: Imprimerie Impériale.*, 1855.
- [25] d. T. Charles., "Solution de quelques problèmes relatifs à la théorie des surfaces courbes & des courbes à double courbure.," *Mémoires de divers scavants 9: 593–624*, 1780.
- [26] D. Jean, ". Analyse et Géométrie, les courbes gauches de Clairaut à Serret-Frenet," *Thèse de 3ème cycle. Université Paris 6*, 2007.
- [27] D. René., " La géométrie. Jan Maire.," *leyde*, 1637.
- [28] D. J. Caramalho., "Lacroix and the calculus," *.Birkhäuser,Berlin*, 2008.

- [29] D. Jean-Marie., "Calcul infinitésimal.," *Mallet-Bachelier, Paris*, 1856.
- [30] D. Charles., "Essai historique sur les services et les travaux scientifiques de Gaspard Monge," . *Bachelier, Paris*, 1819.
- [31] E. Leonhard., " Institutionum calculi intergralis, volum tertium. Académie de Saint-Petersbourg,," *St. Petersburg*, 1770.
- [32] L. Euler, "De motu turbinatorio chordarum musicarum.," *Novi Commentarii academiae scientiarum Petropolitanae 19.*, 1775.
- [33] L. Euler, " Methodus facilis omnia symptomata linearum curvarum non in eodem plano sitarum investigandi," *Novi Commentarii academiae scientiarum Petropolitanae I*, 1786.
- [34] J. Fourier, ".Notes sur les développées des lignes courbes.," *ms.na.fr 22519*, 1801.
- [35] J. Fourier, " Notes sur les propriétés des lignes courbes.," *ms.na.fr 22519:28–32*, 1801.
- [36] J. Fourier, "Sur les propriétés des lignes courbes.," *ms.na.fr 22519.*, 1801.
- [37] F. Jean-Frédéric, "Sur les courbes à double courbure.," *Journal de mathématiques pures et appliquées 17: 437–447*, 1852.
- [38] F. Jean-Frédéric., "Théorèmes sur les courbes gauches.," *Nouvelles annales de mathématiques 12: 365–372*, 1853.
- [39] F. Jean-Frédéric., " Lettre aux rédacteurs.," *Nouvelles annales de mathématiques 3: 284–286*, 1864.
- [40] C. Gilain, " Cauchy et le cours d'analyse de l'école polytechnique.," *Bulletin de la société des amis de la bibliothèque de l'École polytechnique, 5.*, 1989.
- [41] G.-F.-A. d. L'Hospital., ". Analyse des infiniments petits pour l'intelligence des lignes courbes.," *Paris: Imprimerie Royale*, 1696.
- [42] M.-A. Lancret, ". Mémoire sur les développées des courbes planes, des courbes à double courbure et des surfaces développables.," *Mémoires présentés par divers savants à l'Académie des sciences de l'Institut de France, 2.*, 1806.

- [43] P. Julius., " Note sur une théorie générale et nouvelle des surfaces courbes., " *Journal für die reine und angewandte Mathematik* 9: 124–134, 1831.
- [44] P. Victor., " Problème de géométrie., " *Journal de Mathématiques pures et appliquées* 7: 65–69, 1842.
- [45] R. Karin, "Die Geschichte des Differentialgeometrie von Gauss bis Riemann (1828–1868).," *Archive for History of Exact Sciences* 11: 273–382 , 1973.
- [46] " Sur l'intégration de l'équation $dx^2 + dy^2 + dz^2 = ds^2$," *Journal de Mathématiques pures et appliquées* 13: 353–360, 1848.
- [47] " Sur quelques formules relatives à la théorie des courbes à double courbure., " *Journal de Mathématiques pures et appliquées* 16: 193–207, 1851.
- [48] " Sur un théorème relatif aux courbes à double courbure," *Journal de Mathématiques pures et appliquées* 16: 499–500, 1851.
- [49] S. Paul., " Théorie géométrique des lignes à double courbure, théorie mécanique des lignes à double courbure., " *Mallet-Bachelier, Paris*, 1859.
- [50] D. J. Struik, ". Outline of a history of differential geometry., " *ISIS*, XIX, 1933.
- [51] S. D. J., "Lectures on Classical Differential Geometry., " *Dover, New York*, 1950.
- [52] T. René., " L'Œuvre Scientifique de Gaspard Monge., " *P.U.F., Paris*, 1951.
- [53] T. Clifford, "The rational mechanics of flexible or elastic bodies, 1638–1788," *Orell Füssli, Zurich* , 1960.
- [54] V. Louis-Léger., "Traité de géométrie descriptive., " *Vve Courcier, Paris*, 1819.
- [55] K. K. E. S. M. E. a. F. S. S.Hietala, "Thermal stability of styrenegrafted and sulfonated proton conducting membranes based on poly(vinylidene fluoride),J.Mater," *Chem* 8, 1998.
- [56] T. Z. Q. Ye, "A natural-circulation fuel delivery system for direct methanol fuel cells., " *Journal of Power Sources*, 147 (2005) 196-202..

- [57]] Y.H. Pan, " Advanced air-breathing direct methanol fuel cells for portable application,," *Journal of Power Sources* 161 (2006) 282–289..
- [58] D. S. F. C. M. R. a. A. M. F. P. V. B.Oliveira, ""A comparative study of approaches to direct methanol fuel cells modeling, "," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 415-424, 2007..
- [59] T. L. Y. a. Y. C. Y. Chiu, ""A semi-empirical model for efficiency evaluation of a direct methanol fuel cell"," *Journal of Power Sources*, 2011..
- [60] T. .. S. Z. Z. .. X. .. L. R. J. G. Liu, " Chen, Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive direct methanol fuel cells,," *Journal of PowerSources* 153 (2006) 61–67. .
- [61] B. B. M. S. J. L. H. H. B.K. Kho, "On the consequences of methanol Crossover in passive air-breathing direct methanol fuel cells,," *Journal of power Sources*, 142 (2005) 50-55. .
- [62] R. C. W. Y. C. X. T.S. Zhao, "Small direct methanol fuel cells with passive supply of reactants,," *Journal of Power Sources* 191 (2009) 185–202. .
- [63] V. S. J. W. R. W. B.L. García, "Mathematical Model of a Direct Methanol Fuel Cell,," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Vol.1 November 2004 43-48..
- [64] S. H. Seo and C. S. Lee, ""A study on the overall efficiency of direct methanol fuel cell by methanol crossover current,"," *Applied Energy*, vol. 87, pp. 2597-2604, 2010.
- [65] R. P. N. R. M. R. K. D. P. Sridhar, "Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell,," *Journal of Power Sources*, 101 (2001) 72-78..
- [66] J. L. a. A. Dicks, ", Fuel Cell Systems Explained,," *Wiley*, 2003..
- [67] Sylvain Chupin, "Comportement local et performances électriques d'une pile à combustible à membrane : vers un outil de diagnostic,," *Thèse préparée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine et Université du Québec à Trois-Rivières*, 2009..
- [68] J. I. A. L. a. G. L. N. Holmström, "The Influence of the Gas Diffusion Layer on Water Management in Polymer Electrolyte Fuel Cells,," *Fuel Cells*, 7 (2007) 306–313..

- [69] T.J.P. Freire and E.R. Gonzalez, "Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells,," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 503 (2001) 57–68..
- [70] C. Y. a. F. C. H.S. Chu, "Effects of porosity change of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell,," *Journal of Power Sources*, 123 (2003) 1–9..
- [71] H. H. E. C. S.-A. H. a. I.-H. O. M. Prasanna, "Influence of cathode gas diffusion media on the performance of the PEMFCs,," *Journal of Power Sources*, 131 (2004) 147–154.
- [72] B. Zina, "Phénomènes de transport dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)," *université de batna*, 2017.
- [73] B. Zina, "Phénomènes de transport dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)," *université de batna*, 2017.
- [74] B. Zina, "Phénomènes de transport dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)," *université de batna*, 2017.