

# UNIVERSITE DE BLIDA 1

**Faculté de Technologie**  
Département de Mécanique

## THESE DE DOCTORAT

en Génie Mécanique

Spécialité : Génie Mécanique

ECOULEMENTS DIPHASIQUES DANS LES MILIEUX POREUX :  
APPLICATION AUX PILES A COMBUSTIBLE

Par

**ABDI Hamid**

Devant le jury composé de :

|                     |                                  |                    |
|---------------------|----------------------------------|--------------------|
| Y. BENKHEDA         | Professeur U. Blida 1            | Président          |
| A. ABDELLAH EL-HADJ | Professeur U.Y.F. Médéa          | Examineur          |
| A. HAMID            | Professeur U. Blida 1            | Examineur          |
| A. KHELLAF          | DR C.D.E.R. Bouzareah            | Examineur          |
| M. W. NACEUR        | Professeur U. Blida 1            | Examineur          |
| N. AIT MESSAOUDENE  | Professeur U. Hail, Ar. Saoudite | Directeur de Thèse |

BLIDA, Janvier 2019

## RESUME

Cette étude porte sur la modélisation de la gestion de l'eau et de la chaleur d'une cellule unitaire de pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sous des conditions d'inondation partielle de la cathode. Un modèle bidimensionnelle basé sur des lois de conservation et des équations électrochimiques est adopté. Le modèle mathématique permet de mettre en lumière des impacts des paramètres de fonctionnement sur le comportement de la PEMFC. Nous avons constaté que les paramètres de fonctionnement ont des effets importantes sur les caractéristiques de transport de l'eau et les performances de la cellule à combustible de type PEM. Les résultats obtenus montrent aussi que le transport d'eau par diffusion de la cathode vers l'anode est insuffisant pour maintenir la membrane hydratée pour des hautes densités de courant. Par conséquent, les gaz dans le coté anode doivent être humidifiés. Le modèle établi a été validé par comparaison avec des résultats antérieurs.

Afin d'aboutir à une densité de puissance élevée de la cellule et une prolongation de sa durée de vie, les paramètres opératoires de la PEMFC ont aussi été optimisés. Dans un premier temps, l'objectif était d'obtenir les meilleures performances en terme de densité de puissance. Le problème est formulé comme étant un problème mono-objectif où l'Optimisation par Essaim Particulaire (OEP), ou Particle Swarm Optimization (PSO) en anglais a été adoptée. Par la suite, nous nous sommes intéressés à optimiser les paramètres de fonctionnement de la cellule PEM pour obtenir les meilleures performances en termes de densité de puissance et une prolongation de la durée de vie de la cellule. Le problème est traité comme étant un problème multi-objectifs. L'algorithme Non-dominated Sorting Genetic Algorithm II (NSGA-II) a été utilisé. Nous avons ainsi pu déterminer des solutions de compromis au vu des deux objectifs de puissance et durée de vie.

D'autre part et afin d'analyser le problème de condensation au niveau de la couche poreuse cathodique, les profils de saturation en eau liquide ont été obtenus. Les résultats montrent que la présence d'eau liquide entraîne une augmentation de la résistance de diffusion entraînant la limitation de la diffusion de l'oxygène vers les sites actifs de la couche catalytique.

**Mots clé :** PEMFC, Inondation cathodique, Courant-Tension, Milieu poreux

## ABSTRACT

This study focuses on the modeling of water and heat management of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) under partial flood conditions of the cathode. A two-dimensional model based on conservation laws and electrochemical equations is used. The mathematical model makes it possible to highlight the impact of the operating parameters on the behavior of the PEMFC.

Computational results show that operating parameters have important influences on water transport characteristics and performance of the PEMFC. The results also show that the transport of water by diffusion from the cathode to the anode is insufficient to maintain the membrane hydrated for high current densities. Therefore, gases on the anode side should be humidified. The established model has been validated by comparison with previous results.

In order to achieve a high power density of the cell, and an extension of its life, it is necessary to make an adequate choice of operating parameters. This requires the optimization of these last ones. At first, the goal was to obtain the best performance in terms of power density. The problem is formulated as a single objective problem where Particle Swarm Optimization has been adopted (PSO). Subsequently we have interested in optimizing the operating parameters of the PEM cell to obtain the best performance in terms of power density and an extension of the life of the cell. The problem is treated as a multi-objective problem. The Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm II (NSGA-II) is used. The solutions obtained have satisfactory characteristics. We have been able to determine compromise solutions from which the decision maker can make a choice.

In order to analyze the problem of level condensation at the porous cathode layer, the saturation profiles of liquid water have been quantified. We found that the presence of liquid water causes an increase in diffusion resistance. As a result, the diffusion of oxygen towards the active sites of the catalytic layer is limited.

**Keywords:** PEMFC, Cathode flooding, Current-Voltage, Porous media

## ملخص

ترتكز هذه الدراسة على نمذجة تسير المياه والحرارة في خلية الوقود ذات غشاء التبادل البروتوني (PEMFC) في ظل ظروف الفيضان الجزئي للكاثود. إعتدنا على نموذج ثنائي الأبعاد قائم على قوانين الإنحفاظ والمعادلات الكهروكيميائية. النموذج الرياضي يجعل من الممكن تسليط الضوء على تأثير معايير التشغيل على سلوك خلية الوقود. لقد وجدنا أن لمعاملات التشغيل تأثيرات هامة على خصائص نقل المياه وأداء خلية الوقود. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أيضاً أن إنتشار الماء من الكاثود إلى الأنود غير كافي للحفاظ على رطوبة الغشاء عند الكثافة العالية للتيار الكهربائي. لذلك، يجب ترطيب الغازات في جهة الأنود. كما تم التحقق من صحة النموذج بالمقارنة مع نتائج المناشير العلمية.

من أجل تحقيق كثافة طاقة عالية للخلية، و إمتداد لعمرها ، قمنا بتحسين معايير التشغيل لخلية الوقود. في البداية، كان الهدف هو الحصول على أفضل أداء من حيث كثافة الطاقة. تم صياغة المشكلة كمشكلة موضوعية واحدة حيث تم تبني التحسين عن طريق سرب الجسيمات (PSO). ثم إنصب إهتمامنا في تحسين معايير التشغيل للخلية PEM للحصول على أفضل أداء من حيث كثافة الطاقة وتمديد عمر الخلية. تم التعامل مع المشكلة كمشكلة متعددة الأهداف. تم استخدام خوارزمية الفرز غير المهيمنة الفرز (NSGA-II). الحلول التي تم الحصول عليها لها خصائص مرضية. لقد تمكنا من تحديد الحلول التوفيقية التي يمكن من خلالها لصانع القرار أن يختار الحل المناسب.

من أجل تحليل مشكلة التكتيف على مستوى طبقة الكاثود المسامية ، تم تحديد ملامح التشبع بالماء. وجدنا أن وجود الماء يسبب زيادة في مقاومة الانتشار. ونتيجة لذلك، يكون إنتشار الأكسجين نحو المواقع النشطة للطبقة التحفيزية محدوداً.

**كلمات المفاتيح :** خلية الوقود، الفيضانات في الكاثود، التيار- الجهد الكهربائي، الوسط المسامي

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui ma donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

La première personne que je tiens à remercier est mon directeur de thèse Professeur AIT MESSAOUDENE Noureddine, pour l'orientation, la confiance, la patience qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.

Je remercie très sincèrement Pr. BENKHEDA Younes de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail et d'être président de jury.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury, Pr. ABDELLAH EL-HADJ Abdellah, Pr. HAMID Abdelkader, Dr. KHELLAF Abdellah, Pr. NACEUR Mohamed Wahib pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions. Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# TABLE DES MATIERES

|  |    |
|--|----|
| RESUME   | 1  |
| REMERCIEMENTS  | 4  |
| TABLE DES MATIERES   | 5  |
| LISTE DES FIGURES  | 8  |
| LISTE DES TABLEAUX   | 13 |
| INTRODUCTION GENERALE  | 14 |
| 1. LA PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS                              | 17 |
| 1.1. Introduction  | 17 |
| 1.2. Histoire des piles à combustible  | 18 |
| 1.3. Les principaux types de piles à combustible                                       | 19 |
| 1.4. Avantages et inconvénients des piles de type PEMFC                                | 19 |
| 1.5. Principe de la pile à combustible PEMFC   | 20 |
| 1.5.1. Eléments composant un PEMFC   | 22 |
| 1.5.1.1. Dispositif de distribution des gaz  | 24 |
| 1.5.1.2. Membrane électrolyte  | 25 |
| 1.5.1.3. Electrodes  | 27 |
| 1.6. Thermodynamique d'une PEMFC   | 27 |
| 1.7. Gestion de l'eau et de la chaleur au sein d'une PEMFC                             | 33 |
| 1.7.1. L'assèchement de la membrane  | 34 |
| 1.7.1.1. Causes principales de l'assèchement   | 34 |
| 1.7.1.2. Conséquences de l'assèchement   | 34 |
| 1.7.2. L'engorgement de la pile  | 36 |
| 1.7.2.1. Causes de l'engorgement   | 36 |
| 1.7.3. Influence des paramètres de fonctionnement sur l'état d'hydratation d'une PEMFC | 37 |
| 1.8. Contexte et objectifs de la thèse   | 38 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.   | MODELISATION DU TRANSPORT DE L'EAU ET DE LA CHALEUR                         |    |
|      | AU SEIN D'UNE PEMFC   | 42 |
| 2.1. | Introduction  | 42 |
| 2.2. | Modélisation mathématique   | 43 |
|      | 2.2.1. Description du modèle  | 43 |
|      | 2.2.2. Bilan massique   | 46 |
|      | 2.2.3. Bilan énergétique  | 50 |
|      | 2.2.4. Perte de charges (pression) dans les canaux d'écoulement             | 50 |
|      | 2.2.5. Electrochimie  | 53 |
|      | 2.2.6. Procédure de résolution  | 56 |
| 2.3. | Conclusion  | 61 |
| 3.   | INFLUENCE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT SUR LE                           |    |
|      | COMPORTEMENT DE LA PEMFC  | 62 |
| 3.1. | Introduction  | 62 |
| 3.2. | Confrontation des résultats du modèle                                       | 63 |
| 3.3. | Cas de base   | 65 |
| 3.4. | Etude paramétrique du cas de base   | 69 |
|      | 3.4.1. Effet de l'humidité relative à l'entrée                              | 69 |
|      | 3.4.2. Effet de la variation des débits des réactifs                        | 74 |
|      | 3.4.3. Effet de la variation de la pression d'entrée                        | 78 |
|      | 3.4.4. Effet de la température à l'entrée des canaux d'écoulements          | 82 |
| 3.5. | Autres conceptions d'humidification de pile à combustible PEM               | 84 |
|      | 3.5.1. Effet de l'utilisation d'une température d'humidification            | 85 |
|      | 3.5.2. Humidification par l'injection de l'eau liquide à l'entée de l'anode | 87 |
|      | 3.5.3. Comparaisons des trois conceptions d'humidification                  | 88 |
| 3.6. | Effet de l'utilisation de l'oxygène   | 91 |
|      | 3.6.1. Courbe caractéristique courant-tension ( $I-V$ )                     | 92 |
| 3.7. | Conclusion  | 93 |
| 4.   | OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES D'UNE                               |    |
|      | PEMFC SOUMISE AUX CONDITIONS D'INNONDATION PARTIELLE                        |    |
|      | DE LA CATHODE   | 96 |
| 4.1. | Introduction  | 96 |

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| 4.2.     | Description générale de l'optimisation par essaim particulaire (PSO)                 | 97  |
| 4.2.1.   | Formulation mathématique   | 98  |
| 4.3.     | Optimisation des paramètres de fonctionnement de la cellule PEM par l'algorithme PSO | 102 |
| 4.3.1.   | Résultat d'optimisation et discussion  | 104 |
| 4.4.     | Descriptions générale du NSGA-II   | 107 |
| 4.4.1.   | Calcul de la distance de crowding (distance de surpeuplement)                        | 109 |
| 4.4.2.   | Opérateur de crowding de comparaison ( $\prec_n$ )                                   | 111 |
| 4.4.3.   | Opérateurs génétiques du NSGA-II   | 111 |
| 4.4.3.1. | Opérateur de sélection   | 111 |
| 4.4.3.2. | Le croisement SBX  | 112 |
| 4.4.3.3. | La mutation polynomiale  | 112 |
| 4.4.3.4. | Critères d'arrêt   | 113 |
| 4.5.     | Optimisation des paramètres de fonctionnement de la cellule PEM par NSGA-II          | 115 |
| 4.5.1.   | Fonctions objectifs et variables de discussions                                      | 115 |
| 4.5.2.   | Résultats d'optimisation   | 116 |
| 4.6.     | Conclusion   | 122 |
| 5.       | ECOULEMENT DIPHASIQUE ET TRANSPORT DANS LA GDL POREUSE DU CATHODE D'UNE PEMFC        | 123 |
| 5.1.     | Introduction   | 123 |
| 5.2.     | Début du régime en deux phases   | 128 |
| 5.2.1.   | Paramètres de base du flux diphasique en GDL   | 129 |
| 5.2.2.   | Solution unidimensionnelle du transport de l'eau liquide à travers la GDL            | 131 |
| 5.3.     | Conclusion   | 136 |
|          | CONCLUSION GENERALE  | 137 |
|          | LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATION  | 141 |
|          | REFERENCES   | 145 |

## LISTE DES FIGURES

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figure 1.1  | Schéma de principe d'une pile à combustible [7].   | 21 |
| Figure 1.2  | Schéma de fonctionnement d'une PEMFC [8].  | 22 |
| Figure 1.3  | Schéma de principe d'une PEMFC [6].  | 23 |
| Figure 1.4  | Plaque bipolaire.  | 24 |
| Figure 1.5  | Diffuseur poreux.  | 25 |
| Figure 1.6  | Structure chimique du Nafion.  | 26 |
| Figure 1.7  | Modèle de Hsu et Gierke d'un réseau interconnecté de cluster [6].  | 26 |
| Figure 1. 8 | Zone de triple contact à l'anode [6].  | 27 |
| Figure 1.9  | Courbe de polarisation (caractéristique courant-tension) d'une pile à combustible PEMFC fonctionnant à 80°C [7].   | 31 |
| Figure 1.10 | Allure générale des courbes de performance d'une pile à combustible. Rendement et puissance électriques associés [15].   | 32 |
| Figure 1.11 | Conductivité de la membrane en fonction de sa teneur en eau et la température de fonctionnement [6].   | 36 |
| Figure 2.1  | Schéma des régions modélisées.   | 45 |
| Figure 2.2  | Organigramme de la procédure de résolution.  | 60 |
| Figure 3.1  | Comparaison entre le présent modèle et les résultats de simulation de Jamekhorshid et <i>al.</i> [38] ( $RH_c^{in} = 85\%$ , $RH_a^{in} = 100\%$ , $S_c = 1.75$ , $S_a = 1.2$ , $P_c^{out} = 1$ atm, $T = 80^\circ\text{C}$ ). | 64 |
| Figure 3.2  | Effet de l'humidité relative à l'entrée de la cathode sur la densité de courant moyenne de la cellule, $RH_a^{in} = 100\%$ , $S_c = 1.75$ , $S_a = 1.2$ , $P_c^{out} = 1$ atm, $T = 80^\circ\text{C}$ .                        | 65 |
| Figure 3.3  | Variation le long du canal d'écoulement : (a) activité de l'eau ; (b) mécanismes de transport de l'eau ; (c)   |    |

pression partielle de la vapeur d'eau, de l'hydrogène et de l'oxygène ; (d) débit molaire de la vapeur d'eau, de l'hydrogène et de l'oxygène ; (e) pertes de tension ohmique et par activation ; (f) .débit molaire de l'eau liquide et température du mélange gazeux ; (g) saturation en eau liquide ; (h) densité de courant locale.

68

Figure 3.4 Effet de l'humidité relative à l'entrée de l'anode sur la variation de : (a) conductivité de la membrane ; (b) flux net d'eau transportée par flux de proton ; (c) pertes de tension par activation ; (d) pertes de tension ohmique ; (e) saturation en eau liquide ; (f) densité de courant locale.

72

Figure 3.5 Effet de l'humidité relative à l'entrée de la cathode sur la variation de : (a) conductivité de la membrane ; (b) flux net d'eau transportée par flux de proton ; (c) pertes de tension par activation ; (d) pertes de tension ohmique ; (e) saturation en eau liquide ; (f) densité de courant moyenne.

73

Figure 3.6 Effet du débit à l'anode sur la variation de : (a) conductivité de la membrane ; (b) flux net d'eau transportée par flux de proton ; (c) pertes de tension par activation ; (d) pertes de tension ohmique ; (e) saturation en eau liquide ; (f) densité de courant locale.

75

Figure 3.7 Effet de la variation du débit à la cathode sur la variation de : (a) conductivité de la membrane ; (b) flux net d'eau transportée par flux de proton ; (c) pertes de tension par activation ; (d) pertes de tension ohmique ; (e) saturation en eau liquide ; (f) densité de courant locale.

77

Figure 3.8 Effet de la pression à l'anode sur la variation de : (a) conductivité de la membrane ; (b) flux net d'eau

|             |  |    |
|-------------|--|----|
|             | transportée par flux de proton ; (c) pertes de tension par activation ; (d) pertes de tension ohmique ; (e) saturation en eau liquide ; (f) densité de courant locale.   | 79 |
| Figure 3.9  | Effet de la pression à la cathode sur la variation de : (a) conductivité de la membrane ; (b) flux net d'eau transportée par flux de proton ; (c) pertes de tension par activation ; (d) pertes de tension ohmique ; (e) saturation en eau liquide ; (f) densité de courant locale.                                      | 81 |
| Figure 3.10 | Effet de la température de la cellule sur la variation de : (a) conductivité de la membrane ; (b) flux net d'eau transportée par flux de proton ; (c) pertes de tension par activation ; (d) pertes de tension ohmique ; (e) saturation en eau liquide ; (f) densité de courant locale.                                  | 83 |
| Figure 3.11 | Les conceptions d'humidification pour les piles à combustible PEM.   | 84 |
| Figure 3.12 | Effet de la température d'humidification sur : (a) activité de l'eau ; (b) mécanismes de transport de l'eau ; (c) débit molaire de la vapeur d'eau ; (d) pertes de tension ohmique et par activation ; (e) débit molaire de l'eau liquide et température du mélange gazeux ;(f) débit molaire de l'eau liquide en anode. | 86 |
| Figure 3.13 | Effet de l'injection de l'eau liquide sur: (a) les mécanismes de transport de l'eau ; (b) débit molaire de la vapeur d'eau; (c) les pertes de tension ohmique et par activation ; (d) débit molaire de l'eau liquide et température du mélange gazeux.   | 88 |
| Figure 3.14 | Comparaisons des trois cas d'humidification :(a) flux net d'eau transportée par flux de proton, (b) conductivité de la membrane ; (c) débit molaire de la vapeur d'eau ; (d) saturation en eau liquide ; (e)   |    |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
|             | densité de courant locale.   | 89  |
| Figure 3.15 | Effet de la conception d'humidification sur les performances de la cellule à combustible PEM. $T_s=70^\circ\text{C}$ , $T_c^{in}=70^\circ\text{C}$ , $RH_a^{in}=100\%$ , $RH_c^{in}=100\%$ , $P_a^{in}=P_c^{in}=1.5\text{ atm}$ , $S_a=1.2$ , $S_c=1.8$ .                  | 90  |
| Figure 3.16 | Variation de la densité de puissance de la cellule en fonction de la densité du courant moyenne pour les trois conceptions d'humidification.   | 91  |
| Figure 3.17 | Variation de la saturation en eau liquide le long du canal. $T_s=70^\circ\text{C}$ , $T_a^{in}=T_c^{in}=70^\circ\text{C}$ , $RH_a^{in}=100\%$ , $P_a^{in}=P_c^{in}=1.5\text{ atm}$ , $S_a=1.2$ , $S_c=1.8$ , $E_{cell}=0.6\text{ V}$                                       | 92  |
| Figure 3.18 | Effet de l'utilisation de l'oxygène sec ; l'air sec et l'air saturé sur les performances de la cellule à combustible PEM. $T_s=70^\circ\text{C}$ , $T_a^{in}=T_c^{in}=70^\circ\text{C}$ , $RH_a^{in}=100\%$ , $P_a^{in}=P_c^{in}=1.5\text{ atm}$ , $S_a=1.2$ , $S_c=1.8$ . | 93  |
| Figure 4.1  | Déplacement d'une particule.   | 98  |
| Figure 4.2  | Organigramme de l'algorithme PSO.  | 102 |
| Figure 4.3  | Evolution de la densité du courant moyenne en fonction du nombre d'itération.  | 104 |
| Figure 4.4  | Variation du débit molaire de l'eau liquide le long du canal d'écoulement.   | 106 |
| Figure 4.5  | Profil de densité du courant locale le long du canal d'écoulement.   | 106 |
| Figure 4.6  | Principe général de l'algorithme NSGAI [56].   | 108 |
| Figure 4.7  | Distance de crowding.  | 110 |
| Figure 4.8  | Organigramme de l'algorithme NSGA-II.  | 114 |
| Figure 4.9  | La distribution des solutions Pareto-optimal (front de Pareto) en utilisant NSGA-II où la densité de courant moyenne et l'écart-type de la densité de courant sont deux fonctions objectifs.   | 117 |
| Figure 4.10 | Variation de la densité du courant locale.   | 120 |
| Figure 4.11 | Variation de la conductivité de la membrane.   | 120 |
| Figure 4.12 | Evolution de l'activité de l'eau.  | 120 |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| Figure 4.13 | Evolution du flux net d'eau par flux de proton.  | 120 |
| Figure 4.14 | Variation des surtensions ohmiques et par activation.  | 120 |
| Figure 4.15 | Variation du flux molaire d'eau liquide.   | 120 |
| Figure 4.16 | Evolution de la saturation en eau liquide.   | 121 |
| Figure 4.17 | Evolution de la température du mélange gazeux.   | 121 |
| Figure 4.18 | Variation de la fraction molaire de la vapeur d'eau.   | 121 |
| Figure. 5.1 | Concepts d'écoulement d'eau dans la GDL.   | 125 |
| Figure 5.2  | Schéma représentatif des profils de pression en phase liquide et gazeuse dans des milieux poreux (a) hydrophobes et (b) hydrophiles. | 127 |
| Figure 5.3  | Angle de contact pour l'interface liquide/solide. Hydrophobe et hydrophile.  | 128 |
| Figure 5.4  | Volume de contrôle unidimensionnel et processus de transport associés pour l'analyse de l'apparition du régime biphasé.              | 129 |
| Figure 5.5  | Profil de la saturation en eau liquide le long du GDL poreuse d'une PEMFC.   | 133 |
| Figure 5.6  | Profil de la saturation en eau liquide le long du GDL poreuse d'une PEMFC pour différents angles de contact.                         | 134 |
| Figure 5.7  | Profil de la concentration d'oxygène à travers la GD.  | 136 |

## LISTE DES TABLEAUX

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| Tableau 1.  | Récapitulatif des types de piles à combustible.  | 19  |
| Tableau 1.2 | Constante utilisées dans l'expression de la conductivité ionique de la membrane.   | 35  |
| Tableau 3.1 | Paramètres et propriétés utilisés dans le modèle (cas de base).  | 63  |
| Tableau 3.2 | Densité de courant moyenne en fonction de l'humidité relative à l'entrée de l'anode.                                     | 70  |
| Tableau 3.3 | Effet de la variation du coefficient stœchiométrique à l'anode sur la densité du courant moyenne.                        | 74  |
| Tableau 3.4 | Effet de la variation du coefficient stœchiométrique à cathode sur la densité du courant moyenne.                        | 76  |
| Tableau 3.5 | Effet de la variation de la pression à l'entrée de l'anode sur la densité du courant moyenne.                            | 78  |
| Tableau 3.6 | Effet de la variation de la pression à l'entrée de la cathode sur la densité du courant moyenne.                         | 80  |
| Tableau 3.7 | Effet de la variation de la température de la cellule sur la densité du courant moyenne.                                 | 82  |
| Tableau 4.1 | Valeurs des limites supérieures et inférieures des paramètres à optimiser (espace de recherche).                         | 103 |
| Tableau 4.2 | Valeurs des variables de décisions et de fonction objectif avant, après optimisation et cas de $T= 80^{\circ}\text{C}$ . | 105 |
| Tableau 4.3 | Comparaison de trois solutions non dominées sélectionnées sur la courbe optimale de Pareto et le cas de base.            | 116 |
| Tableau 4.4 | Valeurs des variables de décisions et de fonctions objectifs avant et après optimisation.                                | 118 |
| Tableau 5.1 | Paramètres et propriétés.  | 135 |

## INTRODUCTION GENERALE

Les questions énergétiques recouvrent à l'heure actuelle deux enjeux. L'un est lié au risque d'épuisement des ressources fossiles et fissiles, l'autre est environnemental. Les sources utilisées aujourd'hui sont en effet à réserves finies, aussi bien pour les combustibles fossiles (hydrocarbures, charbon...) que pour les combustibles fissiles (uranium). L'utilisation de ces sources d'énergie engendre en outre des effets secondaires indésirables : émission de gaz à effet de serre dans le cas des hydrocarbures, et production de déchets difficiles à traiter dans le cas du nucléaire.

Face à la diminution des ressources énergétiques, il est devenu indispensable de trouver des alternatives énergétiques possédant les mêmes propriétés que les hydrocarbures en termes de stockage et de transport. Dans ce contexte, l'hydrogène s'avère être un candidat très sérieux, même s'il ne constitue qu'un vecteur énergétique et non une ressource primaire. De plus, l'hydrogène peut apporter une réponse aux enjeux climatiques en permettant de rationaliser l'utilisation des énergies renouvelables par nature dispersées et aléatoires. L'hydrogène, qui n'existe pas à l'état naturel, peut en effet être synthétisé à partir des énergies renouvelables. Outre sa fonction de vecteur énergétique, est alors exploité son caractère stockable permettant d'une part, de s'affranchir du côté aléatoire de ces modes de production, et d'autre part, de répondre aux exigences fixées par les consommateurs d'énergie. La pile à combustible s'impose alors naturellement comme le chaînon manquant en transformant l'énergie chimique en énergie électrique pouvant être manipulée avec des rendements élevés.

Les piles à combustible sont des dispositifs électrochimiques qui convertissent directement l'énergie chimique des réactifs en énergie électrique. En particulier, les piles à combustibles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) offrent de nombreux avantages ; tels une basse température de fonctionnement, une mise en marche rapide, une efficacité et une longévité appréciables. La pile à membrane échangeuse de protons (PEM), concentre une part importante de

recherche et de développement et est presque universellement choisie pour équiper les véhicules à pile à combustible de l'avenir.

Plusieurs travaux de recherche ont été consacrés au développement de la technologie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons au cours de ces dernières années. Toutefois, il reste d'importants défis qui doivent être surmontés. En particulier dans la prolongation de la durée de vie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Parmi les facteurs clés qui empêchent les piles à combustible PEM d'être plus compétitives pour les applications portables et automobiles, la gestion de l'eau et de la chaleur sont les plus cruciaux. La conductivité ionique de la PEM dépend de manière significative de l'hydratation de la membrane. Une hydratation inadéquate de la membrane entraîne des résistances ainsi que la formation de points secs et chauds conduisant à une défaillance de la membrane. D'autre part, l'excès en quantité de l'eau liquide dans la couche de catalyseur de la cathode, produite par la réaction électrochimique et due à effet de traînée osmotique, pourrait bloquer l'accès de gaz réactifs aux sites de réactions. Par conséquent, la gestion de l'eau liquide est l'un des facteurs clés responsables de la dégradation de la membrane ainsi que la réduction des performances de la cellule.

L'ensemble des processus de transport de l'eau dans une pile à combustible PEM est un phénomène complexe, il est donc essentiel de réaliser un équilibre adéquat de l'eau pour une meilleure performance de la pile à combustible, et pour empêcher la dégradation des matériaux.

Dans la littérature, Il existe de nombreuses études théoriques et expérimentales liées au transport de l'eau liquide. La plupart d'entre elles ont abordé le transport de l'eau liquide dans la membrane ou la GDL d'une pile à combustible PEM. Ces études ont également abordé l'inondation de l'eau dans la GDL de la cathode. Mais peu d'études ont abordé l'effet d'inondation en eau sur la distribution non uniforme du courant locale qui a comme conséquence la surchauffe locale, le vieillissement accéléré ainsi que l'abaissement du rendement et de la puissance de la PEMFC.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans cette problématique. L'objectif est de présenter un outil prédictif pour le transport de l'eau et l'inondation dans une cellule unitaire de pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC

basé sur la théorie disponible. Le modèle prédictif peut être utilisé pour améliorer les problèmes de gestion de l'eau et de la chaleur et mieux expliquer les effets de l'inondation sur les performances de la pile à combustible PEM. Le modèle peut être utilisé pour examiner les performances de la cellule en termes de densités de courant locale et moyenne sous des conditions d'inondation partielle de la cathode. Les effets des paramètres de fonctionnement sont présentés. Dans le but d'obtenir les meilleures performances du système, les paramètres de fonctionnement de la cellule sont également optimisés. En particulier, l'obtention des profils de saturation en eau liquide dans la GDL peut mieux éclaircir sur les effets de la présence d'eau liquide sur la diffusion des gaz par la baisse de diffusion effective qu'elle produit et la limitation d'apport d'oxygène vers les sites actifs de la couche catalytique qu'elle entraîne.

## CHAPITRE 1

# LA PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS

### 1.1. Introduction

Ce chapitre présente brièvement le fonctionnement d'une pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Une description des différents éléments composant la pile est faite, avec une attention particulière sur le transport de chaleur et d'eau au sein de ceux-ci. Les problèmes dus à l'assèchement et l'engorgement de la pile seront exposés pour finir sur le contexte de l'étude et les objectifs de la thèse.

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur. Elle est considérée comme une solution très prometteuse pour la production décentralisée d'énergie électrique ainsi que pour l'alimentation des véhicules. Parmi les nombreux avantages des piles à combustible, leur bon rendement, leur capacité à couvrir une large gamme de puissance et à générer de l'électricité sans produire (localement) de gaz à effet de serre intéressent particulièrement l'industrie automobile. Depuis 1839, date à laquelle William Grove et Christian Schönbein expérimentaient la première pile à combustible, les efforts de recherche ont mené à six technologies de piles à combustible. En régime nominal, elles fonctionnent à des températures pouvant aller de quelques dizaines de degré Celsius à plus de 1000°C, selon l'électrolyte utilisé.

## 1.2. Histoire des piles à combustible

La première pile à combustible fut découverte vers le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle par Sir William Grove, juriste au Royaume-Uni de Sa Majesté. Il s'agissait d'une pile hydrogène/oxygène en milieu acide sulfurique dilué en contact avec des électrodes de platine.

A la fin du XIX<sup>e</sup> siècle (1895) la première pile à combustible de puissance 1,5 kW fut construite par W.W. Jacques. Cette pile charbon-air utilisait un électrolyte KOH fondu à 450 °C, une anode consommable de coke (combustible) et une cathode à air en fer. Mais ce n'est qu'à partir des années 1930 que les piles à combustible devinrent crédibles, grâce aux travaux de l'ingénieur anglais Francis T. Bacon. Ses travaux aboutissent vingt ans plus tard à la réalisation d'une pile d'une puissance (quelques kilowatts pour des densités de courant de 1 A/cm<sup>2</sup> à 0,8 V). Toutefois, la découverte et l'industrialisation de la dynamo a mis au placard la pile à combustible jusqu'aux années 1960.

Les piles à combustible sont surtout développées pour un domaine d'application spécifique : l'aérospatial. L'absence de combustion et de parties mécaniques en mouvement sont des atouts dans les conditions de missions spatiales. Ainsi les missions Gemini (1963) et Apollo (1968) ont été les premières à utiliser les PACs, alors de type AFC (Alcaline Fuel Cell).

La réussite technologique de ces programmes a encouragée un grand nombre de recherches, sur la mise au point de piles utilisant aussi bien l'hydrogène que d'autres combustibles. Le concept de la pile est repensé et amélioré, les membranes et auxiliaires permettant son bon fonctionnement sont développés. En 1970, Dupont de Nemours crée le matériau Nafion® qui permet l'essor des piles de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

Par ailleurs, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) connurent, à partir de 1987, un développement spectaculaire, grâce notamment aux travaux de la compagnie canadienne Ballard Power Systems [1]. Les caractéristiques remarquables des piles Ballard (32 kW en 1997 et 1 kW/kg et 0,8 kW/L pour la pile Mk 7) permettent d'envisager le développement de véhicules électriques alimentés par des piles à combustible hydrogène/air : bus Ballard

expérimentés à partir de 1991 prototypes de voitures particulières équipés de PEMFC (Daimler-Chrysler, Toyota...).

### 1.3. Les principaux types de piles à combustible

Il existe différents types de PACs définis par l'électrolyte, le combustible utilisé et la température de fonctionnement [2]. La température de fonctionnement conditionne pour une grande partie son application. Comme le montre le tableau 1.1 [3], les piles basses températures sont plus adaptées à des applications portables, alors que les piles fonctionnant à haute température sont préférentiellement utilisées pour des applications stationnaires [4].

Tableau 1.1 : Récapitulatif des types de Piles à combustible [3].

| Technologie |   | Réactif à l'anode                     | Réactif à la cathode | Ion transportée               | Température d'utilisation | Domaine d'application  |
|-------------|---|---------------------------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------------|--|
| AFC         | Pile à combustible alcaline                         | Dihydrogène                           | Dioxygène            | OH <sup>-</sup>               | 65 – 90°C                 | Portable, transport  |
| DBFC        | Pile à combustible à hydrure de bore direct         | NaBH <sub>4</sub> en solution         | "                    | OH <sup>-</sup>               | 20 – 80°C                 | Portable   |
| PEMFC       | Pile à combustible à membrane échangeuse de protons | Dihydrogène                           | "                    | H <sup>+</sup>                | 60 – 100°C                | Portable, transport, stationnaire                            |
| HTPEMFC     | PEMFC haute température                             | Dihydrogène                           | "                    | H <sup>+</sup>                | 120–180°C                 | Transport, stationnaire                                      |
| DMFC        | Pile à combustible à méthanol direct                | Méthanol                              | "                    | H <sup>+</sup>                | 90 – 120°C                | Portable, transport, stationnaire                            |
| PAFC        | Pile à combustible à acide phosphorique             | Dihydrogène                           | "                    | H <sup>+</sup>                | 200°C                     | Transport, cogénération, stationnaire                        |
| MCFC        | Pile à combustible à carbonates fondus              | Dihydrogène, méthane, gaz de synthèse | "                    | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 650°C                     | Cogénération, production centralisée d'électricité, maritime |
| SOFC        | Pile à combustible à oxyde solide                   | Dihydrogène                           | "                    | O <sup>2-</sup>               | 800 – 1050°C              | Stationnaire   |
| FAFC        | Pile à combustible à acide formique                 | Acide formique (acide méthanoïque)    | "                    | H <sup>+</sup>                | 90 – 120°C                | Portable   |

### 1.4. Avantages et inconvénients des piles de type PEMFC

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons ou PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) est la technologie la plus appropriée pour la traction automobile. Elle présente en effet [5] :

- une large gamme de fonctionnement (10 mW – 250 kW) incluant celles du domaine automobile et autorisant différentes formes d'hybridation avec d'autres générateurs électriques;

- une faible température de fonctionnement (inférieure à 80°C), ce qui permet un démarrage rapide, mais peut rendre délicat l'évacuation de la chaleur pour les systèmes de forte puissance ;
- une durée de vie raisonnable (3000 à 4000 heures dans de bonnes conditions d'utilisation) comparée aux piles à électrolyte liquide : l'électrolyte liquide est souvent à l'origine de problèmes de corrosion difficiles à contrôler ;
- une très bonne compacité : la PEMFC est actuellement la technologie de pile à combustible la plus compacte (2 kW/litre et 1,4 kW/kg pour la pile seule).

Bien que les piles de type PEM soient déjà au stade de la commercialisation, il reste de nombreux points scientifiques, technologiques et économiques à éclaircir et à optimiser. A titre d'exemple, du point de vue technologique, la compacité d'une PEMFC est contrebalancée par la nécessité d'intégrer en amont de la pile divers périphériques indispensables au conditionnement des gaz. Parmi ces périphériques, les systèmes d'humidifications des gaz jouent un rôle important pour résoudre la problématique de gestion de l'eau dans le cœur de pile. L'engorgement de la pile, tout comme l'assèchement de son électrolyte, engendrent en effet des pertes de rendement et des risques quant à sa durée de vie [6].

### 1.5. Principe de la pile à combustible PEMFC

Une pile à combustible à membrane échangeuse de protons est un générateur électrochimique qui combine de l'hydrogène à de l'oxygène pour produire de l'énergie électrique et de l'eau. Le rendement électrique de ce système n'étant pas parfait (égal à environ 50%), la pile produit aussi de la chaleur (figure 1.1) [7].

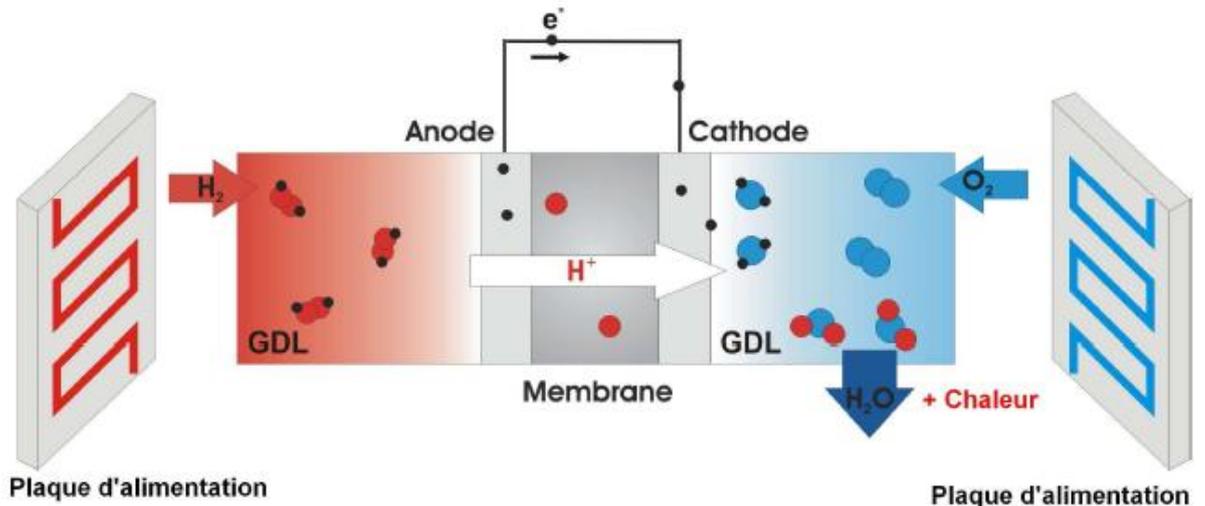


Figure 1.1 : Schéma de principe d'une pile à combustible [7].

Une cellule de pile à combustible est constituée de deux électrodes en contact avec une membrane, qui joue le rôle d'électrolyte. L'anode est alimentée en combustible, l'hydrogène, et la cathode est alimentée en comburant, l'oxygène de l'air. L'oxydation de l'hydrogène à l'anode produit des ions  $H^+$  et des électrons qui passent de l'anode vers la cathode. La réaction chimique qui aura lieu est donnée par :

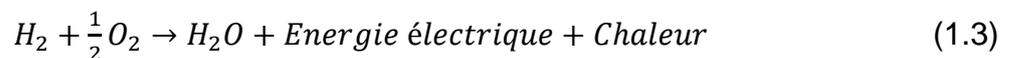


Les protons migrent dans la membrane et les électrons passent par un circuit extérieur, produisant ainsi de l'énergie électrique.

A la cathode, l'oxygène réagit avec les électrons et les protons qui ont traversé l'électrolyte pour former de l'eau.



La réaction globale est donnée par:



A la sortie des canaux d'écoulement de la PEMFC, on retrouve les gaz non consommés ainsi que de l'eau sous forme liquide ou vapeur. Les flux d'électrons, de protons, de gaz et d'eau sont représentés sur la figure 1.2 extraite de [8].

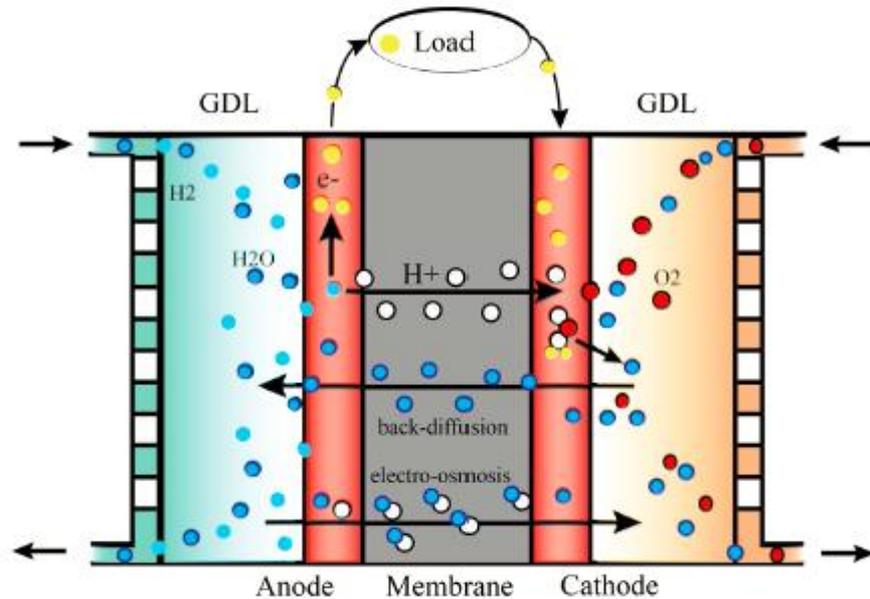


Figure 1.2 : Schéma de fonctionnement d'une PEMFC [8].

### 1.5.1. Éléments composant une PEMFC

Bien que le principe de fonctionnement d'une PEMFC soit assez simple, sa mise en application est relativement délicate. En effet, les différents éléments qui composent la cellule d'une pile à combustible doivent avoir des caractéristiques mécanique, thermique et chimique très spécifiques afin de :

- alimenter la cellule en réactifs de manière uniforme,
- séparer les compartiments à l'anode et à la cathode,
- faciliter le transport des charges,
- évacuer l'eau produite par la réaction chimique au sein de la cellule sans entraver le transport des réactifs,
- maintenir une température de la pile proche de celle désirée en fonctionnement.

Les éléments constitutifs d'une pile à combustible de type PEMFC sont représentés sur la figure 1.3. L'élément central, appelé assemblage membrane-électrodes (AME), est constitué de la membrane, électrolyte séparant l'anode de

la cathode et des électrodes, siège des réactions électrochimiques. L'épaisseur de l'AME est d'environ  $50 \mu\text{m}$  et cet assemblage est plutôt hydrophile.

De chaque côté de l'AME est placée une couche poreuse (Gas Diffusion Layer, GDL) assurant la répartition uniforme des réactifs vers les électrodes et facilitant la gestion de l'eau au sein de la pile à l'aide notamment d'un traitement hydrophobe. Son épaisseur varie entre 200 et  $400 \mu\text{m}$  environ pour des tailles de pores de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$ . Une couche microporeuse (MPL), généralement plus hydrophobe que la GDL avec des pores plus petits ( $<1 \mu\text{m}$ ), peut être placée entre l'électrode et la couche poreuse pour notamment améliorer le contact électrique et limiter l'engorgement des électrodes par de l'eau liquide.

Le tout est inséré entre deux plaques d'alimentation permettant la distribution des réactifs et l'évacuation de l'eau et des gaz en excès. Elles permettent aussi, la compression des différentes couches et sont utilisées comme collectrices de courant en assurant la continuité électrique avec l'appareillage extérieur. De plus, elles assurent l'évacuation de la chaleur produite au sein de la pile.

L'ensemble des éléments constituent une cellule dite élémentaire qui, pour augmenter la puissance produite, peut être placée en série dans un « stack ».

Le rôle de chaque élément de la cellule est discuté plus en détail dans la suite de ce chapitre.

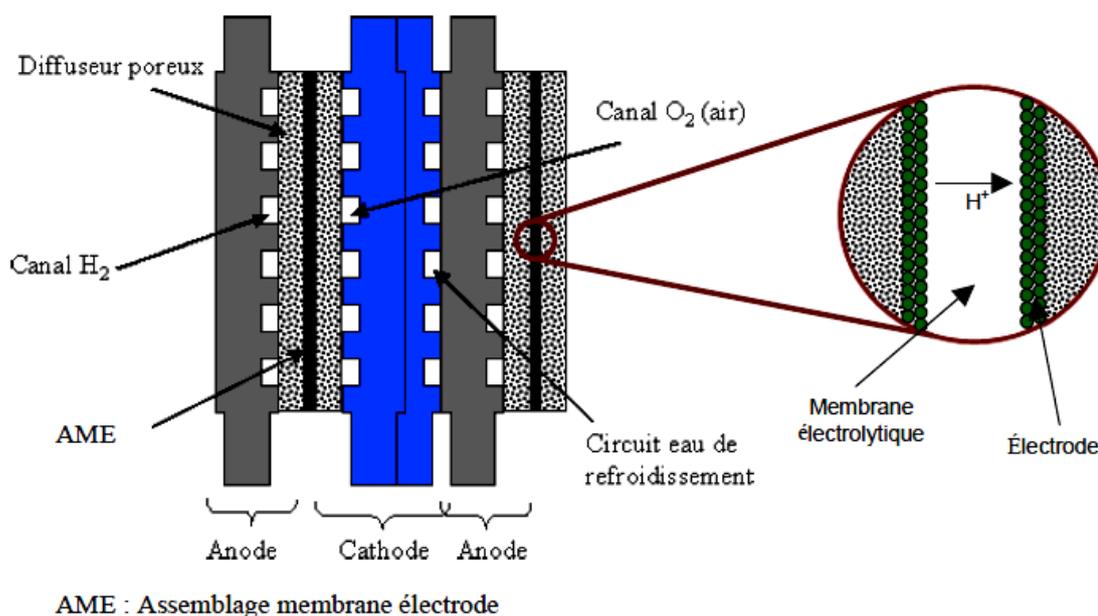


Figure 1.3 : Schéma de principe d'une PEMFC [6].

### 1.5.1.1. Dispositif de distribution des gaz

Les plaques bipolaires (figure 1.4) et les diffuseurs poreux (figure 1.5) assurent une répartition uniforme des gaz sur les sites catalytiques, ainsi que la collecte des électrons et l'évacuation de l'eau produite par la pile. Les plaques bipolaires constituent également une barrière étanche séparant les deux électrodes. Pour garantir un bon fonctionnement de la pile, le matériau constitutif des plaques bipolaires doit présenter de nombreuses propriétés [6] :

- Etre un bon conducteur électronique.
- Etre chimiquement inerte (entre autres, résister à la corrosion qui est favorisée par une concentration d'oxygène).
- Etre imperméable pour l'hydrogène et l'oxygène (rappelons que l'hydrogène est l'atome le plus petit sur la planète et que le dihydrogène est un gaz très volatile).
- Etre un bon conducteur thermique pour évacuer la chaleur de réaction.
- Etre assez friable pour permettre la création des canaux d'alimentation en gaz, et éventuellement les canaux de refroidissement, aux dessins plus ou moins complexes.
- Etre mécaniquement rigide [9].

Le graphite est le matériau le plus utilisé à ce jour. Néanmoins, d'autres pistes semblent prometteuses comme les plaques bipolaires métalliques, ou encore les plaques bipolaires en matériaux composites [9].

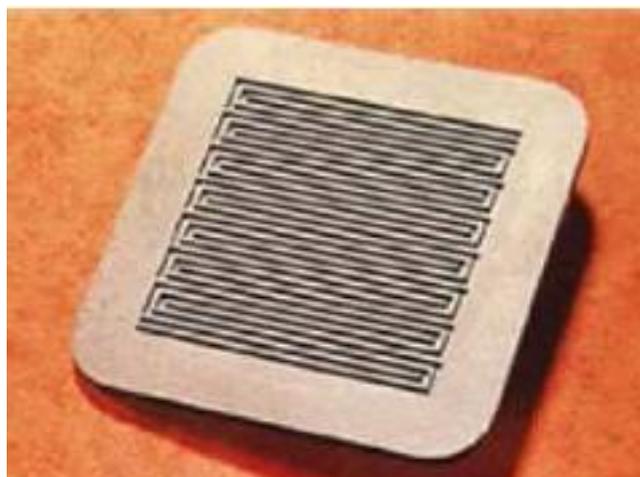


Figure 1.4 : Plaque bipolaire.

Les diffuseurs poreux, couches de diffusion de quelques centaines de  $\mu m$  également appelées GDL (Gaz Diffusion Layer), sont généralement fabriqués à partir de feutres de carbone ou de mousses métalliques de sorte à présenter une bonne conductivité. Ils sont également traités au Téflon afin de faciliter l'évacuation de l'eau produite dans la pile [6].

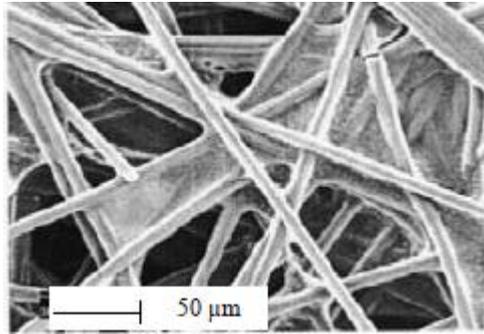


Figure 1.5 : Diffuseur poreux.

#### 1.5.1.2. Membrane électrolyte

La membrane électrolyte est l'une des raisons de la percée des piles à combustible de type PEM. De part sa finesse, elle garantit la compacité de la cellule, un temps de réponse rapide lors d'un appel de puissance et une faible résistance au transfert de charge. Son rôle est multiple au sein du cœur de pile. Outre l'étanchéité qu'elle assure entre les compartiments anodique et cathodique (elle est quasi-imperméable à l'oxygène et à l'hydrogène), elle doit posséder les propriétés suivantes [6]:

- Etre une bonne conductrice ionique, plus précisément protonique pour une PEM.
- Etre un bon isolant électronique.
- Etre imperméable pour l'hydrogène et l'oxygène.
- Avoir une bonne tenue mécanique face aux contraintes thermiques, de pression et d'hydratation [9].

La conductivité de la membrane dépend essentiellement de sa température et de son taux d'hydratation. Ce dernier point peut particulièrement complexifier la mise en œuvre d'une pile à combustible PEM [9]. Les membranes actuelles sont généralement en Nafion. Ce polymère commercialisé par Dupont de Nemours est

formé d'un squelette hydrophobe de type PTFE et de chaînes pendantes constituées de monomère perfluorovinyl éther terminées par un groupement acide  $\text{SO}_3^- \text{H}^+$  hydrophile. En présence d'eau, la dissociation de ce groupement acide permet la mobilité des protons. Pour avoir une bonne conductivité protonique, la membrane doit donc être correctement hydratée. Plusieurs interprétations ont été proposées pour décrire le transport des protons dans une membrane Nafion. Parmi ces modèles géométriques (figure 1.6 et 1.7), ceux de Hsu et Gierke [10] et C. HEITNER-WIRGUIN [11] sont classiquement retenus. Ils proposent une organisation du système en un réseau de clusters dans lesquels se trouve la majorité des sites échangeurs d'ions. Suivant l'état d'hydratation du matériau, ces clusters sont interconnectés par des nano-canaux (Gebel et *al.* [12]) : la membrane sèche est constituée de clusters ioniques isolés, et au fur et à mesure de son hydratation, les clusters gonflés par l'eau vont s'interconnecter, rendant ainsi les protons mobiles [6].

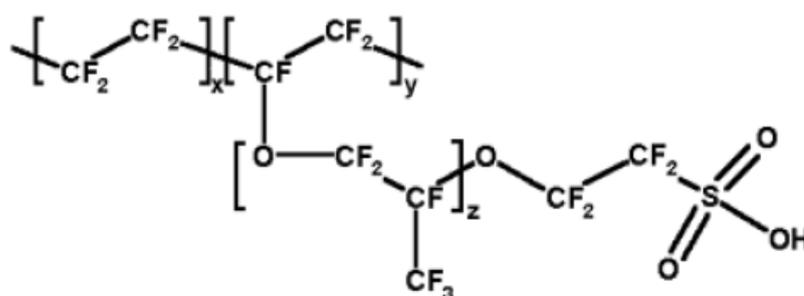


Figure 1.6: Structure chimique du Nafion.

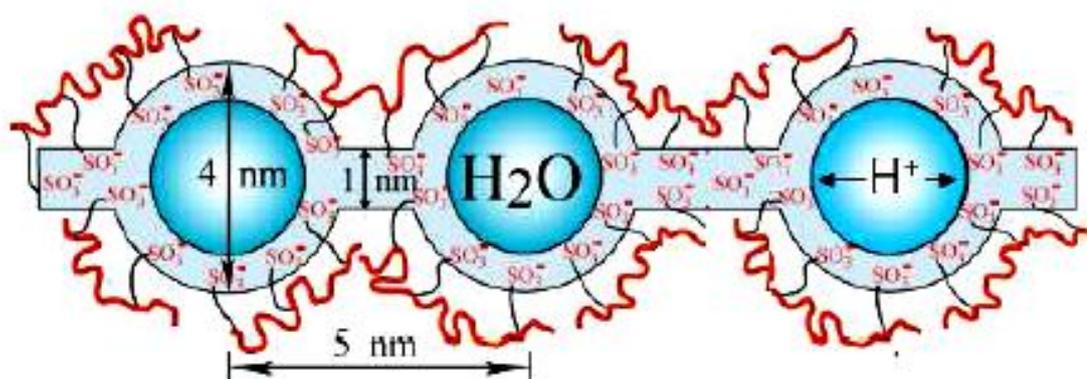


Figure 1.7 : Modèle de Hsu et Gierke d'un réseau interconnecté de cluster [6].

### 1.5.1.3. Electrodes

Les électrodes, ou couches actives, sont le siège des deux demi-réactions électrochimiques, ces réactions ne sont possibles qu'en présence d'un catalyseur, généralement du platine, du fait des températures de fonctionnement faibles. Les électrodes doivent assurer le transfert des protons depuis les sites catalytiques vers l'électrolyte, ainsi que le transfert des électrons vers les plaques bipolaires. Elles doivent donc être bonnes conductrices ioniques et protoniques. De plus, elles présentent une structure poreuse (capable d'assurer la diffusion de l'hydrogène ou de l'oxygène), hydrophobe (pour assurer l'évacuation de l'eau formée) et thermiquement conductrice (pour assurer l'évacuation de la chaleur de réaction). Pour assurer l'ensemble de ces fonctions, les électrodes sont constituées d'un mélange intime de carbone (conducteur électronique), d'électrolyte (conducteur protonique) et de platine (catalyseur), formant des zones dites de triple contact (figure 1.8) au niveau desquelles ont lieu les réactions électrochimiques.

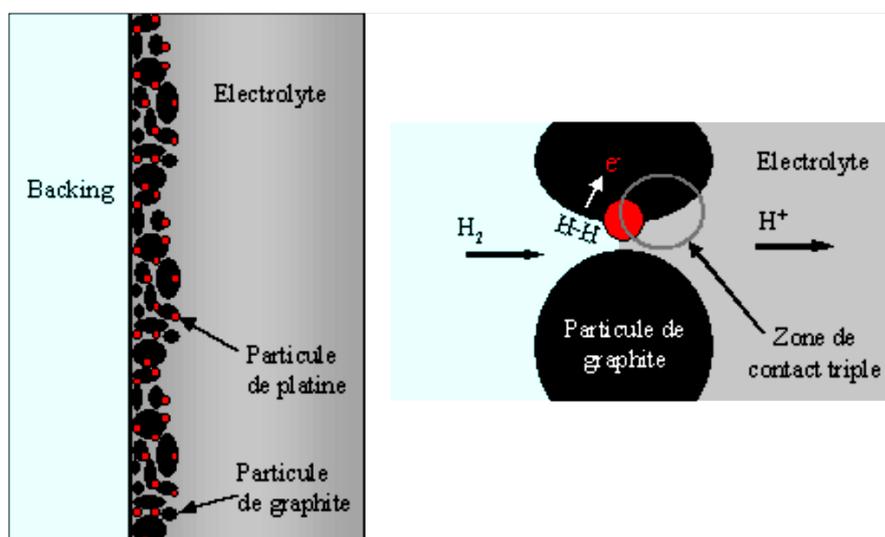


Figure 1.8 : Zone de triple contact à l'anode [6].

### 1.6. Thermodynamique d'une PEMFC

La figure 1.9 présente un exemple de la variation de la tension en fonction de la densité de courant pour une PEMFC, appelée courbe de polarisation. Le

courant est normalisé par la surface de l'AME pour pouvoir comparer les piles de différentes tailles entre elles.

La tension théorique maximale que peut fournir la pile, appelé tension réversible, est définie par :

$$E^0 = \frac{\Delta G^0}{nF} \quad (1.4)$$

Avec :

$\Delta G^0$  (= -237.1 kJ.mol<sup>-1</sup>) l'enthalpie libre de Gibbs fournie par la réaction totale d'une mole d'hydrogène en conditions standards,  $n$  (= 2) le nombre d'électrons transférés par mole d' $H_2$  et  $F$  (= 96485 C.mol<sup>-1</sup>) la constante de Faraday.

La tension  $E_0$  est égale à 1.23 V dans les conditions standards de température et de pression.

La tension à vide de la pile est donnée par l'équation de Nernst, prenant en compte les pertes induites par la limitation de concentration des gaz :

$$E_{th} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (1.5)$$

avec  $T$  la température (K) et  $a$  l'activité chimique, étant le rapport entre la pression partielle du gaz considéré et la pression standard (dans le cas des gaz parfaits) :

$$a = \frac{P_i}{P^0} \quad (1.6)$$

La tension à vide  $E_{th}$  a une valeur proche de 1.18 V pour une température  $T = 80^\circ\text{C}$ .

La tension à vide peut être exprimée par [13] :

$$E_{th} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3}(T - 298.15) + 4.31 \times 10^{-5}T \times [\ln(P_{H_2}) + 0.5 \ln(P_{O_2})] \quad (1.7)$$

$T$ ,  $P_{H_2}$  et  $P_{O_2}$  sont respectivement la température de la cellule, pression partielle de l'hydrogène et pression partielle de l'oxygène.

En fonctionnement, lorsque la pile produit du courant, la tension aux bornes de la pile diffère de la tension réversible : des chutes de tension apparaissent aux électrodes, dans l'électrolyte et aux interfaces entre les éléments constituant le cœur de pile. Ces chutes de tension, visibles sur la courbe de polarisation de la pile (figure 1.9), sont imputées à :

- La cinétique des demi-réactions électrochimiques, en particulier côté cathode : les pertes d'activations,  $\eta_{act}$ , correspondent à la part de la tension sacrifiée pour surmonter la barrière d'activation des deux réactions électrochimiques.
- La chute de tension ohmique  $\eta_{ohm}$ , qui est causée par la chute de tension à travers la membrane et les résistances de contact à la fois entre la membrane et les électrodes, ainsi que les électrodes et les plaques bipolaires.
- La cinétique de transferts de matière : ces pertes, notées  $\eta_{conc}$  sont observées pour des forts courants (i.e. des vitesses de réaction importantes), traduisent un appauvrissement en espèces réactives au voisinage des électrodes ; le transport de matière vers les sites catalytiques devient d'autant plus limitant que de l'eau liquide est présente dans la zone active.

En fonctionnement, la tension aux bornes de la pile est donc donnée par :

$$E_{cell} = E_{th} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (1.8)$$

La surtension d'activation peut être définie par [13] :

$$\eta_{act} = -[\zeta_1 + \zeta_2 T + \zeta_3 T \ln(C_{O_2}) + \zeta_4 T \ln(i)] \quad (1.9)$$

Où ( $i$ ) est la densité de courant traversant la cellule (en A/cm<sup>2</sup>),  $\zeta_1$ ,  $\zeta_2$ ,  $\zeta_3$ ,  $\zeta_4$  sont des paramètres semi-empiriques,  $C_{O_2}$  en (mol/cm<sup>3</sup>) représente la

concentration de l'oxygène dessous à l'interface du catalyseur de la cathode. Il peut être obtenu par la loi de Henry par :

$$C_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{5.08 \times 10^6 \times e^{-498/T}} \quad (1.10)$$

La chute de tension ohmique  $\eta_{ohm}$  peut être déterminée par la loi d'ohm par :

$$\eta_{ohm} = i(R_m + R_c) \quad (1.11)$$

$R_c$  est la résistance des différents composants de la cellule.

La résistance équivalente  $R_M$  (en  $\Omega$ ) de la membrane se calcul par :

$$R_m = \frac{t_m}{\sigma_m A} \quad (1.12)$$

Où  $\sigma_m$  est la conductivité de la membrane (en  $1/\Omega \text{ cm}$ ),  $A$  surface active (en  $\text{cm}^2$ ) et  $t_m$  épaisseur de la membrane (en  $\text{cm}$ ).

La résistivité de la membrane est donnée par [13]:

$$\sigma_m = \frac{[\lambda - 0.634 - 3\left(\frac{i}{A}\right) \exp\left[4.18\left(\frac{T-303}{T}\right)\right]]}{181.6[1 + 0.03\left(\frac{i}{A}\right) + 0.062\left(\frac{T}{303}\right)^2 \left(\frac{i}{A}\right)^{2.5}} \quad (1.13)$$

$\lambda$  : est la teneur en eau de la membrane.

La surtension de concentration est définie comme suit :

$$\eta_{conc} = -b \ln\left(1 - \frac{i}{i_{max}}\right) \quad (1.14)$$

Où ( $b$ ) est un coefficient semi-empirique (en V) et  $i_{max}$  est la densité de courant maximale qui peut traversée la cellule (en  $\text{A}/\text{cm}^2$ ).

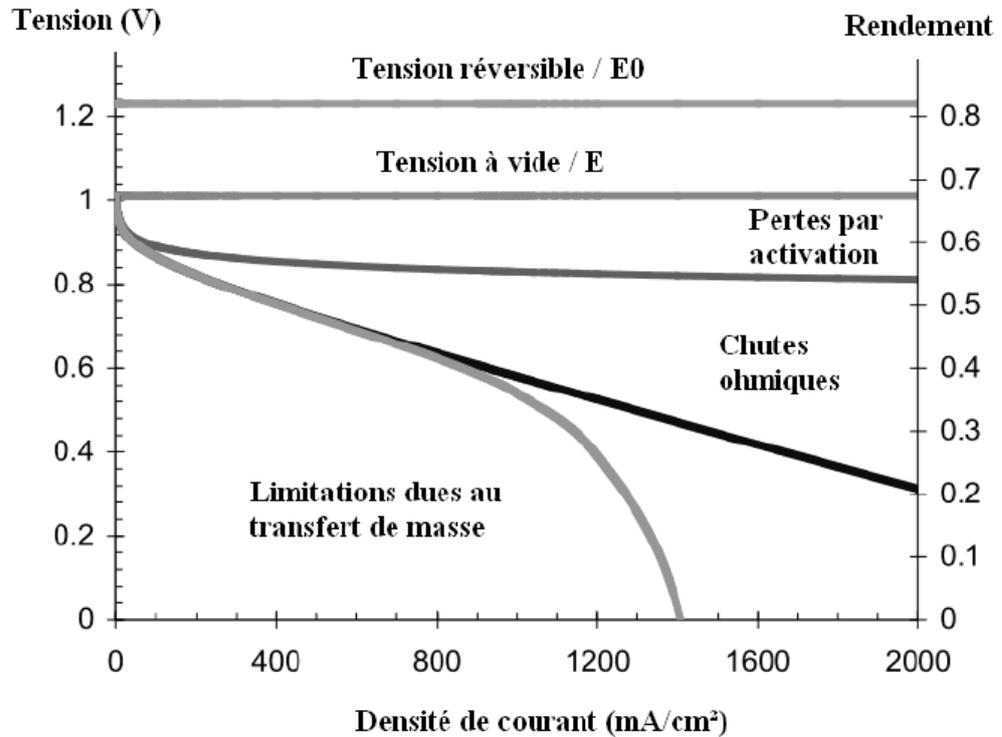


Figure 1.9 : Courbe de polarisation (caractéristique courant-tension) d'une pile à combustible PEMFC fonctionnant à 80°C [7].

Le rendement réel de la pile obéit aux mêmes contraintes. Le rendement théorique maximal, ou rendement thermodynamique, est donné par :

$$\varepsilon_{max} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \sim 98\% \quad (1.15)$$

Ce rendement est ensuite corrigé par la prise en compte :

- du rendement électrique  $\varepsilon_E$ , rapport de la tension réelle de la pile et de la tension théorique maximale : en pratique, il varie entre 50% à 65% ;
- du rendement Faradique  $\varepsilon_F$  : il résulte d'une mauvaise isolation électronique de la membrane ; sa valeur est supposée proche de 1 ;
- du rendement matière  $\varepsilon_M$  : il rend compte d'une mauvaise perméabilité de la membrane à l'hydrogène et / ou à l'oxygène et du taux d'utilisation de l'hydrogène par la cellule, en considérant notamment les pertes d'hydrogène engendrées par les purges périodiques du compartiment anodique (ces dernières permettant d'éviter l'engorgement de l'anode).

Le rendement réel de la pile à combustible est donc donné par :

$$\varepsilon_{réel} = \varepsilon_{max} \varepsilon_E \varepsilon_F \varepsilon_M \quad (1.16)$$

Il est généralement de l'ordre de 45 à 60% [14].

De manière générale, les courbes de performance d'une pile de type PEM ont l'allure de la courbe de la figure 1.10.

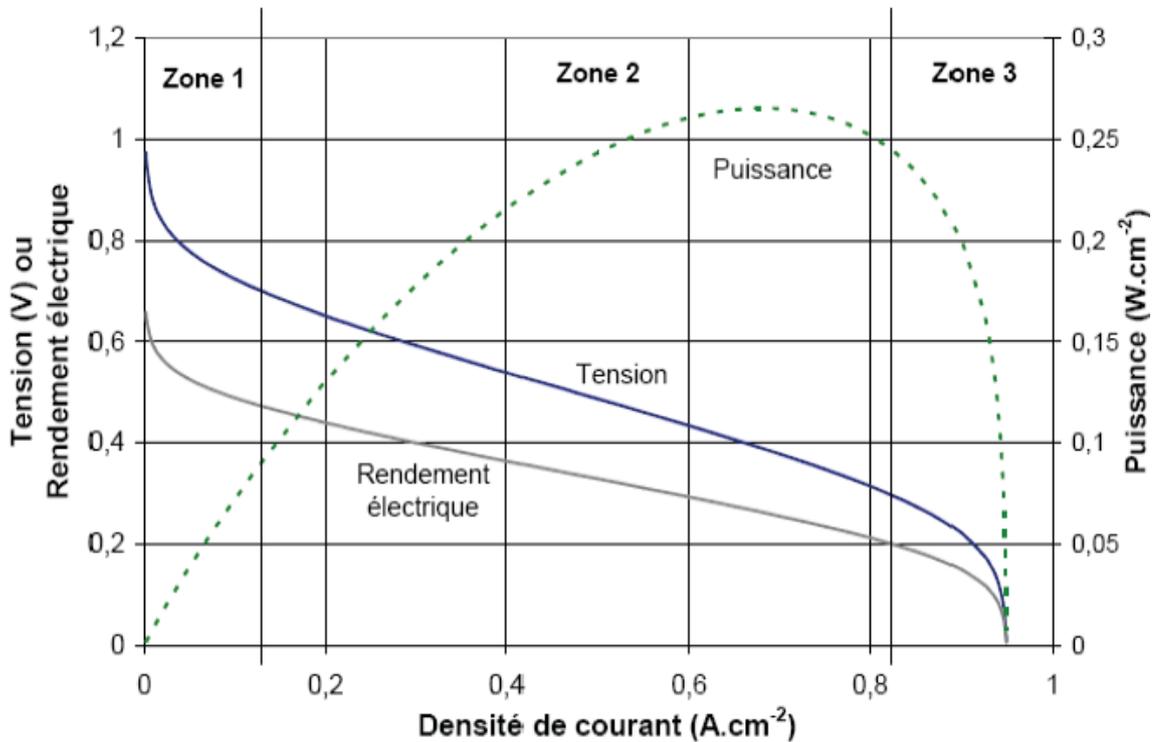


Figure 1.10 : Allure générale des courbes de performance d'une pile à combustible. Rendement et puissance électriques associés [15].

De la figure 1.10, on remarque que le rendement électrique est maximal pour une densité de courant nulle, et donc pour une puissance électrique nulle. Ceci n'a aucun intérêt pratique, et pour obtenir les plus fortes puissances électriques, il faut travailler à des densités de courant plus élevées (typiquement  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ ) au détriment du rendement électrique.

Pour obtenir les meilleures performances, en termes de puissance et de rendement électrique, les surtensions (écarts entre le potentiel d'équilibre et le potentiel réel) doivent être minimisées. Ces dernières ont trois origines principales qui permettent la division de la courbe de performance en trois zones [15].

### 1.7. Gestion de l'eau et de la chaleur au sein d'une PEMFC

Malgré le développement qu'a connu la pile à combustible à membrane échangeuse de protons au cours de ces dernières années, il reste d'importants défis qui doivent être surmontés. Ces membranes, le plus souvent en Nafion ou à base de Nafion en terme de conduction protonique sont conditionnées par leur teneur en eau. Une gestion rigoureuse de la quantité d'eau présente dans le cœur de pile est donc essentielle pour améliorer le comportement électrique du système. Les phénomènes d'engorgement et d'assèchement (respectivement flooding et drying en anglais) font partie d'un fonctionnement non optimal de la pile [16]. En effet, ces différentes conditions opératoires se traduisent par des pertes de rendement de conversion électrique. Si les défaillances en gestion de l'eau sont limitées dans le temps, ces pertes de performances seront réversibles et n'impacteront pas les composants du cœur de pile [17]. A l'inverse, si les phénomènes d'engorgement et d'assèchement se prolongent, cela engendrerait des pertes de performances irréversibles liées à des dégradations internes au niveau du cœur de pile pouvant aller jusqu'à une issue fatale pour le composant [18, 19].

L'eau produite à la cathode d'une PEMFC ne permet pas toujours d'hydrater correctement la membrane. Une humidification des gaz entrant peut améliorer l'hydratation de la membrane, ce qui est essentiel pour un bon fonctionnement de la PEMFC. Avant d'être envoyés au cœur de pile, les gaz traversent des ballons d'humidification. La régulation de la température de l'eau dans les ballons d'humidification permet de contrôler le taux d'humidification du gaz. Notons qu'une bonne gestion de l'eau dans une PEMFC est une tâche difficile à mettre en place. Un taux d'humidification de la membrane adéquat est difficile à atteindre et les humidités relatives (HR) des gaz doivent être finement réglées [4]. D'autre part la température de fonctionnement optimale d'une PEMFC est comprise entre 60 et 80 °C. La température dans la PEMFC doit être contrôlée pour atteindre ces valeurs. En plus du contrôle de la température de la PAC, les températures des gaz entrants peuvent être régulées pour assurer de meilleures conditions de fonctionnement. Ce contrôle est important notamment pour des soucis de gradient de température. Si les températures de gaz et de PAC sont mal choisies, on des

phénomènes de condensation ou d'évaporation peuvent se produire et compliquer la gestion de l'eau [4].

### 1.7.1. L'assèchement de la membrane

Lorsqu'il y a trop peu d'eau dans la membrane, sa conductivité protonique est très faible. Le passage des protons est limité et le courant débité par la pile diminue. Les performances sont altérées. Le risque d'assèchement de l'électrolyte est particulièrement important à l'entrée de cellule, là où la quantité d'eau produite par la réduction de l'oxygène n'est pas suffisamment importante pour en assurer l'hydratation.

#### 1.7.1.1. Causes principales de l'assèchement

L'assèchement de la membrane est principalement dû à des conditions opératoires inadaptées:

- Un faible taux d'humidité des gaz à l'entrée de la pile entraîne un assèchement très rapide de l'électrolyte. Au contact de la membrane, les gaz secs vont absorber l'eau qu'elle contient.
- Au delà de la zone d'entrée des gaz de la pile, une température de fonctionnement trop élevée accélère l'évaporation de l'eau aux interfaces de la membrane et provoque son assèchement, ce qui engendre des risques de fissuration [6].

#### 1.7.1.2. Conséquences de l'assèchement

D'une façon générale, un assèchement se traduit par une augmentation de la résistance électrique et une diminution de la résistance de diffusion [19]. L'augmentation de la résistance de l'électrolyte au niveau des zones actives (électrodes) peut également affecter les cinétiques de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'hydrogène. Ceci se caractérise par une augmentation des surtensions d'activation anodique et cathodique [6].

Outre le risque de fissuration de la membrane, son assèchement provoque une diminution de sa conductivité protonique. La conductivité ionique de l'électrolyte est donc une fonction croissante de celui-ci (cf. figure 1.11), qu'on exprime souvent sous la forme:

$$\sigma_m(T, \lambda) = f(T)X(\gamma_1\lambda + \gamma_2) \quad (1.17)$$

Où

$f(T)$  est une fonction de la température,

$\gamma_1$  et  $\gamma_2$  sont des constantes (cf. tableau 1.2),

$\lambda$  : est la teneur en eau de la membrane représentant le nombre de molécules d'eau par site actif ( $\text{SO}_3^-$ ).

Springer et *al.* [20] ont déterminé expérimentalement des corrélations donnant la teneur en eau en fonction de l'activité de l'eau à son contact.

$$\lambda = \begin{cases} 0.043 + 17.81 a - 39.85 a^2 + 36.0a^3, & \text{pour } a \leq 1 \\ 14 + 1.4(a - 1) & , \text{ pour } a > 1 \end{cases} \quad (1.18)$$

Hinatsu et *al.* [21] ont proposés la corrélation suivante:

$$\lambda_{80^\circ\text{C}} = 0.3 + 10.8 a - 16 a^2 + 14.1a^3 \quad (1.19)$$

Avec :  $a = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{sat}}}$

L'expression de  $f(T)$  et les valeurs de  $\gamma_i$  varient selon les auteurs :

- Springer [20] et Costamagna [22] :  $f(T) = \exp \left[ \gamma_3 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]$
- Gerbaux [23]:  $f(T) = \sqrt{\gamma_3 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right)}$

Tableau 1.2 : Constante utilisées dans l'expression de la conductivité ionique de la membrane.

|                 | $\gamma_1 (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ | $\gamma_2 (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ | $\gamma_3 (\text{K})$ |
|-----------------|--|--|-----------------------|
| Springer [20]   | 0.005139                               | -0.00326                               | 1268                  |
| Costamagna [22] | 0.0058                                 | -0.005                                 | 1268.303              |
| Gerbaux [23]    | 0.005139                               | -0.00326                               | 2416                  |

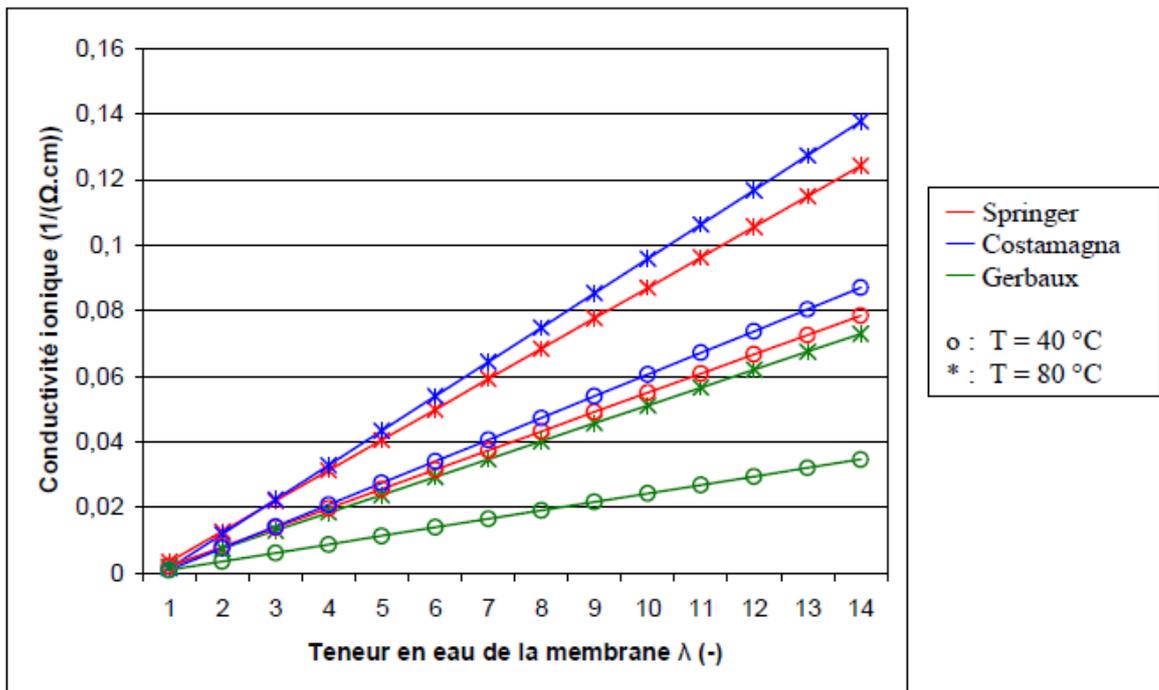


Figure 1.11 : Conductivité de la membrane en fonction de sa teneur en eau et la température de fonctionnement [6].

### 1.7.2. L'engorgement de la pile

Dans le cas où l'eau dans la cellule est présente sous forme vapeur, plus la cellule sera hydratée et meilleures sont les performances. Dans le cas où cette eau se condense, il ya possibilité d'engorgement des canaux : l'eau bloque l'arrivée des gaz réactifs aux zones catalytiques en bouchant les pores de la GDL [4].

#### 1.7.2.1. Causes de l'engorgement

L'engorgement de la pile peut être dû à de mauvaises conditions opératoires. Ainsi, une température de fonctionnement trop faible favorise la condensation de l'eau. Une mauvaise évacuation de l'eau liquide peut aussi engorger les sites catalytiques et les zones de diffusion des gaz. D'autre part, l'arrivée de gaz trop humides à l'entrée de la pile accélère son engorgement. En effet, dès que les gaz sont saturés en eau, leur capacité d'absorption de la vapeur d'eau devient nulle [6].

### 1.7.3. Influence des paramètres de fonctionnement sur l'état d'hydratation d'une PEMFC

L'état hydrique d'une PEMFC peut être influencé par différents paramètres dont les principaux sont : les températures, les pressions et les débits.

La température de la cellule est un élément déterminant dans la teneur en eau de la membrane de par les phénomènes d'évaporation et de condensation.

Les essais conduits par Barbir et *al.* [24], montrent que pour des températures de pile  $T_{cell}$  indépendantes des températures d'humidification  $T_{hum}$  des gaz réactifs que : Pour  $T_{cell} > T_{hum}$  , on observe une évaporation de l'eau contenue dans le gaz entrant. La membrane va s'assécher malgré une bonne hydratation de la cathode (due à la production d'eau à cet endroit). Pour  $T_{cell} < T_{hum}$  , on observe alors un engorgement de la membrane car l'eau sous forme vapeur contenue dans les gaz va se condenser et provoquer l'engorgement de la PAC [4].

Une différence de pression entre l'anode et la cathode peut aider à réguler le flux d'eau dans la membrane. A courant élevé, le flux électro-osmotique est supérieur au flux diffusif, pour contrebalancer cette tendance qui risque de conduire à un engorgement de la cathode, on peut mettre en place en AWR (Anode Water Removal). Comme le décrivent Yousfi et *al.* [25], le AWR consiste à appliquer une pression plus élevée à la cathode qu'à l'anode. Le flux d'eau est dès lors plus important de la cathode vers l'anode; l'engorgement de la cathode est ainsi évité et les performances de la cellule sont améliorées. On peut imaginer appliquer une pression plus grande à l'anode dans le cas d'un flux diffusif supérieur à un flux électro-osmotique. Cependant, une trop grande différence de pression peut dégrader la membrane (par déchirement), surtout si elle est fine. Une différence de pression maximale est fixée à 500 mbar. Cette différence de pression peut augmenter le risque de crossover et donc de dégradations [4].

Les débits des réactifs peuvent agir sur l'hydratation de la membrane. En effet des petits débits peuvent permettre à l'eau contenue dans les gaz d'être absorbée par la membrane, et l'on aura une faible évacuation de cette eau : nous allons vers une meilleure hydratation, et dans un cas extrême vers un

engorgement. Des grands débits évacuent l'eau des canaux de distributions, évitant ainsi l'engorgement. Cependant lorsque les gaz sont humidifiés, les débits élevés ne permettent pas à cette eau d'être absorbée par la membrane : on assèche la membrane [4].

### 1.8. Contexte et objectifs de la thèse

La compréhension de la gestion de l'eau et de la chaleur au sein d'une PEMFC est essentielle pour assurer des bonnes performances et une prolongation de sa durée de vie. Une telle issue est la distribution non uniforme du courant dans la cellule qui a comme conséquence la surchauffe locale, le vieillissement accéléré, l'abaissement du rendement et de la puissance [26, 27].

Le fonctionnement sous des conditions d'inondation est l'un des facteurs les plus importants qui causent une distribution non uniforme de densité de courant dans une cellule à combustible PEM. Particulièrement, aux densités de courant élevées, une quantité excessive d'eau est produite; cette dernière se condense, obstruant les pores des électrodes et limitant par conséquent le transport des réactifs à la surface active du catalyseur. Ce phénomène connu sous le nom d'inondation (flooding) est un facteur important qui limite les performances des PEMFC [28]. Il est donc très important de comprendre l'effet d'inondations en eau sur la distribution de la densité du courant locale pour la conception et le fonctionnement d'une cellule à combustible PEM.

Dans la littérature, il existe plusieurs travaux de recherche sur la modélisation, la quantification, la gestion ainsi que la distribution de l'eau liquide dans les PEMFC [29-32]. Le phénomène d'inondation en eau liquide dans les PEMFC concentre une part importante de recherches et de développements [33-36]. Néanmoins, peu de recherches ont été consacrées à l'étude de l'effet de l'inondation de l'eau sur la variation de la densité de courant locale de la PEMFC.

Parmi les travaux qui s'intéressent à l'étude de l'effet de l'inondation en eau sur la distribution non uniforme du courant dans les cellules PEM, une étude intéressante a été récemment présentée par G. Karimi et *al.* [37]. Celle-ci a pour

but de déterminer les performances d'une cellule à combustible PEM sous des conditions d'inondation. Une approche bidimensionnelle a été proposée pour une cellule à combustible PEM basée sur les lois de conservation et des équations électrochimiques afin de renseigner sur les mécanismes de transport de l'eau et leur effet sur les performances de la cellule. Les résultats du modèle montrent que les coefficients stœchiométriques à l'admission, l'humidification, et la pression de fonctionnement sont des facteurs importants affectant les performances de la cellule. Les simulations numériques ont indiqué que la saturation en eau liquide dans la couche de diffusion des gaz de la cathode (GDL) pourrait être supérieure à 20%. La présence de l'eau liquide dans la GDL entraîne une diminution du transport d'oxygène et réduit la surface active du catalyseur, ce qui dégrade les performances de la cellule. Dans le même contexte, A. Jamekhorshid et *al.* [38] ont proposé un modèle bidimensionnel d'inondation partielle de la GDL afin, d'étudier la distribution de la densité de courant locale le long du canal d'écoulement sur une large plage de conditions de fonctionnement de la cellule. Les résultats du modèle montrent un lien direct entre l'augmentation de l'humidité à l'entrée de la cathode et la densité de courant moyenne. Il a été constaté que le système devient plus sensible aux inondations. L'augmentation de l'humidité relative à l'entrée de l'anode produit un effet similaire. Le fonctionnement de la cellule à des températures plus élevées conduirait à des densités de courant moyennes plus élevées et le risque d'inondation du système est réduit. En outre, pour des coefficients de stœchiométrie élevés à la cathode, la cellule est préservée de l'inondation, mais la densité de courant moyenne reste presque constante. Une stœchiométrie plus élevée à l'anode conduit à une densité de courant moyenne plus élevée et une plus grande sensibilité d'inondation de la cathode.

Néanmoins, les modèles présentés dans [37, 38] considèrent que le fonctionnement de la cellule s'effectue sous des conditions isothermes. En réalité, la variation de la température du mélange gazeux dans le canal d'écoulement de la cellule à combustible est l'un des facteurs importants qui doivent être pris en considération. D'autre part, on doit tenir compte de la perte de pression dans le canal d'écoulement de la pile à combustible PEM; particulièrement lorsque l'air est utilisé au lieu de l'oxygène pur à la cathode.

D'autre part, l'analyse des résultats suggère que l'étude paramétrique reste toujours insuffisante pour un choix adéquat des paramètres opératoires afin d'assurer un bon fonctionnement et des performances optimales. Pour cela, le recours à l'optimisation des paramètres des piles à combustible a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches. Parmi les plus significatifs, on peut citer les travaux de Rao et *al.* [39] qui ont présenté une optimisation des paramètres de fonctionnement basée sur la méthode de Taguchi et l'algorithme génétique pour maximiser la densité de courant d'une pile à combustible PEM sans tenir compte de l'inondation à l'interface de la membrane/cathode. Sun et *al.* [40] ont proposé une étude d'identification des paramètres d'optimisation d'une PEMFC. Le modèle est basé sur l'hybridation de l'algorithme d'évolution différentielle adaptative (HADE). L'algorithme HADE est appliqué pour identifier les paramètres non-linéaires du modèle de pile PEMFC. Grâce à la comparaison des résultats expérimentaux avec d'autres méthodes d'identifications, le modèle basé sur l'algorithme HADE permet d'obtenir de meilleures performances. Dans le même contexte, Al-Othman et *al.* [41] ont présenté une identification des paramètres d'optimisation des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM), utilisant la méthode d'optimisation basée sur le quantum (QBOM). La méthode proposée est appliquée à une pile à combustible Ballard Nexa de 1,2 kW. La méthode a été testée avec succès expérimentalement. Les résultats basés sur l'identification des paramètres, la simulation et les mesures expérimentales sont comparés. Haghighi et *al.* [42] ont analysé l'exergie d'une PEMFC à haute température. Dans ce travail, un algorithme génétique est développé utilisant le logiciel MATLAB pour calculer et optimiser le travail, l'exergie, l'efficacité exégétique et l'irréversibilité thermodynamique. Chen et *al.* [43] ont introduit un nouveau algorithme évolutif multi-objectifs basé sur la décomposition (MOEA/D) pour optimiser les paramètres de fonctionnement d'un système PEMFC dans le but de maximiser l'efficacité et la puissance du système.

Ces travaux montrent la nécessité de bien appréhender les effets de l'eau et de la chaleur sur le fonctionnement de la PEMFC ainsi que le choix adéquat des paramètres de fonctionnement de la PEMFC.

Toutefois, l'optimisation des paramètres de fonctionnement de la PEMFC sous des conditions d'inondation partielle de la cathode n'a pas été clairement

abordée dans la littérature. Le présent travail propose une analyse des performances d'une cellule unitaire de pile à combustible (PEMFC) en termes de densité de courant locale et moyenne. Le modèle utilisé est basé sur les lois de conservation et les équations électrochimiques d'une PEMFC fonctionnant en condition d'inondation partielle de la cathode.

Dans un premier temps, un modèle mathématique est établi en se basant sur des hypothèses simplificatrices adaptées au problème. Une procédure de résolution numérique est ensuite présentée afin de simuler le comportement de la cellule PEM.

Dans un second temps, l'effet des paramètres de fonctionnement tels que le niveau d'humidification à l'admission, les débits des réactifs et ceux de la vapeur d'eau, la pression, la température de fonctionnement de la cellule, l'humidification des gaz à l'anode par injection de vapeur d'eau à une température supérieure à celle de la cellule et l'humidification par injection d'eau pulvérisée à l'entrée de l'anode sont étudiés.

Par la suite une étude sur l'optimisation des paramètres de fonctionnement d'une cellule unitaire PEMFC est proposée. Dans cette partie, les paramètres de décision et les fonctions objectifs sont définis; deux méthodes d'optimisation adéquates sont de plus proposées.

Enfin, une solution analytique monodimensionnelle prédisant le début d'un écoulement diphasique est présentée en considérant les phénomènes de transport d'eau dans la couche poreuse cathodique. L'analyse est basée sur l'introduction d'une loi de pression capillaire et une fonction de perméabilité relative. Les profils de saturation en eau liquide ont été calculés pour deux types de GDL.

## CHAPITRE 2

### MODELISATION DU TRANSPORT DE L'EAU ET DE LA CHALEUR AU SEIN D'UNE PEMFC

#### 2.1. Introduction

La courbe courant-tension ( $I$ - $V$ ), est généralement utilisé pour exprimer les caractéristiques de la cellule de membrane échangeuse de protons (PEM) d'une pile à combustible. Le comportement d'une pile à combustible PEM est non linéaire et il est important d'incorporer cette non-linéarité dans le processus de conception, d'optimisation et de contrôle des PEMFC. Le fonctionnement sous des conditions d'inondation est l'un des facteurs les plus importants qui causent une distribution non uniforme de densité de courant dans une cellule à combustible PEM. Particulièrement, aux densités de courant élevées, une quantité excessive d'eau est produite; celle-ci se condense, obstruant les pores des électrodes et par conséquent limitant le transport des réactifs à la surface active du catalyseur. Ce phénomène connu sous le nom d'inondation est un facteur important qui limite les performances [27]. Il est très important de comprendre l'effet de l'inondation sur la distribution de la densité du courant locale pour la conception et le fonctionnement d'une cellule à combustible PEM.

Dans ce chapitre, nous présentons une modélisation d'une cellule unitaire PEMFC fonctionnant en condition d'inondation partielle de la cathode. Un modèle bidimensionnel de gestion de l'eau et de la chaleur basé sur des lois de conservation et des équations électrochimiques est utilisé pour déterminer la densité de courant locale et moyenne et ainsi prédire les performances de la PEMFC. Par ailleurs, l'effet des paramètres de fonctionnement tels que le niveau d'humidification à l'admission, les débits des réactifs et ceux de la vapeur d'eau, la pression, la température de fonctionnement de la cellule, l'humidification des gaz à

l'anode par injection de la vapeur d'eau à une température supérieure à celle de la cellule et l'humidification par l'injection de l'eau pulvérisée à l'entrée de l'anode sont étudiés.

## 2.2. Modélisation mathématique

### 2.2.1. Description du modèle

La figure 2.1 montre le schéma d'une cellule de pile à combustible PEM. Comme l'indique la figure, une cellule unitaire est l'assemblage d'une membrane et des électrodes (MEA). Cet assemblage est composé d'une membrane électrolyte au milieu de la cellule, deux couches de catalyseur et deux couches microporeuses de diffusion des gaz GDL. La couche du catalyseur à l'anode réalise la séparation des molécules d'hydrogène en des protons et des électrons. La membrane permet le transfert des ions (protons), exigeant la circulation des électrons à travers un circuit externe, ensuite il aura une recombinaison des protons et de l'oxygène à la cathode pour former de l'eau. Cette migration des électrons produit un travail utile.

Dans la pratique, de l'oxygène pur ou de l'air entre dans le canal de la cathode de la cellule à l'admission et est distribué dans les canaux d'écoulements. Ensuite l'oxygène se diffuse à travers la GDL vers l'interface cathode-membrane où il est réduit pour former de l'eau et de la chaleur. Ces derniers seront ensuite évacués du système. La production simultanée de l'eau est due à la réaction de réduction, l'humidification des réactifs ainsi que, les variations significatives de pression dans le côté cathode peut conduire à des situations où l'excès d'eau dans la cathode peut remplir partiellement les pores dans la GDL. Ceci provoque une diminution de la diffusion de l'oxygène dans la couche de diffusion. Ce phénomène, est connu sous le nom d'inondation et conduit à une dégradation des performances de la cellule.

Le fait d'alimenter les PEMFC en air et non en oxygène pur permet de diminuer la quantité d'eau liquide dans les canaux. En effet, l'azote de l'air ne participe pas à la réaction et son flux molaire reste donc constant le long des

canaux, contrairement à l'oxygène et l'hydrogène dont les quantités diminuent au fur et à mesure qu'ils sont consommés. Ainsi, la quantité de vapeur d'eau qui peut être transportée et donc évacuée est plus importante grâce à l'azote [37]. A. Jamekhorshid et *al.* [38] ont étudié l'effet de l'augmentation de l'humidité relative à l'entrée de la cathode d'une PEMFC alimenté en air. Ils ont constaté qu'avec une augmentation de l'humidité relative, une grande partie du volume du GDL est inondé avec de l'eau liquide, ceci implique une diminution de la surface du catalyseur accessible pour la réduction de l'O<sub>2</sub>. Ils ont montré aussi que si l'humidité relative à l'entrée de la cathode est inférieure ou égale à 60%, aucune inondation ne se produit dans la cellule.

Dans ce qui suit, nous présentons le modèle mathématique établi dans ce travail. C'est un modèle quasi-stationnaire, bidimensionnel avec une inondation partielle de la couche de diffusion GDL. Il tient compte du transfert de chaleur et de masse qui se produisant dans une PEMFC. La figure (2.1) montre les éléments d'une cellule unitaire de pile à combustible PEMFC ainsi que les régions modélisées.

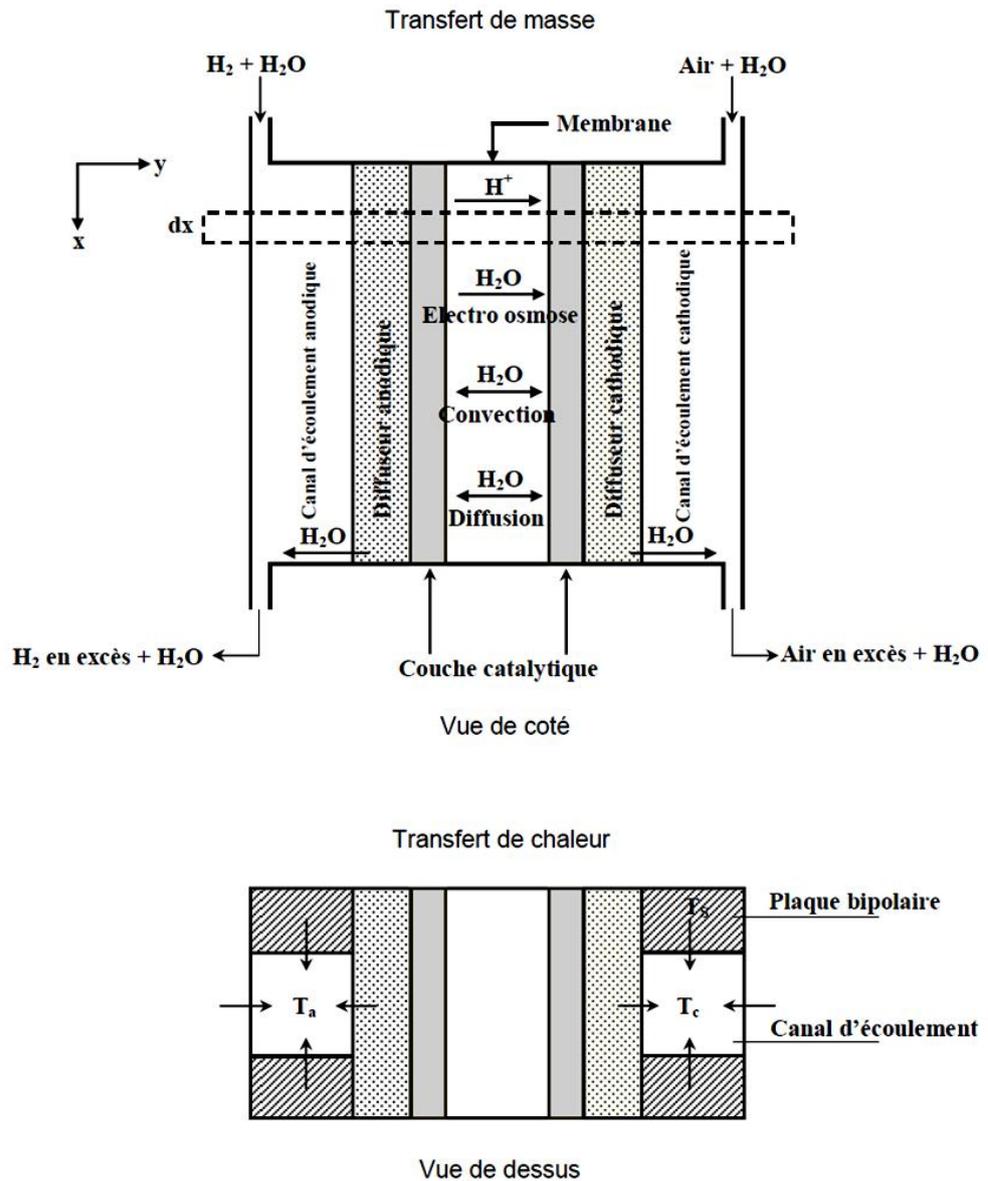


Figure 2.1 : Schéma des régions modélisées.

Le modèle présenté est basé sur les hypothèses suivantes :

- (a) La réduction d'oxygène se produit dans la couche catalytique ayant une épaisseur négligeable.
- (b) La température est supposée uniforme et constante dans les éléments (composants) de la cellule, en raison de leurs hautes conductivités thermiques.
- (c) Le régime d'écoulement est complètement établi.
- (d) Les pertes de charges sont prises en considération le long des canaux d'écoulement.

- (e) Le transfert de chaleur par conduction dans les gaz réactifs est négligeable.
- (f) On suppose que le mélange gazeux est un gaz parfait.
- (g) Le coefficient électro-osmotique et le coefficient de diffusion d'eau dans la membrane sont déterminés à partir de l'activité de l'eau dans le canal de l'anode. Cela est dû au fait que le côté de l'anode de la membrane est le plus probable d'être sec que celui du côté de la cathode, en raison que l'eau est transportée de l'anode vers la cathode à travers la membrane pour des hautes densités de courants.
- (h) On suppose qu'il n'y a aucune chute de tension le long des canaux d'écoulements en raison de la haute conductivité électrique des collecteurs du courant.
- (i) Pour simplifier l'analyse, les canaux d'écoulement de l'anode et la cathode sont considérés parallèles les unes par rapport aux autres.

### 2.2.2. Bilan massique

Sous des conditions quasi-stationnaires, les débits molaires de transport des réactifs à partir des canaux d'écoulement aux sites de réactions chimiques détermineront la densité de courant locale. Cependant, ce transport dépend des résistances de transfert de masse dans les champs d'écoulement qui dépendent eux-mêmes des conditions d'inondation et/ou d'assèchement des segments de la couche de diffusion GDL. A une position locale  $x$  le long du canal d'écoulement, les équations des débits molaires pour diverses espèces ainsi que pour la vapeur d'eau sont données comme suit [37, 38]:

$$\frac{dN_j(x)}{dx} = \xi_j \frac{w I(x)}{4F} \quad (2.1)$$

Avec :

Canal de l'anode:  $\xi_{H_2} = -2, \xi_{w,a} = -4\alpha$

Canal de la cathode:  $\xi_{O_2} = -1, \xi_{w,c} = 2 + 4\alpha, \xi_{N_2} = 0$

Le paramètre  $\alpha$  représente le flux net des molécules d'eau par proton. Il est donné par l'équation suivante [44] :

$$\alpha = n_d - \frac{F}{I(x)} D_w \frac{dC_w}{dy} - C_w \frac{k_p}{\mu} \frac{F}{I(x)} \frac{dP_w}{dy} \quad (2.2)$$

Afin de minimiser le degré de complexité de ce modèle, on suppose que le gradient de concentration de l'eau, ainsi que celui de la pression à travers la membrane peuvent être approximés par des variations linéaires. L'expression finale de  $\alpha$  devient.

$$\alpha = n_d - \frac{F}{I(x)} D_w \frac{C_{w,c} - C_{w,a}}{t_m} - \frac{(C_{w,c} + C_{w,a})}{2} \frac{k_p}{\mu} \frac{F}{I(x)} \frac{(P_{w,c} - P_{w,a})}{t_m} \quad (2.3)$$

Où  $n_d$ ,  $D_w$ ,  $k_p$ ,  $\mu$  et  $t_m$  sont respectivement, le coefficient électro-osmotique (nombre de molécules d'eau transportées par proton), coefficient de diffusion de l'eau, perméabilité de l'eau dans la membrane, viscosité de l'eau et l'épaisseur de la membrane. Le coefficient électro-osmotique dépend de la teneur en eau dans la membrane, cette dernière dépend à son tour de l'activité de l'eau de la phase gazeuse à l'interface de la membrane. Les équations empiriques données par [20] sont utilisés pour calculer  $n_d$  et  $D_w$  en fonction de l'activité de l'eau dans le canal de l'anode.

$$n_d = \begin{cases} 0.0049 + 2.02 a_a - 4.53 a_a^2 + 4.09 a_a^3 & (\text{pour } a_a \leq 1) \\ 1.59 + 0.159(a_a - 1) & (\text{pour } a_a > 1) \end{cases} \quad (2.4)$$

$$D_w = n_d D^0 \exp \left[ 2416 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_s} \right) \right] \quad (2.5)$$

La concentration de l'eau à l'interface anode-électrolyte et cathode-électrolyte peut être calculée par [45].

$$C_{w,k} = \begin{cases} \frac{\rho_{m,dry}}{M_{m,dry}} (0.043 + 17.08 a_k - 39.8 a_k^2 + 36.0 a_k^3) & a_k \leq 1, \quad k = a, c \\ \frac{\rho_{m,dry}}{M_{m,dry}} (14 + 1.4(a_k - 1)) & a_k > 1, \quad k = a, c \end{cases} \quad (2.6)$$

Où l'indice  $k$  représente soit l'anode ou la cathode. L'activité de l'eau à l'anode et la cathode est définie comme étant le rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau et la pression de saturation.

Anode :

$$a_a = \frac{P_{w,a}^v(x)}{P_{w,a}^{sat}(x)} = \left( \frac{N_{w,a}^v(x)}{N_{w,a}^v(x) + N_{H_2}(x)} \right) \frac{P_a(x)}{P_{w,a}^{sat}(x)} \quad (2.7)$$

Cathode :

$$a_c = \frac{P_{w,c}^v(x)}{P_{w,c}^{sat}(x)} = \left( \frac{N_{w,c}^v(x)}{N_{w,c}^v(x) + N_{O_2}(x) + N_{N_2}(x)} \right) \frac{P_c(x)}{P_{w,c}^{sat}(x)} \quad (2.8)$$

L'expression de la pression de saturation en fonction de la température est donnée par [20]

$$\log_{10}(P_{w,k}^{sat}(x)) = 2.95 \times 10^{-2} T_k(x) - 9.18 \times 10^{-5} T_k^2(x) + 1.44 \times 10^{-7} T_k^3(x) - 2.18 \quad (2.9)$$

La quantité de l'eau liquide dans la cellule et l'état d'inondation dépend de la différence entre la pression partielle de la vapeur d'eau et la pression de saturation. C'est-à-dire que si la pression partielle de la vapeur d'eau est supérieure à la pression de saturation, la condensation commence dans les pores de la couche de diffusion GDL. De même, si la pression partielle de la vapeur d'eau est inférieure à la pression de saturation, et s'il y a de l'eau liquide, l'eau liquide s'évapore et génère de la vapeur d'eau. En conséquence, la variation du débit de la vapeur d'eau le long des canaux dépend à la fois de la variation du débit de l'eau liquide et le flux de la vapeur d'eau qui entre ou qui sort de la membrane.

La variation du débit molaire de l'eau liquide dans chaque canal d'écoulement est influencée uniquement par l'évaporation et la condensation. Cela implique que le taux de condensation/évaporation est proportionnel à la différence entre la pression partielle de la vapeur d'eau et la pression de saturation à la température locale.

$$\frac{dN_{w,k}^l(x)}{dx} = \left( \frac{k_c h w}{R(T_k(x) + 273)} \right) \times (P_{w,k}^v(x) - P_{w,k}^{sat}(x)), \quad k = a, c \quad (2.10)$$

Où  $k_c$  est une constante du débit d'eau due à la condensation ou à l'évaporation de l'eau.  $h$  et  $w$  sont respectivement la hauteur et la largeur du canal.

La vapeur d'eau dans les canaux d'écoulement est affectée par un certain nombre de mécanismes: (a) La vapeur d'eau générée à la cathode par la réaction de l'oxygène avec les protons; (b) La vapeur d'eau diffusée à travers la membrane; (c) La vapeur d'eau entraînée à travers la membrane par la migration des protons (de l'anode à la cathode); (d) L'eau liquide peut se condenser et s'évaporer en fonction de la pression partielle de la vapeur d'eau et de la pression saturation. Ces mécanismes sont inclus dans l'équation (2.11) qui modélise la variation du débit molaire de la vapeur d'eau dans le canal d'écoulement de l'anode:

$$\frac{dN_{w,a}^v(x)}{dx} = - \left( \frac{dN_{w,a}^l(x)}{dx} \right) - \frac{w \alpha I(x)}{F} \quad (2.11)$$

Où le premier terme à droite représente la condensation ou l'évaporation de l'eau et le second est la migration nette de l'eau à travers la membrane. Cette migration nette est l'effet combiné de la diffusion due au gradient de concentration, la différence de pression le long de la membrane et des molécules d'eau entraînées à travers la membrane sous l'effet électro-osmotique.

Le débit molaire de la vapeur d'eau à la cathode est modélisé à l'aide de l'équation suivante, qui comprend la génération de l'eau par la réaction électrochimique:

$$\frac{dN_{w,c}^v(x)}{dx} = - \left( \frac{dN_{w,c}^l(x)}{dx} \right) + \frac{w I(x)}{2F} + \frac{w I(x) \alpha}{F} \quad (2.12)$$

### 2.2.3. Bilan énergétique

La température locale dans le canal d'écoulement de l'anode et de la cathode est affectée par la chaleur latente ainsi que, le transfert de chaleur entre la surface solide et les gaz en écoulement. L'équation du bilan énergétique du mélange gazeux à l'anode et à la cathode est donnée par [45] :

$$\sum_j (N_j(x) C_{p,j}) \frac{dT_k(x)}{dx} = (H_{w,k}^v - H_{w,k}^l) \frac{dN_{w,k}^l(x)}{dx} + U a (T_s - T_k(x)) \quad (2.13)$$

$U$  est le coefficient d'échange de chaleur global, ( $a$ ) est la surface d'échange par unité de longueur du canal [ $a = 2 (h+w)$ ]. Le premier terme du côté droit de l'équation (2.13) tient compte de la variation d'enthalpie due à la condensation ou l'évaporation de l'eau dans le canal. La quantité de chaleur d'évaporation ou de condensation ( $H_{w,k}^v(x) - H_{w,k}^l(x)$ ) est fonction de la température, et peut être calculée à partir de l'équation suivante [20] :

$$H_{w,k}^v(x) - H_{w,k}^l(x) = 45070 - 41.9 T_k(x) + 3.44 \times 10^{-3} T_k^2(x) + 2.54 \times 10^{-6} T_k^3(x) - 8.98 \times 10^{-10} T_k^4(x) \quad (2.14)$$

Les  $C_p$  des gaz sont calculés en fonction de la température par les équations suivantes [45] :

$$C_{p,w}^v = 33.46 + 6.88 \cdot 10^{-3} T_k + 7.60 \cdot 10^{-6} T_k^2 - 3.59 \cdot 10^{-9} T_k^3 \quad (2.15)$$

$$C_{p,H_2} = 28.84 + 7.65 \cdot 10^{-5} T_a + 3.29 \cdot 10^{-6} T_a^2 - 8.70 \cdot 10^{-10} T_a^3 \quad (2.16)$$

$$C_{p,O_2} = 29.10 + 1.16 \cdot 10^{-3} T_c - 6.08 \cdot 10^{-6} T_c^2 + 1.31 \cdot 10^{-9} T_c^3 \quad (2.17)$$

$$C_{p,N_2} = 29.00 + 2.02 \cdot 10^{-3} T_c + 5.72 \cdot 10^{-6} T_c^2 - 2.87 \cdot 10^{-9} T_c^3 \quad (2.18)$$

$$C_{p,w}^l = 75.38 \quad (J / mole^{\circ}C) \quad (2.19)$$

### 2.2.4. Perte de charges (pression) dans les canaux d'écoulement

Dans les PEMFC, le régime d'écoulement est laminaire à cause de la taille du canal d'écoulement ainsi que les faibles débits. La chute de pression en régime

laminaire dépend fortement du nombre de Reynolds. Les pertes à l'entrée et à la sortie sont négligeables, par rapport à la chute de pression globale si le canal est assez long. L'écoulement est supposé complètement développé. Une variation de la pression locale conduit à une variation de la pression partielle des réactifs, de la vapeur d'eau et de l'activité de l'eau, ce qui est lié au comportement de la membrane. L'expression de pertes de pression pourrait être définie par [46] :

$$\frac{dP_k(x)}{dx} = \rho_k(x) f_k(x) \left( \frac{1}{D_k} \right) \frac{V_k^2(x)}{2} \quad (2.20)$$

$P_k(x)$  est la pression totale locale des gaz dans le canal d'écoulement, le diamètre hydraulique  $D_k$  et le facteur de frottement  $f_k$  sont définis par :

$$D_k = \frac{4 h_k w_k}{2(h_k + w_k)} \quad (2.21)$$

$$f_k(x) = \frac{64}{Re_k(x)} \quad (2.22)$$

$$Re_k(x) = \frac{\rho_k(x) V_k(x) D_k}{\mu_k(x)} \quad (2.23)$$

Avec :

$Re_k(x)$  : nombre de Reynolds.

$V_k(x)$  : vitesse d'écoulement à une position  $x$ , elle est donnée par :

$$V_k(x) = \frac{Q_k(x)}{A_k} \quad (2.24)$$

$\rho_k$  et  $\mu_k$  sont respectivement la masse volumique et la viscosité dynamique du mélange gazeux. Pour le côté anode le mélange gazeux est composé de la vapeur d'eau et de l'hydrogène. Alors que pour le côté cathode le mélange gazeux est composé de la vapeur d'eau, de l'oxygène et de l'azote.

La masse volumique du mélange gazeux à l'anode et à la cathode est donnée par :

$$\text{A l'anode : } \rho_a(x) = \frac{Y_{w,v,a} M_{H_2O} + Y_{H_2} M_{H_2}}{P_a(x) \times R \times (T_a(x) + 273)} \quad (2.25)$$

$$\text{A la cathode : } \rho_c(x) = \frac{Y_{w,v,c} M_{H_2O} + Y_{O_2} M_{O_2} + Y_{N_2} M_{N_2}}{P_c(x) \times R \times (T_c(x) + 273)} \quad (2.26)$$

où  $Y_{w,v,a}$ ,  $Y_{H_2}$ ,  $Y_{w,v,c}$ ,  $Y_{O_2}$  et  $Y_{N_2}$  sont les fractions molaires et  $M_{H_2O}$ ,  $M_{H_2}$ ,  $M_{O_2}$  et  $M_{N_2}$  sont les masses molaires.

La viscosité du mélange gazeux peut être définie comme [47]:

$$\text{A l'anode : } \mu_a(x) = Y_{w,v,a} \mu_{H_2O}(x) + Y_{H_2} \mu_{H_2}(x) \quad (2.27)$$

$$\text{A la cathode : } \mu_c(x) = Y_{w,v,c} \mu_{H_2O}(x) + Y_{O_2} \mu_{O_2}(x) + Y_{N_2} \mu_{N_2}(x) \quad (2.28)$$

Avec :

$\mu_{H_2O}$ ,  $\mu_{H_2}$ ,  $\mu_{O_2}$  et  $\mu_{N_2}$  sont les viscosités de la vapeur d'eau, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Les viscosités gazeuses sont estimées à partir des corrélations suivantes [48, 49]:

$$\mu_i(x) = \begin{cases} 1.030 \times 10^{-7} & \text{pour } H_2 \\ 1.01470 \times 10^{-8} (T_c(x) + 273)^{0.862} & \text{pour } O_2 \\ 0.2369 \times 10^{-8} (T_c(x) + 273)^{0.756} & \text{pour } N_2 \\ 0.0185 \times 10^{-8} (T_k(x) + 273)^{1.0101} & \text{pour } H_2O \end{cases} \quad (2.29)$$

où  $\mu_i(x)$  est en kg s/cm, et  $T$  est °C.

Le débit volumique à une position (x) se détermine par :

A l'anode :

$$Q_a(x) = (N_{w,a}^v(x) + N_{H_2}(x)) R \frac{(T_a(x) + 273)}{P_a(x)} \quad (2.30)$$

A la cathode :

$$Q_c(x) = (N_{w,c}^v(x) + N_{O_2}(x) + N_{N_2}(x)) R \frac{(T_c(x) + 273)}{P_c(x)} \quad (2.31)$$

### 2.2.5. Electrochimie

Le potentiel d'une cellule peut être calculé à partir de la tension à circuit ouvert, la résistance de la membrane et la résistance due à la polarisation d'activation comme suit [44] :

$$E_{cell} = E_{oc} - \eta_{act}(x) - \eta_{ohm}(x) \quad (2.32)$$

$E_{oc}$  est donnée par [50]:

$$E_{oc} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3} (T_s - 298.15) + 4.31 \times 10^{-5} T_s \left[ \ln P_{H_2}(x) + \frac{1}{2} \ln P_{O_2}(x) \right] \quad (2.33)$$

Notons que la densité de courant échangée à la cathode est beaucoup plus faible que celle à l'anode; donc, la polarisation d'activation à l'anode est négligeable devant celle de la cathode.  $\eta_{act}(x)$  peut être calculée à partir de l'équation suivante [45] :

$$\eta_{act}(x) = \frac{R(273 + T_s)}{0.5 F} \ln \left( \frac{I(x)}{I^o P_{O_2}^{cat}(x)} \right) \quad (2.34)$$

$I^o$  est la densité de courant échangée à 1 atmosphère d'oxygène,  $P_{O_2}^{cat}(x)$  est la pression partielle de l'oxygène à l'interface catalyseur couche de diffusion des gaz.

On suppose un mélange de gaz parfait,  $P_{O_2}^{cat}(x)$  se calcul par :

$$P_{O_2}^{cat}(x) = C_{O_2}^{cat}(x) R (T_c(x) + 273) \quad (2.35)$$

La concentration d'O<sub>2</sub> à la surface du catalyseur,  $C_{O_2}^{cat}(x)$  est reliée à la concentration d'O<sub>2</sub> dans le canal d'écoulement,  $C_{O_2}^{canal}$  par [51].

$$C_{O_2}^{cat}(x) = C_{O_2}^{canal}(x) - \frac{I(x)}{4F} \left( \frac{1}{h_{O_2}} + \frac{t_{GDL}}{D_{O_2-g}^{eff}} \right) \quad (2.36)$$

Le coefficient de la diffusivité effective est calculé par [20] :

$$D_{O_2-g}^{eff} = D_{O_2-g} [(1-s)\phi]^{3/2} \quad (2.37)$$

Avec (s), paramètre de saturation en eau liquide. Il est défini comme étant la fraction du volume de l'espace vide total du GDL occupé par la phase liquide. Il peut être calculé comme suit [38]:

$$s = \frac{(P_{w,c}^v(x) - P_{w,c}^{sat}(x)) M_w}{R (T_c(x) + 273) \rho_w} \quad (2.38)$$

La loi des gaz parfait est utilisée pour calculer la concentration de l'oxygène dans le canal d'écoulement :

$$C_{O_2}^{canal}(x) = \frac{P_{O_2}(x)}{R (T_c(x) + 273)} \quad (2.39)$$

Le coefficient de transfert de masse de l'oxygéné  $h_{O_2}$ , peut être estimé en considérant que le transfert de masse pour un régime laminaire complètement développé traversent un conduit de section carré ayant trois faces adiabatiques et un flux de masse constant appliqué sur une surface [52].

$$Sh = \frac{h_{O_2} D_k}{D_{O_2-g}} = 2.7 \quad (2.40)$$

Le coefficient de diffusion de l'oxygène est calculé par [53].

$$D_{O_2-g} = \frac{1 - Y_{O_2}}{(Y_{N_2} / D_{O_2-N_2}) + (Y_{w,v,c} / D_{O_2-w,v})} \quad (2.41)$$

Avec :

$Y_{O_2}$ ,  $Y_{N_2}$  et  $Y_{w,v,c}$  : sont respectivement les fractions molaires de, l'oxygène, le nitrogène et la vapeur d'eau [54].

$$D_{O_2-w,v} = D_{O_2-w,v}^{std} \left( \frac{T_c(x) + 273}{273} \right)^{2/3} \left( \frac{1}{P_c(x)} \right) \quad (2.42)$$

$$D_{O_2-N_2} = D_{O_2-N_2}^{std} \left( \frac{T_c(x) + 273}{273} \right)^{2/3} \left( \frac{1}{P_c(x)} \right) \quad (2.43)$$

La polarisation ohmique est donnée par [45] :

$$\eta_{ohm}(x) = \frac{I(x) t_m}{\sigma_m(x)} \quad (2.44)$$

La conductivité ionique de la membrane  $\sigma_m(x)$ , est calculée en fonction de la teneur en eau dans la membrane à l'interface de l'anode par [45]:

$$\sigma_m(x) = \left( 0.00514 \frac{M_{m,dry}}{\rho_{m,dry}} C_{w,a}(x) - 0.00326 \right) \exp \left( 1268 \left[ \frac{1}{303} - \frac{1}{273 + T_s} \right] \right) \quad (2.45)$$

La densité de courant moyenne est calculée par :

$$I_{avg} = \frac{1}{L} \int_0^L I(x) dx \quad (2.46)$$

### 2.2.6. Procédure de résolution

La figure (2.2) montre l'organigramme de la procédure de résolution. Pour la résolution des équations régissant le transfert de chaleur et de masse dans la cellule à combustible PEM, deux options sont disponibles, à savoir, maintenir la densité moyenne du courant constante ou une tension constante. Dans ce travail on adopte la dernière option. Le modèle mathématique est résolu numériquement de la façon suivante :

- 1) La tension de la cellule est prédéfinie.
- 2) Les canaux d'écoulement pour l'anode et la cathode sont subdivisés en un nombre de segments égaux.
- 3) La densité moyenne du courant  $I_{avg}$  est spécifiée. On se basant sur  $I_{avg}$ , les débits molaires d'hydrogène, d'oxygène et de la vapeur d'eau sont calculés à l'entrée du canal d'écoulement.
- 4) Les calculs débiteront à partir du premier segment pour lequel la densité de courant locale  $I(x)$  est également supposée.
- 5) Les équations régissant le transport de masse et le transfert de chaleur à l'anode et la cathode sont résolues pour le premier segment.
- 6) La tension sera calculée. Si la tension calculée diffère de la valeur prédéfinie, la densité de courant locale doit être corrigée, sinon, on procède aux calculs pour le segment suivant.
- 7) Cette procédure est répétée jusqu'à ce que les calculs pour l'ensemble des segments du canal soient terminés.
- 8) Ensuite la densité moyenne du courant  $I_{avg}$  est calculée et comparée avec la valeur spécifiée. Si le critère de convergence n'est pas conforme, la valeur de la densité moyenne du courant  $I_{avg}$  spécifié initialement doit être corrigée.

Comme indiqué dans la section procédure de résolution, la solution numérique des équations du système présente plusieurs étapes.

A l'étape (3), l'évaluation des débits molaires d'hydrogène, d'oxygène et de la vapeur d'eau sont calculés à l'entrée du canal d'écoulement de l'anode et la cathode, en utilisant les équations suivantes :

A l'anode :

Débit molaire de l'hydrogène à l'entrée ( $N_{H_2}^0$ ).

$$N_{H_2}^0 = \frac{S_a \times w \times L \times I_{avg}}{2 F} \quad (2.47)$$

Débit molaire de la vapeur d'eau à l'entrée ( $N_{w,a}^{v,0}$ ).

$$N_{w,a}^{v,0} = \frac{RH_a^{in} \times N_{H_2}^0 \times P_{w,a}^{sat}}{P_a^{in} - RH_a^{in} \times P_{w,a}^{sat}} \quad (2.48)$$

Le débit molaire de l'eau liquide à l'entrée ( $N_{w,a}^{l,0}$ ), se détermine selon le cas de la conception d'humidification.

A la cathode :

Débit molaire de l'oxygène à l'entrée  $N_{O_2}^0$ .

$$N_{O_2}^0 = \frac{S_c \times w \times L \times I_{avg}}{4 F} \quad (2.49)$$

Débit molaire de nitrogène à l'entrée  $N_{N_2}^0$  (cas d'air à l'entrée).

$$N_{N_2}^0 = \frac{(0.79/0.21) \times S_c \times w \times L \times I_{avg}}{4 F} \quad (2.50)$$

Débit molaire de nitrogène à l'entrée  $N_{N_2}^0$  (cas d'O<sub>2</sub> pur à l'entrée).

$$N_{N_2}^0 = 0 \quad (2.51)$$

Débit molaire de la vapeur d'eau à l'entrée  $N_{w,c}^{v,0}$ .

$$N_{w,c}^{v,0} = \frac{RH_c^{in} \times (N_{O_2}^0 + N_{N_2}^0) \times P_{w,c}^{sat}}{P_c^{in} - RH_c^{in} \times P_{w,c}^{sat}} \quad (2.52)$$

Débit molaire de l'eau liquide à l'entrée ( $N_{w,c}^{l,0}$ ).

$$N_{w,c}^{l,0} = 0 \times (N_{O_2}^0 + N_{N_2}^0) \quad (2.53)$$

Dans l'étape (5) Plusieurs méthodes sont disponibles pour intégrer les équations régissant le transport de masse et le transfert de chaleur à l'anode et la cathode. L'intégrale simple d'Euler peut être utilisée (c.a.d., réécrire en différences finies et résoudre). Les débits molaires de l'hydrogène et de l'oxygène se calculent respectivement par les équations (2.54) et (2.55).

$$N_{H_2}(x_{i+1}) = N_{H_2}(x_i) - \Delta x \times \left( \frac{w \times I(x_i)}{2 F} \right) \quad (2.54)$$

$$N_{O_2}(x_{i+1}) = N_{O_2}(x_i) - \Delta x \times \left( \frac{w \times I(x_i)}{4 F} \right) \quad (2.55)$$

Les équations (2.10-2.13) deviennent respectivement alors :

Débit molaire de l'eau liquide :

$$N_{w,k}^l(x_{i+1}) = N_{w,k}^l(x_i) + \Delta x \times \left( \frac{k_c h w}{R(T_k(x_i) + 273)} \right) \times (P_{w,k}^v(x_i) - P_{w,k}^{sat}(x_i)), \quad k = a, c \quad (2.56)$$

Débit molaire de la vapeur d'eau côté anode :

$$N_{w,a}^v(x_{i+1}) = N_{w,a}^v(x_i) - \Delta x \times \left[ \left( \frac{k_c h w}{R(T_a(x_i) + 273)} \right) \times (P_{w,a}^v(x_i) - P_{w,a}^{sat}(x_i)) - \frac{w \alpha I(x_i)}{F} \right] \quad (2.57)$$

Débit molaire de la vapeur d'eau côté cathode :

$$N_{w,c}^v(x_{i+1}) = N_{w,c}^v(x_i) - \Delta x \times \left[ \left( \frac{k_c h w}{R(T_c(x_i) + 273)} \right) \times (P_{w,c}^v(x_i) - P_{w,c}^{sat}(x_i)) + \frac{w I(x_i)}{2 F} + \frac{w I(x_i) \alpha}{F} \right] \quad (2.58)$$

Température du mélange gazeux :

$$T_k(x_{i+1}) = T_k(x_i) + \frac{\Delta x}{\sum_j (N_j(x) C_{p,j})} \left[ \begin{aligned} & (H_{w,k}^v(x_i) - H_{w,k}^l(x_i)) \times \left( \frac{k_c h w}{R(T_k(x_i) + 273)} \right) \times \\ & (P_{w,k}^v(x_i) - P_{w,k}^{sat}(x_i)) + U a (T_s - T_k(x_i)) \end{aligned} \right] \quad (2.59)$$

$\Delta x$  : représente le pas de calcul.

A l'étape (6), si la tension calculée diffère de la valeur prédéfinie, la densité de courant locale doit être corrigée. Pour déterminer la densité de courant locale  $I(x_i)$ , on utilise la méthode de Newton-Raphson.

$$I(x)^{k+1} = I(x)^k - \frac{F(I(x)^k)}{F'(I(x)^k)} \quad (2.60)$$

$k$  : itération

Avec :

$$F(I(x)^k) = E_{calc}^k - E_{cell} \quad (2.61)$$

$$F'(I(x)^k) = \frac{F((1 + \delta) \times I(x)^k) - F(I(x)^k)}{\delta \times I(x)^k} \quad (2.62)$$

$E_{call}^k$  et  $E_{cell}$  sont respectivement la tension de la cellule calculer et prédéfinie.  $\delta$ , est un coefficient de perturbation égale à 0,001. Pour le calcul de  $F(I(x)^k)$  et  $F((1 + \delta) \times I(x)^k)$  on utilise l'équation (2.32).

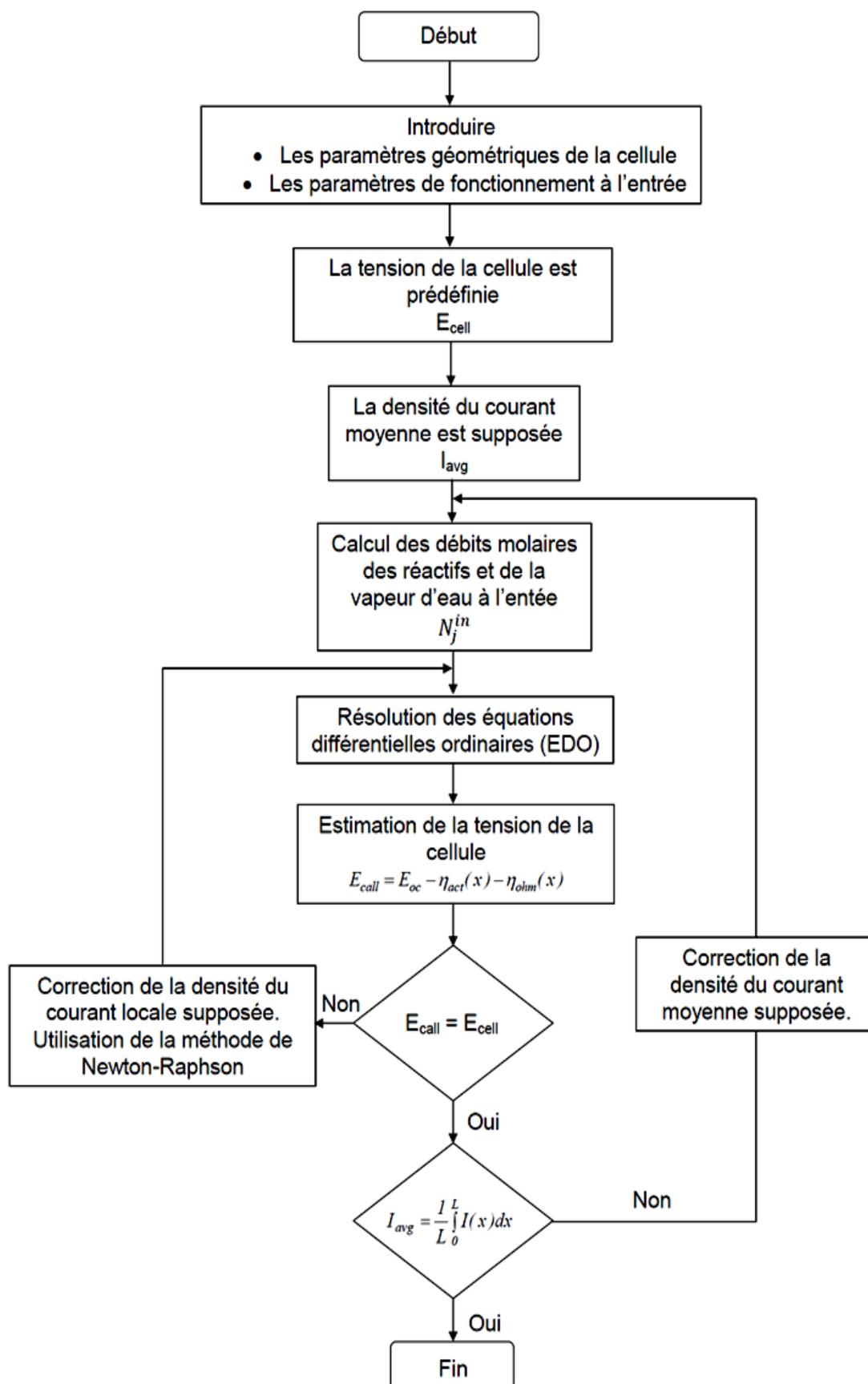


Figure 2.2 : Organigramme de la procédure de résolution.

### 2.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le modèle mathématique qui sera utilisé pour simuler le comportement d'une cellule de pile à combustible PEM. Il s'agit d'un modèle bidimensionnelle de gestion de l'eau et de la chaleur basé sur les lois de conservation et des équations électrochimiques.

Un programme de calcul a été élaboré afin de déterminer les performances théoriques de la cellule PEM en termes de densité de courant locale et moyenne. Il permet aussi, la prédiction de l'état d'inondation de la couche de diffusion des gaz (GDL) de la cathode.

## CHAPITRE 3

### INFLUENCE DES PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT SUR LE COMPORTEMENT DE LA PEMFC

#### 3.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de simulation issus du modèle mathématique établie dans le chapitre précédent et le programme de calcul élaboré. En premier lieu un cas de base est analysé ensuite une étude paramétrique basé sur l'examinassions des performances d'une cellule unitaire en termes de densité de courant locale et moyenne sera présenté. L'étude paramétrique du cas de base tient compte de l'effet des paramètres suivants :

- Le niveau d'humidification à l'admission ;
- La variation des débits à l'entrée de la cellule ;
- La variation des pressions à l'entrée de l'anode et la cathode ;
- La variation de la température de fonctionnement de la cellule.

Les résultats de deux conceptions d'humidification de pile à combustible PEM sont également présentés et comparées au cas de base. L'une concerne l'humidification des gaz à l'anode par injection de la vapeur d'eau à une température supérieure à celle de la cellule et l'autre celle du cas d'humidification par l'injection de l'eau pulvérisée à l'entrée de l'anode. De plus nous présentons l'effet d'alimentation de la cellule en oxygène pur.

Les valeurs des paramètres utilisées dans le modèle mathématique sont de Nafion<sup>R</sup>, 1100 poids équivalent de membrane. Les autres paramètres et propriétés sont classés en tant que paramètres de conception et de fonctionnement. Les paramètres de conception concernent la taille de la cellule PEM, les dimensions

du canal d'écoulement et la configuration. Les paramètres de fonctionnement comprennent la tension de la cellule, la température de la cellule, la température du mélange gazeux à l'entrée de l'anode et la cathode, les pressions d'entrées, les coefficients stœchiométriques à l'anode et à la cathode, les compositions des réactifs et les humidités relatives à l'entrée. Le tableau 3.1 présente un résumé des paramètres de fonctionnement et de conception utilisés dans le cas de base.

Tableau 3.1 : Paramètres et propriétés utilisés dans le modèle (cas de base).

| Composant | Paramètre           | Valeur                                    | Source   |
|-----------|---------------------|---|----------|
| Cellule   | $E_{cell}$          | 0.6 (V)                                   | [37]     |
|           | $U$                 | 0.0025(J/s cm <sup>2</sup> ° C)           | [45]     |
|           | $k_c$               | 1.0 (1/s)                                 | [45]     |
|           | $I^0$               | 0.01 (A/cm <sup>2</sup> )                 | [45]     |
|           | $T_s$               | 70 (°C)                                   | [37]     |
|           | $T_a^{in}$          | 70 (°C)                                   | [37]     |
|           | $T_c^{in}$          | 70 (°C)                                   | [37]     |
|           | $P_a^{in}$          | 1.5 (atm.)                                | [37]     |
|           | $P_c^{in}$          | 1.5 (atm.)                                | [37]     |
|           | $RH_a^{in}$         | 100%                                      | [37]     |
|           | $RH_c^{in}$         | 100%                                      | [37]     |
|           | $S_a$               | 1.2                                       | [37]     |
|           | $S_c$               | 1.8                                       | [37]     |
|           | Canal d'écoulement  | $w$                                       | 0.1 (cm) |
| $h$       |                     | 0.1 (cm)                                  | [37]     |
| $L$       |                     | 20 (cm)                                   | [37]     |
| GDL       | $t_{GDL}$           | 300×10 <sup>-4</sup> (cm)                 | [37]     |
|           | $D_{O_2-w,v}^{std}$ | 0.36×10 <sup>-4</sup> (m <sup>2</sup> /s) | [37]     |
|           | $D_{O_2-N_2}^{std}$ | 0.18×10 <sup>-4</sup> (m <sup>2</sup> /s) | [37]     |
|           | $\phi$              | 60%                                       | [37]     |
| Membrane  | $\rho_{m,dry}$      | 2.0 (g/cm <sup>3</sup> )                  | [37,45]  |
|           | $M_{m,dry}$         | 1100 (g/mol.)                             | [37,45]  |
|           | $t_m$               | 50.8×10 <sup>-4</sup> (cm)                | [37]     |
|           | $D^0$               | 5.5×10 <sup>-7</sup> (cm <sup>2</sup> /s) | [37,45]  |
|           | $K_p$               | 1.58×10 <sup>-14</sup> (cm <sup>2</sup> ) | [45]     |

### 3.2. Confrontation des résultats du modèle

Avant d'aller plus loin dans notre analyse, il est important de tester les résultats de simulation de notre modèle. La figure (3.1) montre une comparaison des résultats de simulation pour le profil de densité de courant du présent modèle avec des résultats de simulation de Jamekhorshid et al. [38] obtenus pour des conditions de fonctionnement similaires; c'est-à-dire: température d'entrée

d'hydrogène et d'air: 80°C; température de la cellule: 80°C; le coefficient stœchiométrique à l'anode:  $S_a = 1,2$ ; le coefficient stœchiométrique à la cathode:  $S_c = 1,75$ ; l'humidité relative à l'entrée de l'anode: 100%; l'humidité relative à l'entrée de la cathode: 85%. La tension de la cellule est de 0.5V. On note également que les paramètres de conception concernent la taille de la PEMFC, les dimensions du canal d'écoulement et la configuration sont ceux utilisés dans [38]. On peut voir que la prédiction du présent modèle est en accord raisonnable avec les résultats de Jamekhorshid et *al.* [38]. La légère différence peut être attribuée au fait que le modèle présenté par Jamekhorshid et *al.* [38] suppose des conditions de fonctionnement isothermes.

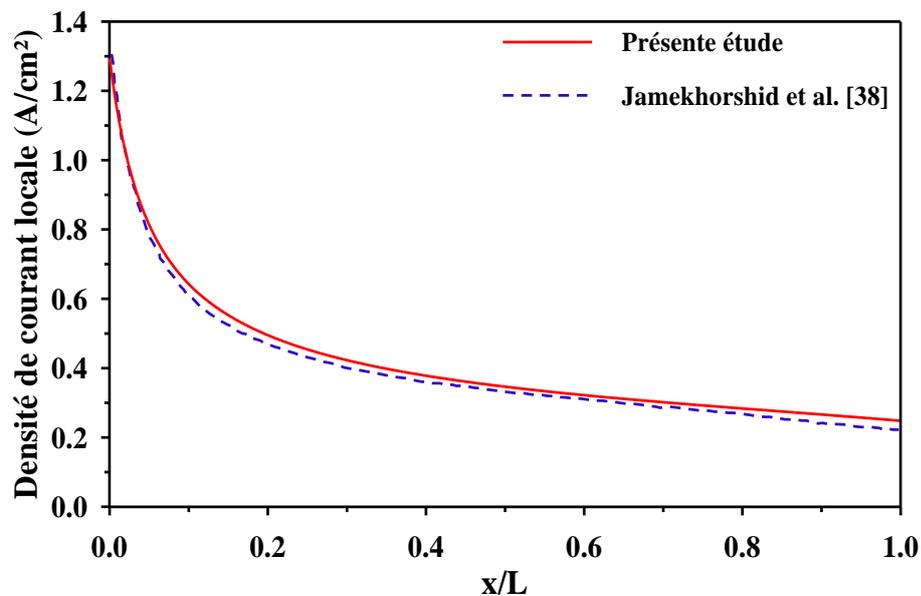


Figure 3.1 : Comparaison entre le présent modèle et les résultats de simulation de Jamekhorshid et *al.* [38] ( $RH_c^{in} = 85\%$ ,  $RH_a^{in} = 100\%$ ,  $S_c = 1.75$ ,  $S_a = 1.2$ ,  $P_c^{out} = 1$  atm,  $T = 80^\circ\text{C}$ ).

Comme deuxième teste de nos résultats de simulation, nous présentons dans la figure (3.2) l'évolution de la densité du courant moyenne en fonction de l'humidité relative à l'entrée de la cathode. Nous pouvons voir la même évolution qualitative entre les valeurs de la densité du courant moyenne données par notre présente étude et ceux de la référence [38]. Les deux courbes sont écartés l'une par rapport à l'autre par une différence de densité de courant presque constante. Le léger écart peut être dû au fait que le modèle proposé par Jamekhorshid et *al.* [38] ne tient pas compte de la chaleur latente due à la condensation ou

l'évaporation de l'eau dans le canal, ainsi que, le transfert de chaleur entre la surface solide de la cellule et le mélange gazeux en écoulement.

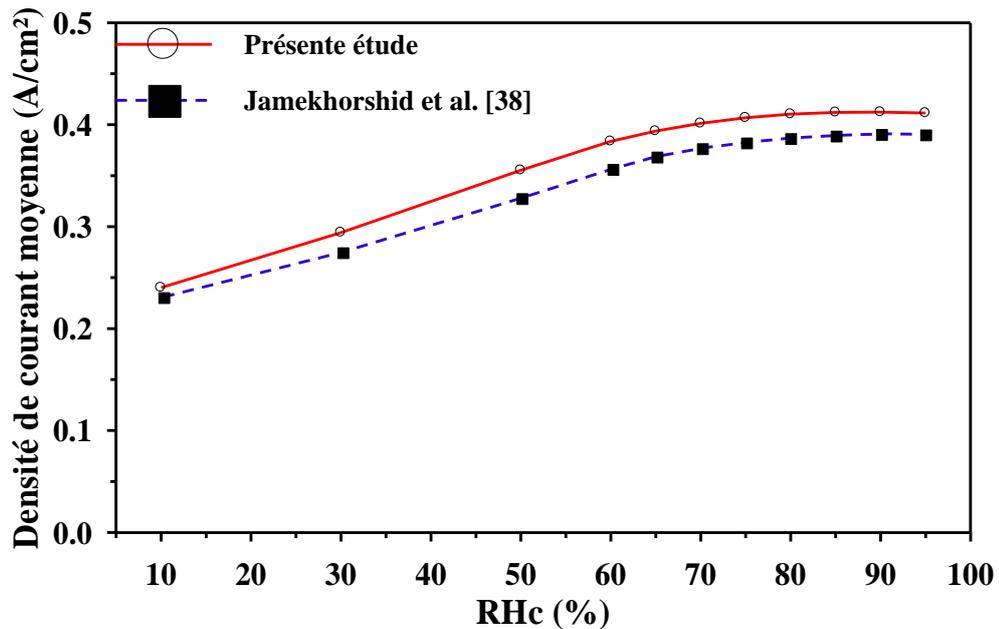


Figure 3.2 : Effet de l'humidité relative à l'entrée de la cathode sur la densité de courant moyenne de la cellule,  $RH_a^{in} = 100\%$ ,  $S_c = 1.75$ ,  $S_a = 1.2$ ,  $P_c^{out} = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ .

### 3.3. Cas de base

Le cas de base qui correspond à une PEMFC qui fonctionne avec de l'hydrogène et de l'air à 1.5 atm, une température de la cellule de  $70^\circ\text{C}$  et une tension de 0.6V. Le mélange gazeux à l'entrée de l'anode et la cathode est saturé en vapeur d'eau. La température du mélange gazeux à l'entrée est choisie d'être la même que la température de la cellule PEMFC. Autres paramètres sont donnés dans le tableau 3.1. Les résultats pour le cas de base sont montrés dans les figures (3.3.a-3.3.h).

La figure (3.3.a) montre la variation de l'activité de l'eau le long du canal d'écoulement pour le côté anode et cathode. On constate que l'activité de l'eau diminue au dessous de 1 (hydrogène entièrement saturé) pour le côté d'anode. Ceci est dû principalement au transport de l'eau de l'anode vers la cathode à travers la membrane sous l'effet électro-osmotique, alors que l'augmentation de l'activité de l'eau pour le côté de cathode est due à l'accumulation de l'eau ainsi qu'à la réaction de réduction de l'oxygène.

La figure (3.3.b) montre la contribution de chaque mécanisme de transport de l'eau, y compris le flux net des molécules d'eau transportées par proton ( $\alpha$ ), le coefficient électro-osmotique ( $n_d$ ), le flux par diffusion dû au gradient de concentration de la vapeur d'eau et le flux convectif qui est dû au gradient de pression de la vapeur d'eau. La contribution du flux convectif est très proche de zéro comme le montre la figure. Près de l'admission de la cellule, le coefficient électro-osmotique ( $n_d$ ) et le coefficient du flux net de molécules d'eau transportées par proton ( $\alpha$ ) sont très élevés. Ceci est dû au fait que la membrane est bien hydratée. Le transport de l'eau par diffusion est du côté cathode vers le côté anode. Il est à noter que le transport de l'eau à travers la membrane sous l'effet de la diffusion dépend purement du gradient de concentration en eau à travers la membrane.

La figure (3.3.c) montre la pression partielle de la vapeur d'eau, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote le long des canaux d'écoulement. La pression partielle de la vapeur d'eau dans l'anode ( $P_{w,v,a}$ ) diminue le long du canal. Ceci est dû au transport de l'eau du côté anode vers le côté cathode à travers la membrane. La diminution rapide de  $P_{w,v,a}$  au sein de la première moitié du canal d'écoulement est due au fait que la membrane est bien hydratée près de l'admission, ce qui entraîne un coefficient électro-osmotique ( $n_d$ ) et un flux net d'eau transportée par proton ( $\alpha$ ) plus élevés. L'augmentation de la pression partielle de la vapeur d'eau le long du canal de la cathode ( $P_{w,v,c}$ ) est due à l'eau transportée à partir du côté anode et à l'eau produite à partir de la réaction chimique. La raison principale de l'augmentation de la pression partielle de l'hydrogène ( $P_{H_2}$ ) peut être expliquée par une diminution de la pression partielle de la vapeur d'eau à l'anode. La pression partielle de l'oxygène ( $P_{O_2}$ ) diminue le long du canal en raison de la consommation de l'oxygène et l'augmentation de ( $P_{w,v,c}$ ).  $P_{O_2}$  diminue rapidement près de l'admission en raison du taux plus élevé d'épuisement de l'oxygène dû à la densité de courant locale plus élevée dans cette région (voir figure 3.3.h). On note également une légère diminution de la pression de l'azote ( $P_{N_2}$ ) le long du canal cathodique.

La figure (3.3.d) illustre la variation du débit molaire de la vapeur d'eau, de l'hydrogène et de l'oxygène le long des canaux d'écoulement. On constate une diminution des débits molaires de l'hydrogène et de l'oxygène le long des canaux d'écoulement. Ceci est expliqué par la consommation des ces derniers. La raison

principale de la diminution du débit molaire de la vapeur d'eau à l'anode est due au transport de l'eau du côté anode vers la cathode sous l'effet électro-osmotique. Alors que l'augmentation du débit molaire de la vapeur d'eau à la cathode est causée par le transfert d'eau de l'anode vers la cathode et à l'eau produite par la réaction de l'oxygène et l'hydrogène.

Les pertes de tension ohmique et par activation sont des fonctions complexes de la concentration locale en  $O_2$ , de la densité du courant et de la conductivité de la membrane. La figure (3.3.e) montre que les pertes par activation sont plus significatives que les pertes de tension dues à la résistance ionique de la membrane (pertes ohmiques). On note que la conductivité de la membrane est fortement dépendante de la concentration de l'eau à l'anode. On note également que près de la sortie, l'augmentation de l'activité de l'eau sur le côté anode augmente ce qui entraîne une augmentation de la conductivité de la membrane, cela provoque une diminution des pertes ohmiques. La variation des pertes par activation le long du canal d'écoulement dépend de l'effet combiné de la densité de courant et la concentration de l'oxygène.

La figure (3.3.f) montre la condensation d'eau survenant dans la cathode lorsque la pression partielle de la vapeur d'eau dans la cathode est plus importante que la pression de saturation. La quantité d'eau liquide augmente, car il y a de l'eau qui est générée à partir de la réaction d'oxygène et celui transportée de l'anode. On note également l'augmentation de la température du mélange gazeux au côté cathode. Ceci est dû à la chaleur latente de condensation de l'eau. La température du mélange gazeux à l'anode est maintenue constante, car les gaz entrent à la même température que celle de la cellule, et aucun changement de phase ne s'est produit.

L'eau liquide se forme lorsque la pression partielle de la vapeur d'eau dans la cathode domine la pression de saturation. La figure (3.3.g) illustre l'évolution de la saturation en eau liquide le long du canal d'écoulement. La saturation en eau liquide est nulle à l'entrée, elle augmente jusqu'à un maximum environ de 38 % à la sortie du canal.

La figure (3.3.h) indique la variation de la densité de courant locale le long du canal d'écoulement. On constate que la densité du courant locale commence à partir d'une valeur maximale à l'entrée de la cellule où les quantités des réactifs sont extrêmes grâce aux pressions locales élevées. La densité de courant chute

ensuite le long des canaux d'écoulement lorsque les réactifs se consomment et la pression locale est diminuée. Pendant la réduction d' $O_2$  le long des canaux d'écoulement de la cathode, la teneur en eau augmente ce qui entraîne des augmentations d'inondation dans la cathode (voir figure (3.3.g)). L'inondation de la cathode commence à l'interface membrane-catalyseur et se développe à l'intérieur du GDL vers les canaux d'écoulement. Sous des conditions d'inondation de la cathode, la diffusion d' $O_2$  dans la GDL chute. Ceci provoque une faible densité de courant.

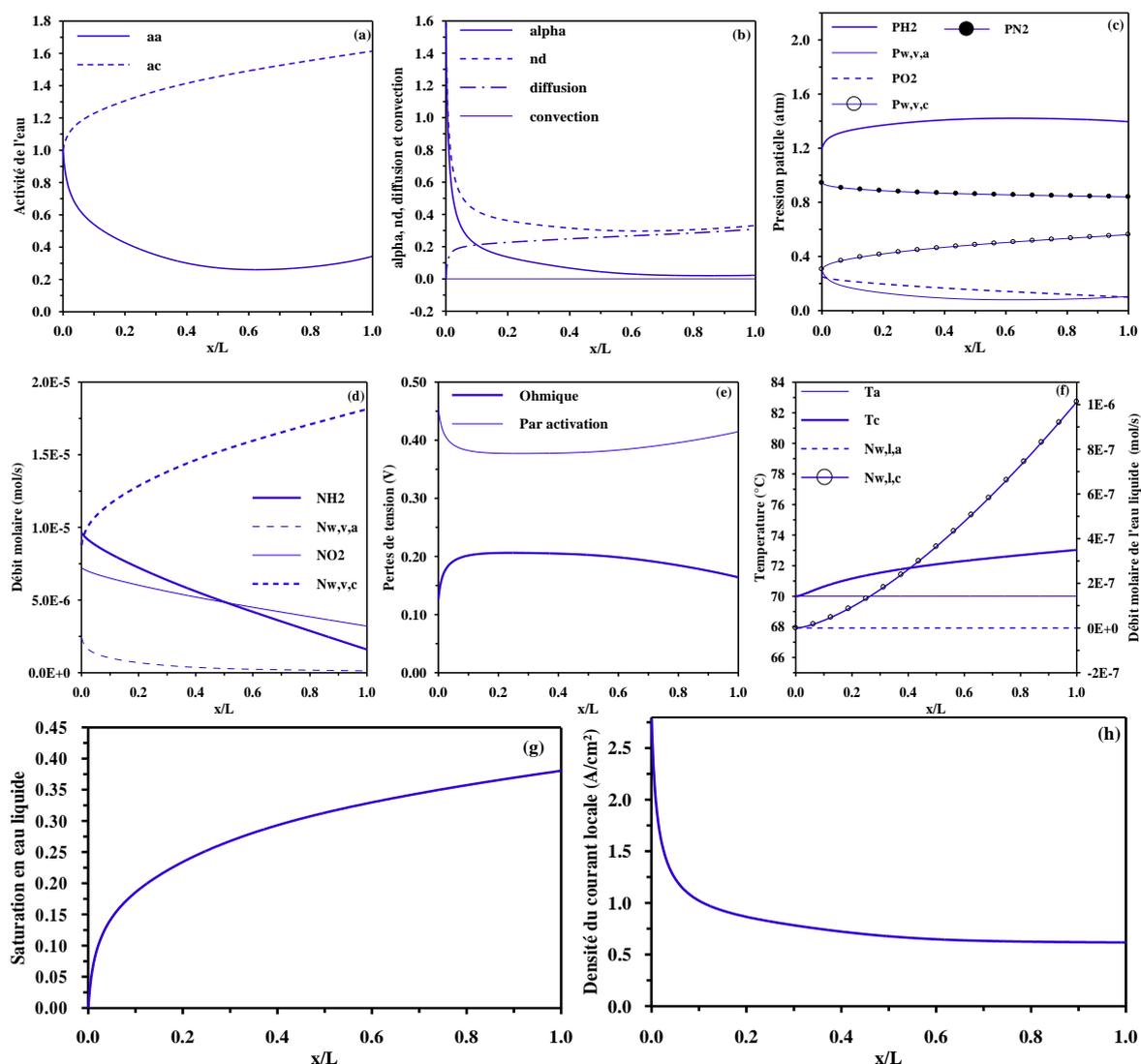


Figure 3.3 : Variation le long du canal d'écoulement : (a) activité de l'eau ; (b) mécanismes de transport de l'eau ; (c) pression partielle de la vapeur d'eau, de l'hydrogène et de l'oxygène ; (d) débit molaire de la vapeur d'eau, de l'hydrogène et de l'oxygène ; (e) pertes de tension ohmique et par activation ; (f) débit molaire de l'eau liquide et température du mélange gazeux ; (g) saturation en eau liquide ; (h) densité de courant locale.

### 3.4. Etude paramétrique du cas de base

Pendant le fonctionnement de la cellule à combustible de type PEM, il est nécessaire d'avoir un équilibre proportionné de l'eau pour s'assurer que la membrane est suffisamment hydratée pour quelle soit conductrice aux protons et afin d'éviter une déshydratation de l'anode et l'inondation à la cathode. Les paramètres de fonctionnement tels que le niveau d'humidification à l'admission, les débits à l'entrée de la cellule, la pression et la température de fonctionnement de la cellule ont des effets importants sur les caractéristiques de transport de l'eau et les performances de la cellule à combustible de type PEM. Les réactifs sont généralement humidifiés à l'anode pour maintenir la membrane hydratée afin de réduire au minimum les pertes ohmiques. Cependant, l'effet combiné de l'humidification à l'entrée et la génération de l'eau à la cathode peuvent mener à une condensation et à une inondation partielle de l'électrode sur le côté cathode. Ceci entraîne une baisse de performances de la cellule, particulièrement aux densités de courant élevées et/ou aux faibles débits de gaz. Dans ce qui suit, les effets de ces paramètres de fonctionnement sur les caractéristiques de transport et les performances de la cellule sont étudiés.

#### 3.4.1. Effet de l'humidité relative à l'entrée

Les figures (3.4.a-3.4.f) montrent respectivement, la variation de, la conductivité de la membrane, le flux net de l'eau transportée par proton, la surtension ohmique, la surtension d'activation, la saturation en eau liquide et la densité de courant locale le long du canal d'écoulement pour différentes valeurs d'humidité relative à l'entrée du canal de l'anode. L'air à l'entrée de la cathode est maintenu à l'état saturé ( $RH_c^{in}=100\%$ ).

On constate il y a certaines caractéristiques communes pour ces figures. Près de l'entrée de la cellule à combustible, l'humidité relative à l'entrée du canal de l'anode a une influence importante. On s'éloignant de l'entrée, cet effet diminué. La principale raison est due au fait de la diminution de la teneur en eau au côté anode le long du canal causée par le transport de l'eau se fait du côté anode vers le côté cathode. Ceci provoque une augmentation de la teneur en eau

au côté cathode, les effets de cette augmentation sont significatives sur le comportement de la membrane.

La variation de la conductivité ionique de la membrane est montrée sur la figure (3.4.a) pour différentes humidités relatives à l'entrée de l'anode. On constate que, plus la membrane est hydratée plus la conductivité est meilleure, en particulier près de l'entrée. Une même tendance est observée sur la figure (3.4.b) pour le profil du flux net de l'eau par flux de proton. Par contre un effet inverse est observé sur la figure (3.4.c) donnant la variation des pertes de tension ohmique. Ceci est expliqué par le fait que la résistance ionique de la membrane diminue lorsqu'on augmente le degré d'hydratation de la membrane. Sur la figure (3.4.d), on peut constater qu'une augmentation de l'humidité relative à l'entrée de l'anode engendre une augmentation des pertes de tensions par activation sous l'effet de l'augmentation de la densité du courant observée à la figure (3.4.f). La saturation en eau liquide le long du canal de la cathode est montrée par la figure (3.4.e). On remarque qu'une plus grande quantité d'eau condensée dans la GDL de la cathode est obtenue lorsque l'humidité à l'entrée de l'anode augmente. Pour des conditions quasi-stationnaires, l'eau liquide pénètre dans le canal d'écoulement de la cathode et pourrait décrocher l'écoulement biphasé. Comme le montre, la figure (3.4. f), la densité de courant locale diminuée le long du sens d'écoulement. Les résultats numériques indiquent que plus l'humidité à l'anode est importante, plus la densité de courant est élevée pour  $x/L \leq 0.6$ . Au-delà de cette distance, une plus grande partie du volume de GDL est inondée avec de l'eau liquide. La densité de courant est faible car la surface active du catalyseur accessible pour la réduction de l'oxygène  $O_2$  se trouve réduite.

L'examinations des performances de la cellule en terme de densité de courant moyenne pour différentes humidités relatives à l'entrée de l'anode est montée dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Densité de courant moyenne en fonction de l'humidité relative à l'entrée de l'anode.

| Paramètres         | Valeurs |        |        |        |
|--------------------|---------|--------|--------|--------|
| $R_a(\%)$          | 50      | 60     | 80     | 100    |
| $I_{avg} (A/cm^2)$ | 0.6973  | 0.7199 | 0.7543 | 0.7734 |

Les figures (3.5.a-3.5.f) montrent l'effet de l'humidité relative à l'entrée du canal de la cathode sur la variation de divers paramètres de la cellule PEM. Il est à noter que l'hydrogène à l'entrée de l'anode est humidifié ( $RH_a^{in}=100\%$ ).

La figure (3.5.a) illustre l'effet de l'humidité relative à l'entrée de la cathode sur la conductivité de la membrane. On constate un léger effet sur la conductivité de la membrane près de l'entrée. Cet effet diminue le long du canal, car la pression de la vapeur augmente le long du canal de cathode, et la condensation se produit lorsque la pression de la vapeur est supérieure à la pression de saturation. Des constatations similaires sont notées pour le flux d'eau net par proton, comme le montre la figure (3.5.b). A partir de la figure (3.5.c), on peut voir que les pertes de tension par activation augmentent avec l'augmentation de l'humidité relative à l'entrée de la cathode. En effet, une teneur en eau plus élevée à la cathode conduit à une pression partielle inférieure d'oxygène. La Figure (3.5.d) montre l'effet de l'humidité relative à l'entrée de la cathode sur les pertes ohmiques. Une quantité accrue en teneur d'eau à l'entrée conduit à une perte ohmique plus faible. Les variations de, la saturation en eau liquide et de la densité de courant moyenne pour différentes valeurs d'humidité relative à l'entrée du canal de la cathode sont montrées aux figures (3.5.e) et (3.5.f). Les résultats de simulation montrent, qu'il existe une humidité d'entrée optimale pour laquelle une puissance maximale de la cellule est obtenue. Le risque d'inondation est plus important lorsque l'humidité relative augmente à l'entrée de la cathode.

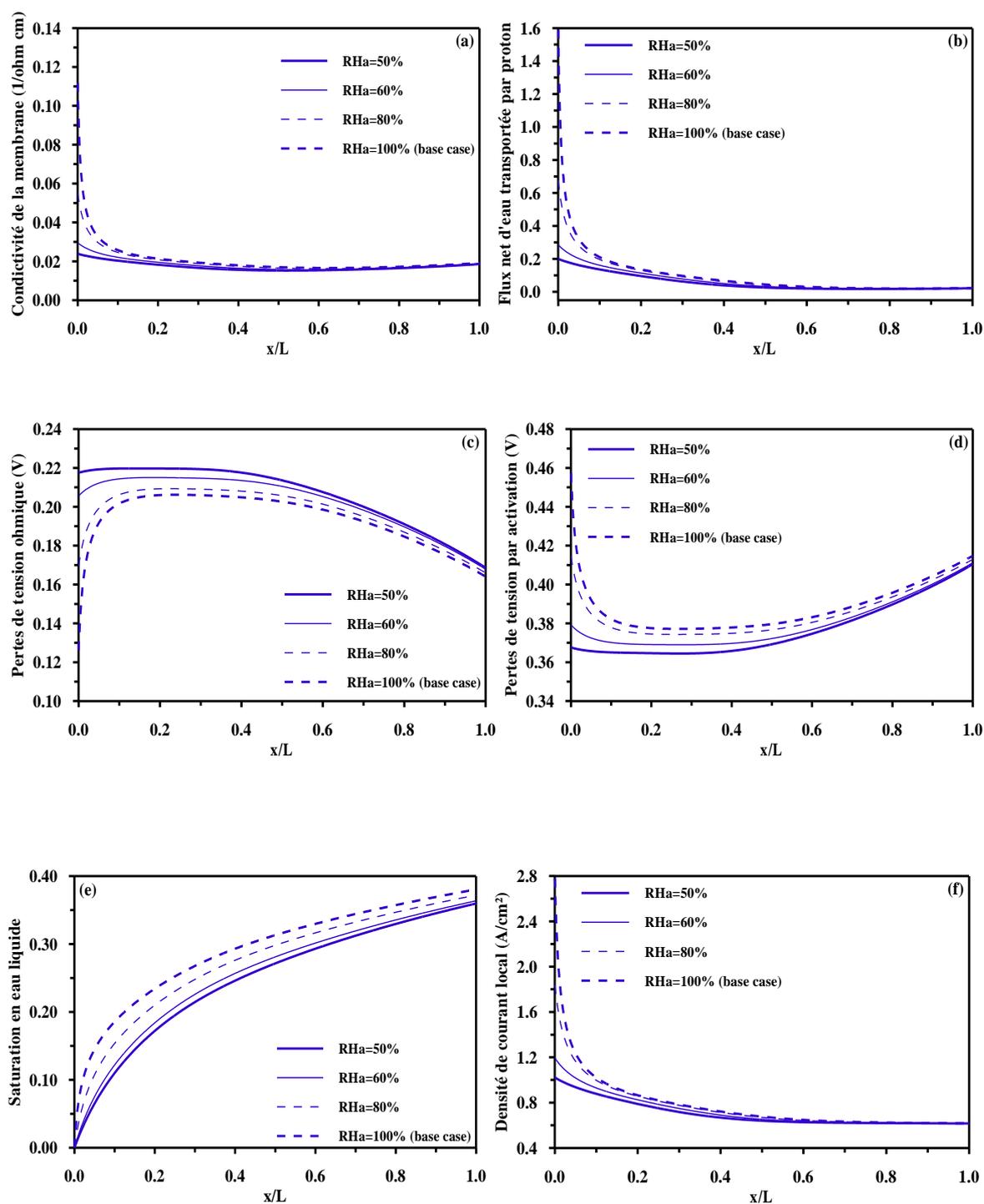


Figure 3.4 : Effet de l'humidité relative à l'entrée de l'anode sur la variation de : (a) conductivité de la membrane ; (b) flux net d'eau transportée par flux de proton ; (c) pertes de tension par activation ; (d) pertes de tension ohmique ; (e) saturation en eau liquide ; (f) densité de courant locale.

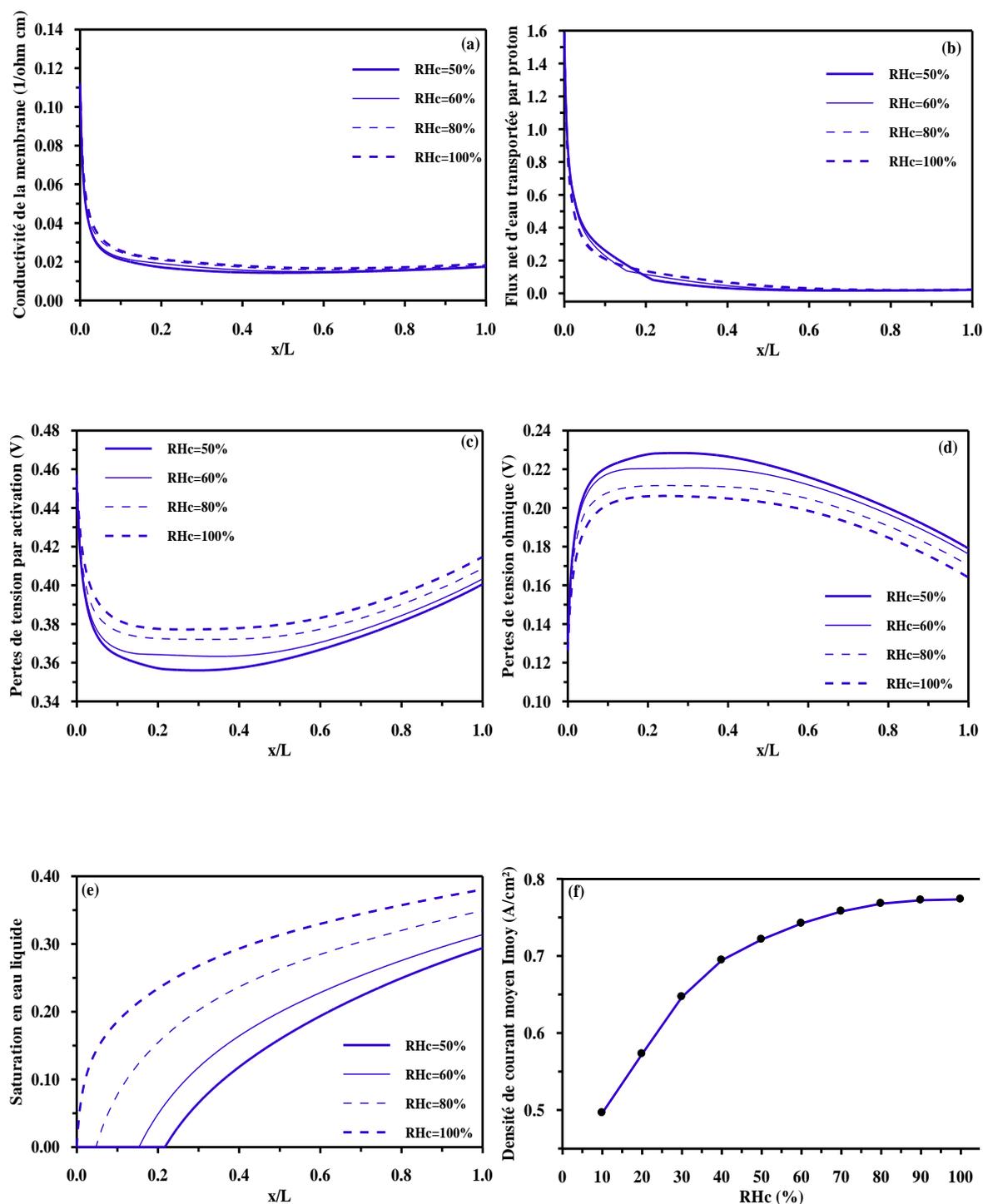


Figure 3.5 : Effet de l'humidité relative à l'entrée de la cathode sur la variation de : (a) conductivité de la membrane ; (b) flux net d'eau transportée par flux de proton ; (c) pertes de tension par activation ; (d) pertes de tension ohmique ; (e) saturation en eau liquide ; (f) densité de courant moyenne.

### 3.4.2. Effet de la variation des débits des réactifs

L'effet du coefficient stœchiométrique à l'entrée de l'anode sur les différents paramètres de la cellule est indiqué par les figures (3.6.a-3.6.f). L'augmentation du coefficient stœchiométrique à l'anode conduit à une élévation du débit molaire d'hydrogène et de la vapeur d'eau à l'anode. Une augmentation de la teneur en eau permet d'améliorer l'hydratation et le transport net de l'eau par proton à travers la membrane (figure 3.6.a). D'où une meilleure conductivité de la membrane (figure 3.6.b). On note également une diminution des pertes ohmiques due principalement à la diminution de la résistance ionique de la membrane causée par une meilleure hydratation, comme le montre la figure (3.6.c). A partir la figure (3.6.d) on constate que, l'augmentation du débit molaire à l'anode entraîne une augmentation des pertes par activation. La saturation en eau liquide et la densité de courant sont illustrées respectivement sur les figures (3.6.e) et (3.6.f). Pour les courbes de la saturation en eau liquide, on remarque que, l'augmentation du coefficient stœchiométrique à l'anode à un effet plus au moins uniforme le long du canal d'écoulement et l'écart entre les différentes courbes reste constant. Une amélioration de la densité de courant est aussi observée, comme le montre la figure (3.6.f).

Comme indiqué au tableau 3.3, une variation du coefficient stœchiométrique à l'anode de 1.2 à 1.8, entraîne une amélioration de 9.15% de densité de courant moyenne.

Tableau 3.3 : Effet de la variation du coefficient stœchiométrique à l'anode sur la densité du courant moyenne.

| Paramètres                     | Valeurs |        |       |        |
|--------------------------------|---------|--------|-------|--------|
| $S_a$                          | 1.2     | 1.4    | 1.6   | 1.8    |
| $I_{avg}$ (A/cm <sup>2</sup> ) | 0.7734  | 0.7979 | 0.822 | 0.8442 |

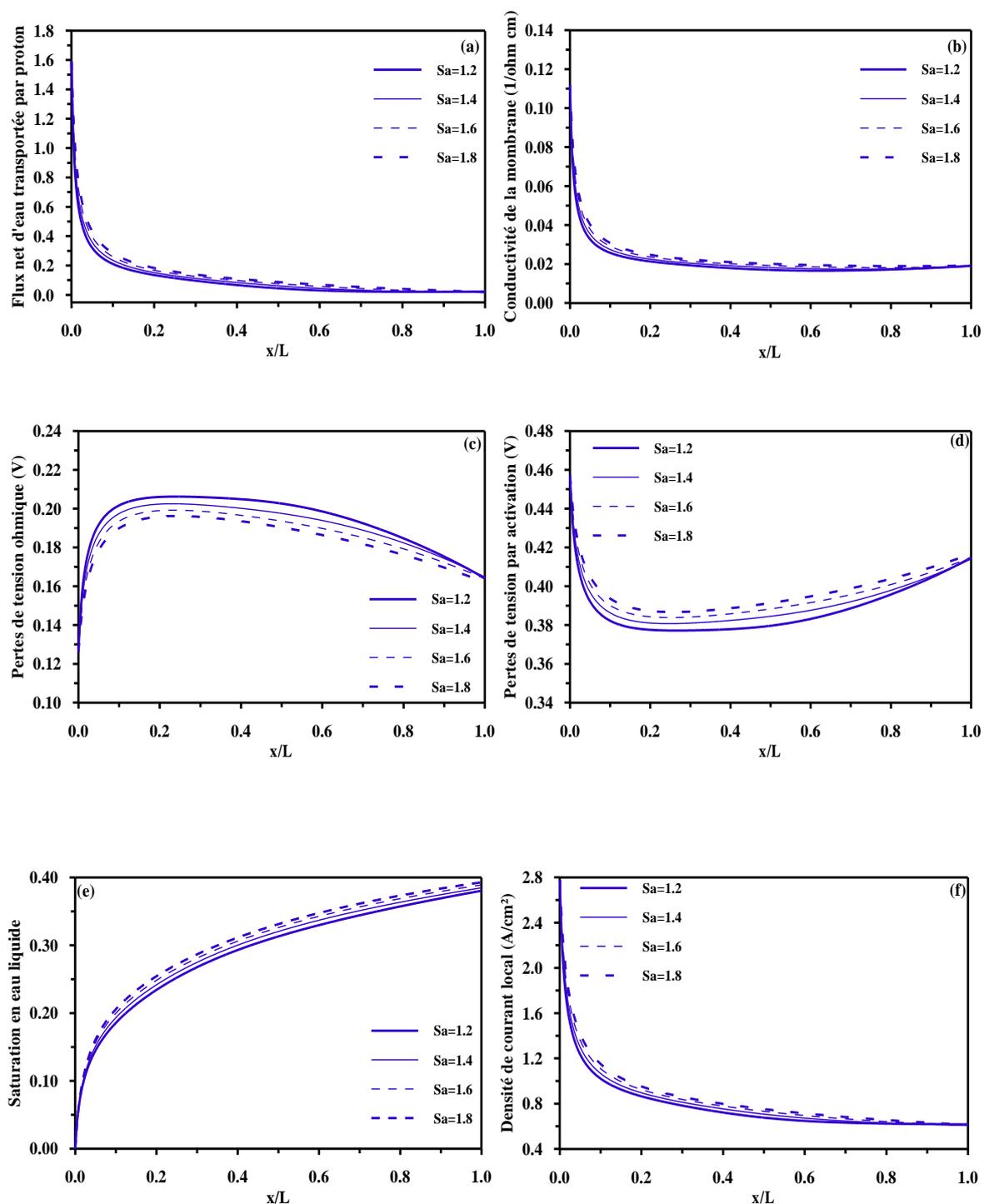


Figure 3.6 : Effet du débit à l'anode sur la variation de : (a) conductivité de la membrane ; (b) flux net d'eau transportée par flux de proton ; (c) pertes de tension par activation ; (d) pertes de tension ohmique ; (e) saturation en eau liquide ; (f) densité de courant locale.

Les figures (3.7.a-3.7.f) illustrent, l'influence de la variation du coefficient stœchiométrique à l'entrée de la cathode ( $S_c$ ) sur les différents paramètres de la cellule. On constate que, la variation du débit à l'entrée de la cathode n'a pratiquement aucun effet sur la conductivité de la membrane, comme le montre la figure (3.7.a). Ceci peut être attribué au fait que la conductivité de la membrane est fonction de la teneur en eau à l'interface canal de l'anode/membrane. De même aucun changement n'a été constaté sur le flux net d'eau transportée par proton comme l'indique la figure (3.7.b). L'augmentation du coefficient stœchiométrique à l'entrée de la cathode conduit à une élévation de la pression de l'oxygène. Il résulte donc une diminution des pertes de tension par activation comme le montre la figure (3.7.c). Prés de l'entrée du canal les pertes de tension ohmique ne sont pas influencées par l'augmentation du débit d'air (figure (3.7.d)), alors que dans le reste du canal l'influence est plus importante. Ou on constate une augmentation des pertes ohmiques. Le fait d'alimenter la cellule en air et non en oxygène pur permet de diminuer la quantité d'eau liquide dans les canaux. En effet, l'azote de l'air ne participe pas à la réaction et son flux molaire reste donc constant le long des canaux, contrairement à l'oxygène et l'hydrogène dont les quantités diminuent au fur et à mesure qu'ils sont consommés. Ainsi, la quantité de vapeur d'eau qui peut être transportée et donc évacuée est plus importante grâce à l'azote. D'où une augmentation du débit d'air entraîne une diminution de la saturation en eau liquide figure (3.7.e). La figure (3.7.f) montre que la densité du courant ne subit aucun changement.

Comme le montre les résultats illustrés au tableau 3.4. Une augmentation du coefficient stœchiométrique à l'entrée de la cathode conduit à une légère amélioration de la densité du courant moyenne.

Tableau 3.4 : Effet de la variation du coefficient stœchiométrique à cathode sur la densité du courant moyenne.

| Paramètres                     | Valeurs |        |        |        |
|--------------------------------|---------|--------|--------|--------|
| $S_c$                          | 1.8     | 2      | 2.2    | 2.5    |
| $I_{avg}$ (A/cm <sup>2</sup> ) | 0.7734  | 0.7783 | 0.7813 | 0.7839 |

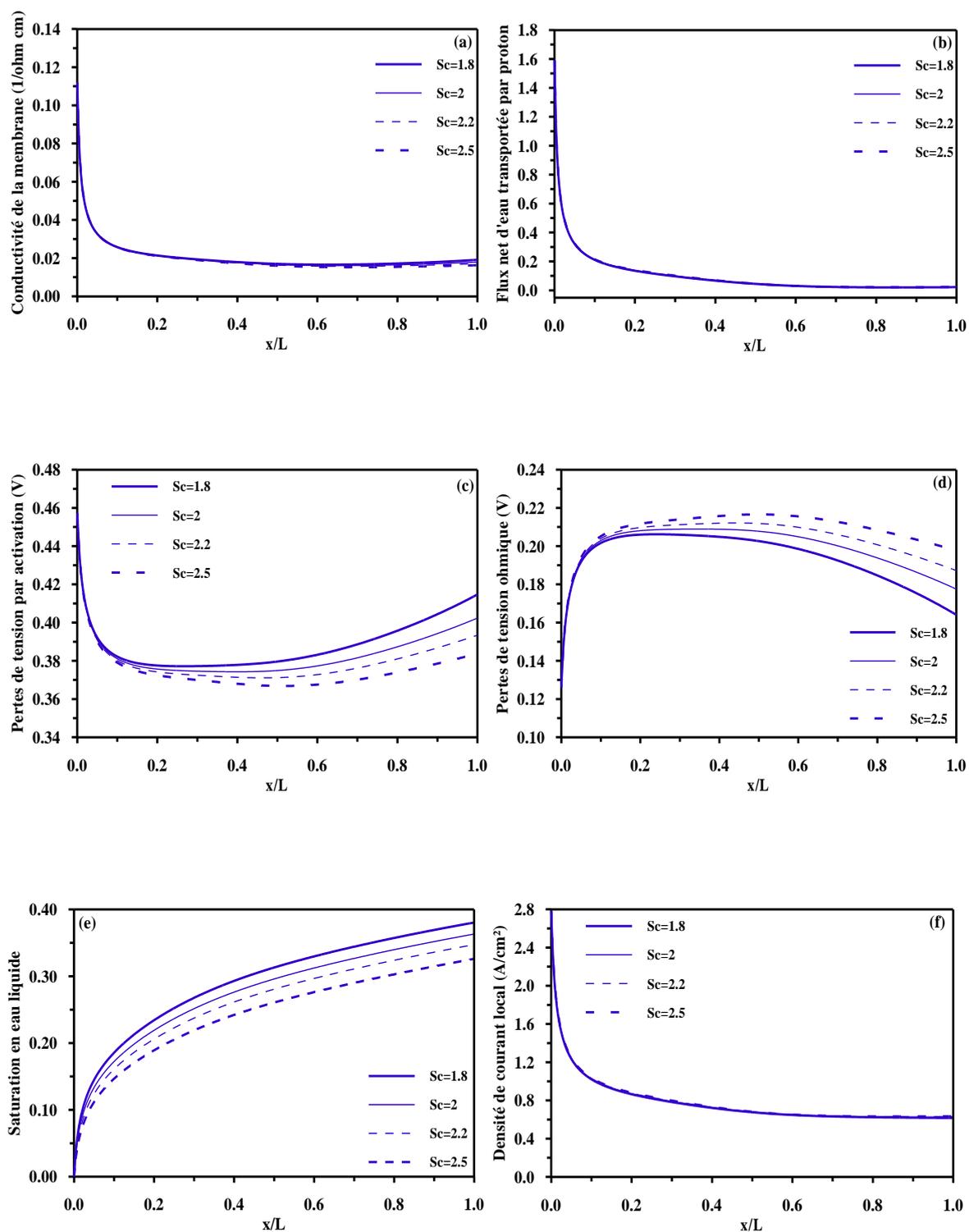


Figure 3.7 : Effet de la variation du débit à la cathode sur la variation de : (a) conductivité de la membrane ; (b) flux net d'eau transportée par flux de proton ; (c) pertes de tension par activation ; (d) pertes de tension ohmique ; (e) saturation en eau liquide ; (f) densité de courant locale.

### 3.4.3. Effet de la variation de la pression d'entrée

Afin d'étudier l'effet de l'augmentation de la pression totale à l'anode. La pression totale à l'entrée de la cathode est maintenue fixe (1.5 atm.) La pression d'entrée à l'anode a un effet significatif sur le transport de l'eau et les performances de la cellule. Les figures (3.8.a-3.8.f) montrent ces effets. Il est à noter que l'augmentation de la pression totale à l'anode entraîne une diminution du flux molaire de la vapeur d'eau, ce qui à son tour diminue la teneur en eau à la membrane conduisant à une diminution de la conductivité ionique de la membrane, comme le montre la figure (3.8.a). Les mêmes causes produisent les mêmes effets significatifs sur le transport net d'eau par transport de proton, comme l'indique la figure (3.8.b). On constate également sur la figure (3.8.c) une diminution des pertes de tension par activation due principalement à la diminution de la densité du courant. De la figure (3.8.d) l'augmentation des pertes de tension ohmique peut être justifiée par la diminution de la conductivité de la membrane. La diminution de la quantité d'eau transportée à travers la membrane conduit à une diminution de la saturation en eau liquide observée à la figure (3.8.e). A partir de la figure (3.8.f), on constate que l'augmentation de la pression à l'anode entraîne une diminution de la densité du courant locale. L'application d'une pression plus grande à l'anode que celle de la cathode est rentable que dans le cas d'un flux diffusif supérieur à un flux électro-osmotique.

L'examinations des résultats donnés au tableau 3.5, nous permet de conclure qu'il n'est pas intéressant de faire fonctionner la cellule à une pression plus élevée à l'anode par rapport à celle de la cathode.

Tableau 3.5 : Effet de la variation de la pression à l'entée de l'anode sur la densité du courant moyenne.

| Paramètres                     | Valeurs |        |        |        |
|--------------------------------|---------|--------|--------|--------|
| $P_a$ (atm)                    | 1.5     | 2      | 2.5    | 3      |
| $I_{avg}$ (A/cm <sup>2</sup> ) | 0.7734  | 0.7192 | 0.6894 | 0.6708 |

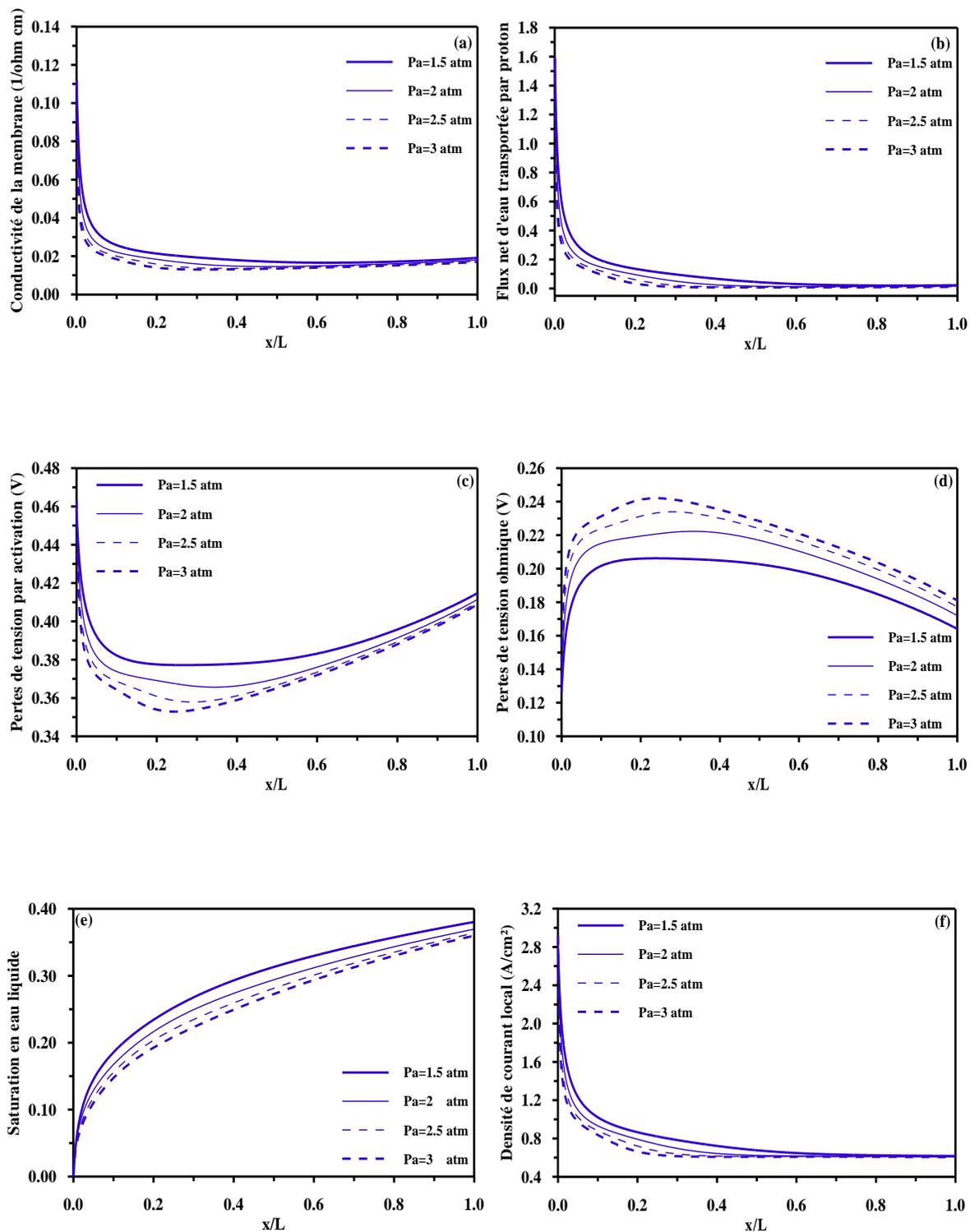


Figure 3.8 : Effet de la pression à l'anode sur la variation de : (a) conductivité de la membrane ; (b) flux net d'eau transportée par flux de proton ; (c) pertes de tension par activation ; (d) pertes de tension ohmique ; (e) saturation en eau liquide ; (f) densité de courant locale.

Les figures (3.9.a-3.9.f) montrent l'effet de la pression totale à l'entrée du canal de la cathode sur le transport d'eau et les performances de la cellule PEM. A partir des figures (3.9.a) et (3.9.b), on constate que pour des pressions d'entrée plus élevées, les variations de la conductivité de la membrane et le flux net d'eau par proton ne subissent aucun changement. La raison principale est due au fait que ces deux grandeurs sont fonction de la teneur en eau à l'interface anode/membrane. Une pression plus élevée fait elle augmenter la pression partielle de l'oxygène, ce qui à son tour diminue les pertes de tension par activation comme le montre la figure (3.9.c). La figure (3.9.d), illustre la variation des pertes de tension ohmique pour différentes pressions à l'entrée de la cathode. On note un effet considérable où les pertes ohmiques augmentent pour des pressions plus élevées. Les variations de la saturation en eau liquide et de la densité du courant locale le long du canal sont illustrées respectivement à la figure (3.9.e) et (3.9.f). On note à partir de ces figures que, les pores du GDL sont occupés par l'eau liquide et la saturation de l'eau liquide augmente pour des pressions plus grandes. Ceci est due principalement au fait que, la fraction molaire de la vapeur d'eau dans le mélange gazeux diminue, menant à plus de quantité d'eau produite. Pour la densité du courant locale, la légère augmentation est due principalement à l'augmentation de la fraction molaire de l'oxygène, qui a causée la diminution des pertes de tension par activation.

Faire fonctionner la cellule à des pressions plus élevées à l'entée de la cathode, permet d'augmenter la densité du courant moyenne de la PEMFC, comme le montre le tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Effet de la variation de la pression à l'entrée de la cathode sur la densité du courant moyenne.

| Paramètres                     | Valeurs |        |        |       |
|--------------------------------|---------|--------|--------|-------|
| $P_c$ (atm)                    | 1.5     | 2      | 2.5    | 3     |
| $I_{avg}$ (A/cm <sup>2</sup> ) | 0.7734  | 0.8027 | 0.8242 | 0.841 |

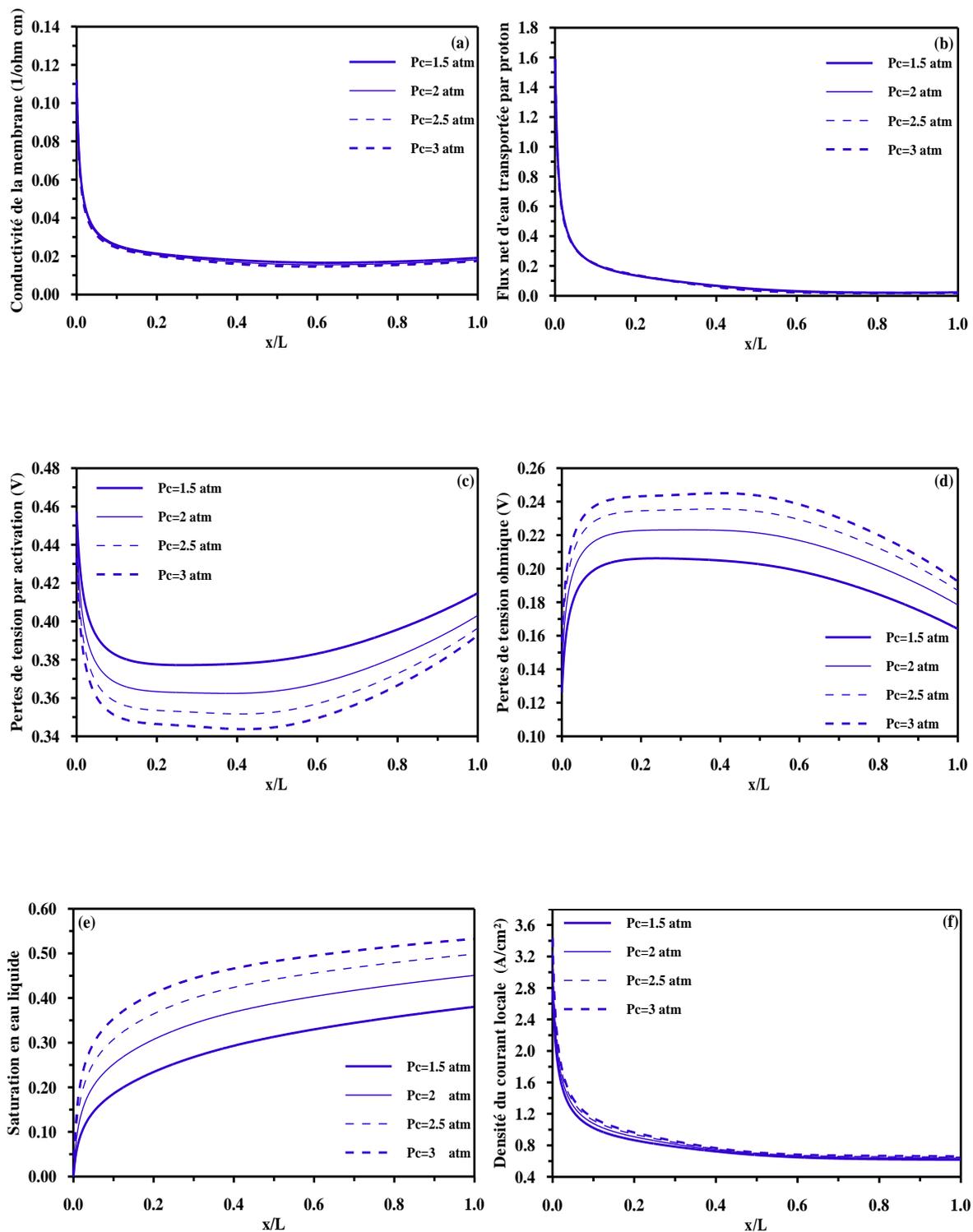


Figure 3.9 : Effet de la pression à la cathode sur la variation de : (a) conductivité de la membrane ; (b) flux net d'eau transportée par flux de proton ; (c) pertes de tension par activation ; (d) pertes de tension ohmique ; (e) saturation en eau liquide ; (f) densité de courant locale.

#### 3.4.4. Effet de la température à l'entrée des canaux d'écoulements

L'impacte de la variation de la température de fonctionnement de la cellule PEM sur les divers paramètres de fonctionnement est montré par les figures (3.10.a-3.10.f). Il est à noter que, la température du mélange gazeux à l'entrée de l'anode et de la cathode est choisie d'être identique que celle de la cellule. L'analyse des résultats obtenus montre que, pour des humidités d'entrées fixes, des températures plus élevées entraînent une augmentation de la teneur en eau près de l'entrée des canaux d'écoulements. Par conséquent, la conductivité de la membrane sera améliorée comme le montre la figure (3.10.a). D'une façon similaire, le transfert net d'eau transportée par proton est amélioré suite à une bonne hydratation de la membrane (figure (3.10.b)). Ceci provoque une diminution des pertes ohmiques, comme le confirme les résultats montrés à la figure (3.10.c). Par contre, on remarque sur la figure (3.10.d) que l'augmentation de la température de fonctionnement de la cellule engendre une augmentation des pertes de tension par activation. Ces dernières sont fonction de la température de la cellule, la densité du courant ainsi que de la concentration d'oxygène. L'effet de la température de fonctionnement de la cellule sur l'état d'inondation a été analysé aussi. Les figures (3.10.e) et (3.10.f) montrent comment l'augmentation de la température pourrait empêcher la cellule de l'inondation. Une température plus élevée permet d'activer les réactions sur la surface du catalyseur de la cathode et d'accélérer également le transport des réactifs et de l'eau. Ceci provoque une augmentation de la densité du courant locale.

Le tableau 3.7 illustre les densités de courant moyennes de la cellule obtenues pour différentes températures de la cellule. On observe que l'augmentation de la température de la cellule offre une nette amélioration de la densité du courant moyenne.

Tableau 3.7 : Effet de la variation de la température de la cellule sur la densité du courant moyenne.

| Paramètres                     | Valeurs |        |        |        |
|--------------------------------|---------|--------|--------|--------|
| $T_{cell}$ (°C)                | 50      | 60     | 70     | 80     |
| $I_{avg}$ (A/cm <sup>2</sup> ) | 0.4744  | 0.6031 | 0.7734 | 0.9579 |

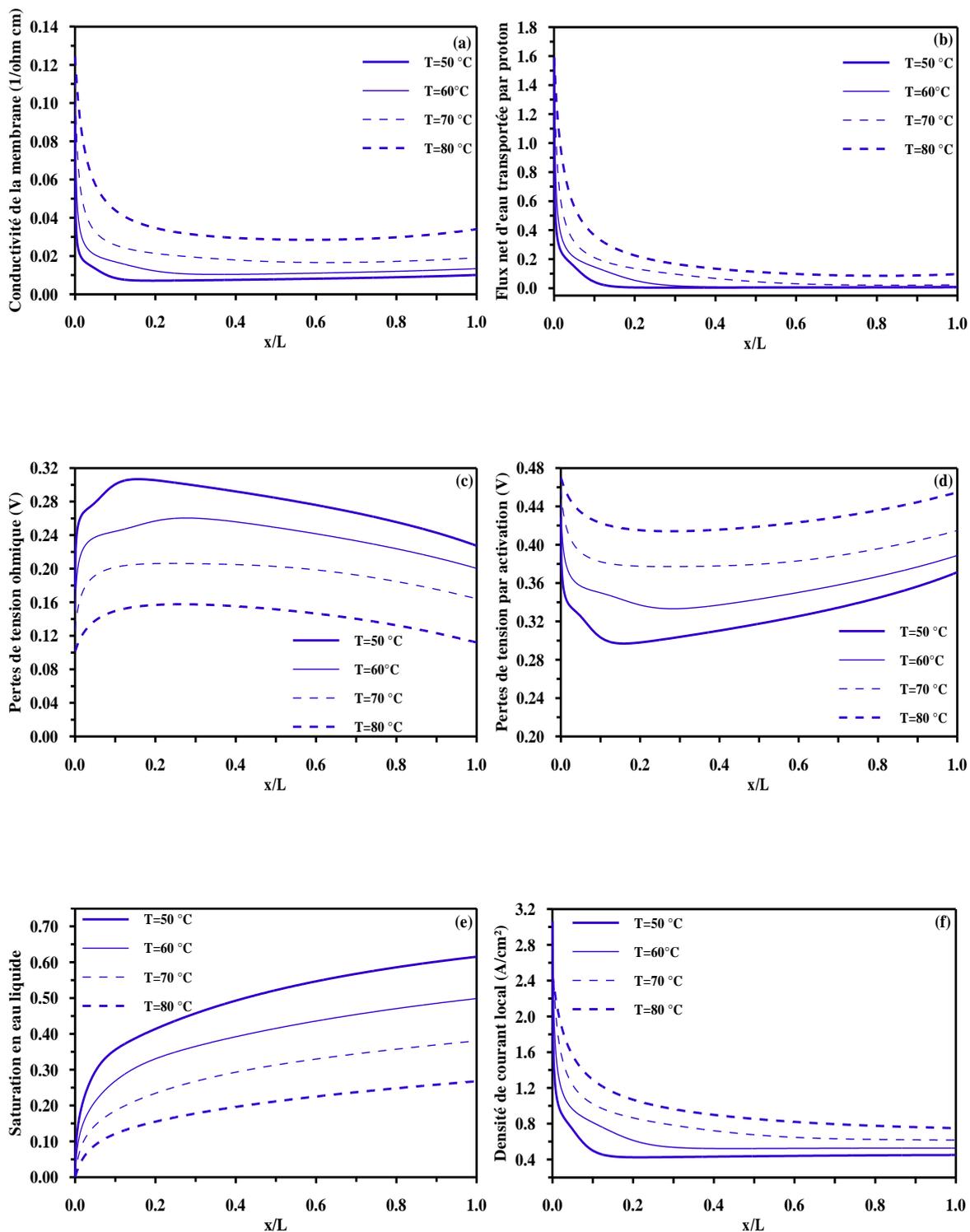


Figure 3.10 : Effet de la température de la cellule sur la variation de : (a) conductivité de la membrane ; (b) flux net d'eau transportée par flux de proton ; (c) pertes de tension par activation ; (d) pertes de tension ohmique ; (e) saturation en eau liquide ; (f) densité de courant locale.

### 3.5. Autres conceptions d'humidification de la pile à combustible PEM

Durant le fonctionnement de la pile à combustible les molécules d'eau sont transportées à travers la membrane du côté anode vers le coté cathode sous l'effet électro-osmotique, et dans le sens inverse par diffusion. Si la quantité d'eau transportée par électro-osmose est plus élevée que celle de la diffusion, la membrane finira par devenir déshydratée et trop résistive au passage des protons. Afin d'éviter la déshydratation de la membrane, une quantité suffisante d'eau doit être ajoutée au flux net d'eau transportée de l'anode vers la cathode. La figure (3.11) montre trois modèles d'humidification qui peuvent être utilisés pour les piles à combustible PEM. L'analyse des résultats du cas de base a été présentée dans la partie précédente alors, que l'effet d'utilisation d'une température d'humidification des gaz supérieure à la température de la cellule ainsi que l'effet de l'humidification par l'injection de l'eau liquide sur les performance de la cellule sont présenté dans ce qui suit.

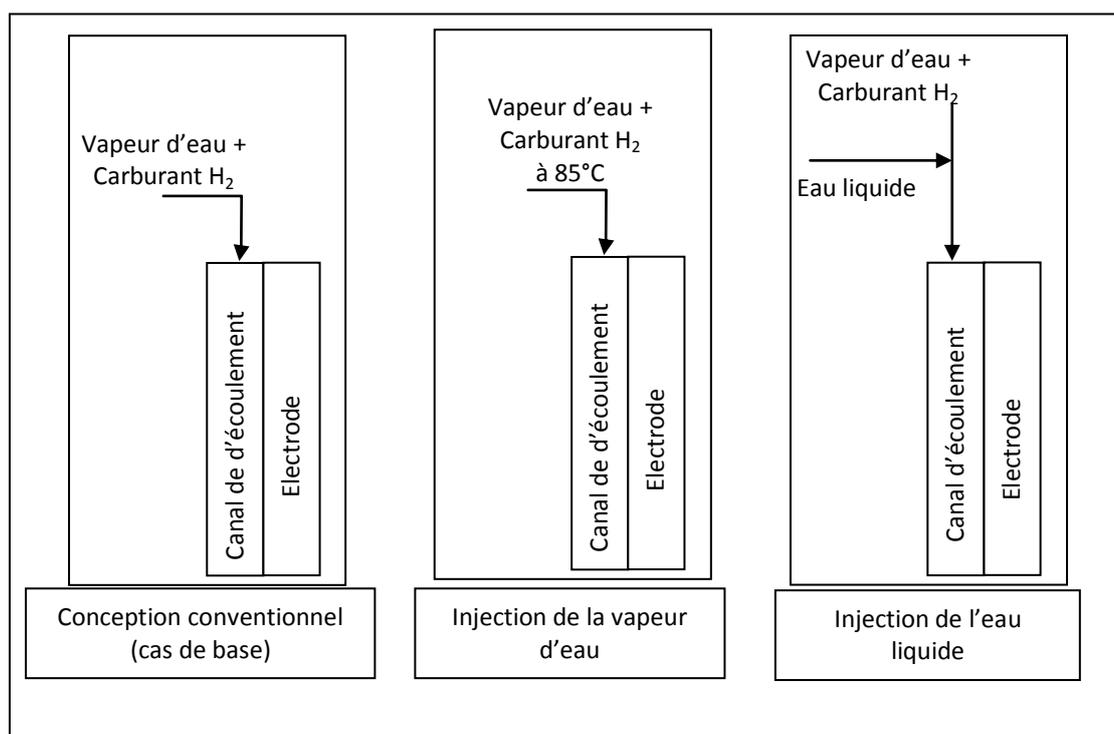


Figure 3.11 : Les conceptions d'humidification pour les piles à combustible PEM.

### 3.5.1. Effet de l'utilisation d'une température d'humidification

L'une des méthodes souvent utilisée par les concepteurs des piles à combustible afin d'éviter l'assèchement de la membrane PEM c'est d'augmenter la température d'humidification des gaz. Cela permet d'avoir une quantité plus grande de vapeur d'eau à l'anode. Des problèmes comme l'instabilité thermique dans la membrane ou inondation d'électrode peuvent se présenter. Cela est dû à la condensation de l'eau, et au gradient de température entre les gaz entrants qui sont chaudes et le fluide de refroidissement de la PEMFC. La température d'humidification est généralement limitée de 10 à 15°C au dessus de la température de la pile à combustible selon Nguyen et *al.* [45]. Le modèle mathématique est utilisé ici pour évaluer les effets de l'utilisation d'une température d'humidification de 85°C à l'anode. Les autres conditions d'entrée sont similaires au cas de base. L'évolution des paramètres de fonctionnement et les performances de la cellule pour cette conception d'humidification sont montées par les figures (3.12.a-3.12.f).

La figure (3.12.a) montre, que l'augmentation de la température d'humidification de l'anode de 70 à 85°C induit une amélioration de l'humidité relative à l'entrée de l'anode. Le transfert net d'eau par proton à travers la membrane est maintenue constant au voisinage de l'entrée du canal, ceci est dû au flux unidirectionnel de l'eau de l'anode vers la cathode suite à un gradient de concentration nul comme le montre la figure (3.12.b). La variation du débit molaire de la vapeur d'eau est illustrée par la figure (3.12.c). On remarque que l'augmentation de la température à l'entrée de l'anode conduit à une élévation du débit molaire de la vapeur d'eau ( $6.486 \times 10^{-6}$  mol/s contre  $2.458 \times 10^{-6}$  mol/s pour le cas de base). D'où une meilleure hydratation de la membrane, ayant pour résultat une conductivité ionique plus élevée et une densité de courant moyenne plus élevée (0.8603 contre  $0.7734 \text{ A/cm}^2$  cas de base). Les allures des courbes de pertes de tension ohmique et par activation montées par la figure (3.12.d) changent d'allures près de l'entrée suite à la condensation de la vapeur d'eau.

La figure (3.12.e) montre une autre différence par rapport au cas de base, c'est le changement de température du mélange gazeux à l'anode. Ce dernier se refroidit lorsque il est soumis en contacte avec les surfaces de la cellule, et une petite quantité de vapeur d'eau se condense comme le montre la figure (3.12.f). Une fois que l'eau liquide est complètement évaporée, la température du mélange

gazeux se stabilise. Autres paramètres et performances pour cette conception d'humidification seront montrés dans la figure (3.14).

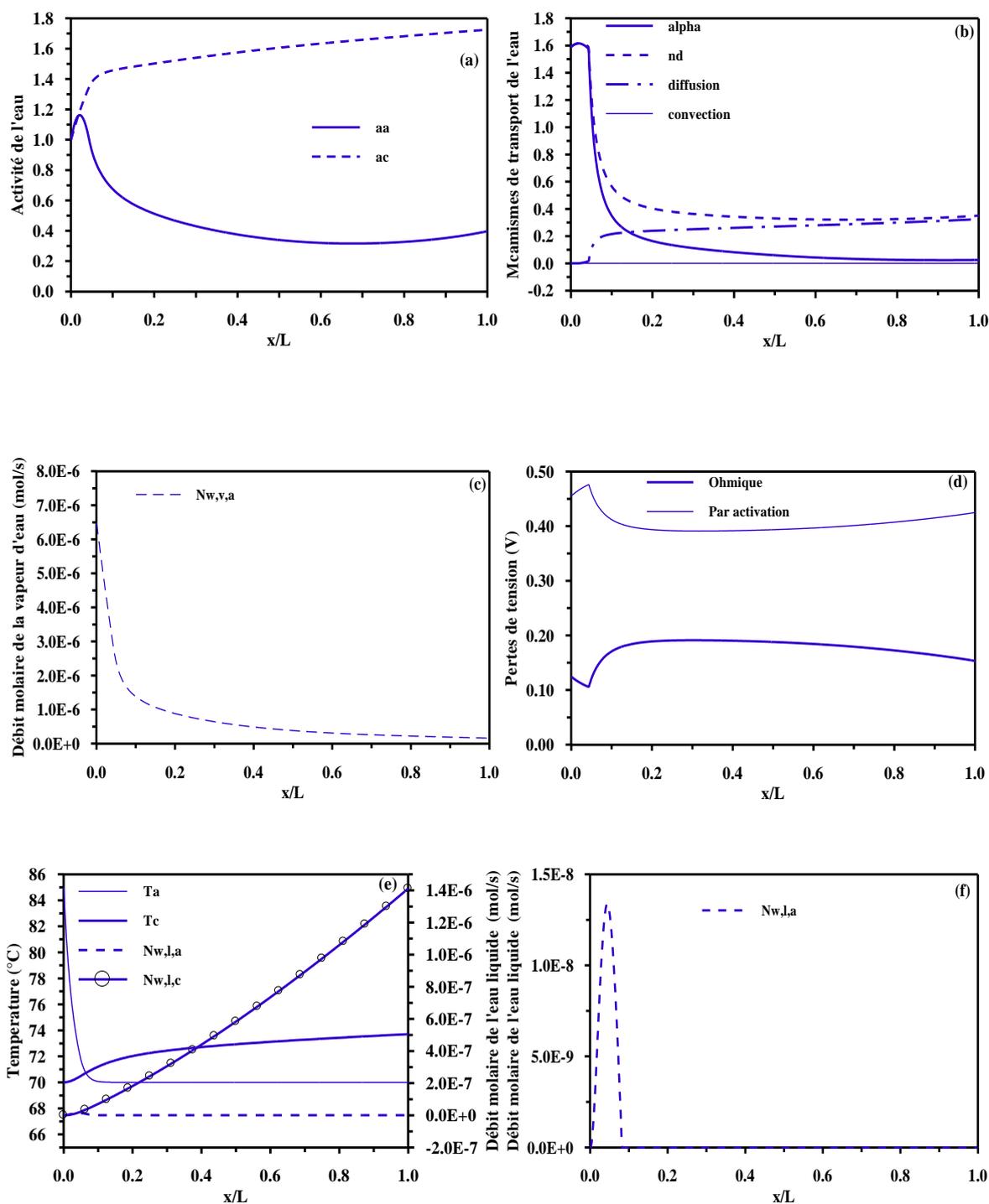


Figure 3.12 : Effet de la température d'humidification sur : (a) activité de l'eau ; (b) mécanismes de transport de l'eau ; (c) débit molaire de la vapeur d'eau ; (d) pertes de tension ohmique et par activation ; (e) débit molaire de l'eau liquide et température du mélange gazeux ; (f) débit molaire de l'eau liquide en anode.

### 3.5.2. Humidification par l'injection de l'eau liquide à l'entrée de l'anode

Dans ce cas, le mélange gazeux est saturé par la vapeur d'eau, et entre dans l'anode à la même température que celle de la cellule 70°C. Une quantité additionnelle de l'eau liquide à 70 °C équivalente à 10% de la quantité d'hydrogène dans le mélange gazeux à l'entrée est injectée dans la cellule PEM ( $N_{w,a}^{l,0} = 0.1 \times N_{H_2}^0$ ). Dans la pratique l'eau liquide est injectée dans le mélange gazeux sous forme de gouttelettes pulvérisées.

L'eau liquide injectée à l'entrée de l'anode accompagne le mélange gazeux le long du canal. Il s'évapore et se transporte à travers la membrane menant à une hydratation meilleure de la membrane. La figure (3.13.a) montre que l'écart entre le flux d'eau sous l'effet électroosmotique et le flux diffusif est plus important par rapport au cas de base. D'où un transport net de l'eau par proton plus élevé. A partir de la figure (3.13.b), on note une légère augmentation du débit de la vapeur d'eau à l'entrée du canal ( $2.783 \times 10^{-6}$  contre  $2.458 \times 10^{-6}$  mol/s pour le cas de base). Les allures des courbes de pertes de tension ohmique et par activation sont similaire au cas de base, comme le montre la figure (3.13.c). On constate sur la figure (3.13.d) qu'il y a suffisamment d'eau liquide dans le système et qui s'évapore pour compenser les pertes de vapeur d'eau dues au transport net d'eau à travers la membrane. La température du mélange gazeux à l'anode est plus basse par rapport au cas de base en raison de l'évaporation de l'eau liquide.

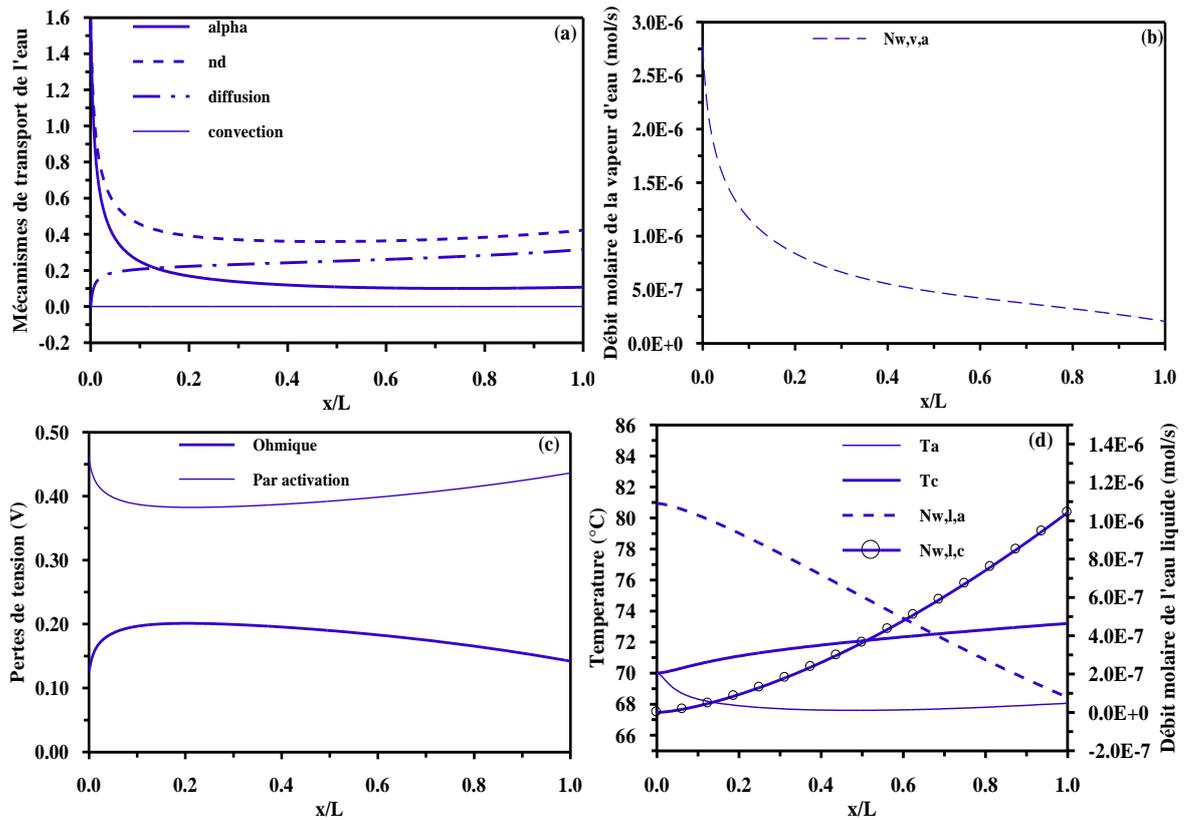


Figure 3.13 : Effet de l'injection de l'eau liquide sur: (a) les mécanismes de transport de l'eau ; (b) débit molaire de la vapeur d'eau; (c) les pertes de tension ohmique et par activation ; (d) .débit molaire de l'eau liquide et température du mélange gazeux.

### 3.5.3. Comparaisons des trois conceptions d'humidification

L'analyse des résultats montés aux figures (3.14.a-3.14.e), montre que le cas d'humidification par injection de la vapeur à une température de  $15^{\circ}C$  au dessus de la température de la cellule permet d'améliorer nettement les performances près de l'entrée du canal. On constate à partir de la figure (3.14.a), que le flux de transport net d'eau par flux de proton pour le cas d'une température d'humidification de  $85^{\circ}C$  est meilleur au voisinage de l'entrée par rapport au deux autres cas. Dans le reste du canal, l'humidification par injection de l'eau liquide est plus dominante. Des constatations similaires sont observées pour la variation de la conductivité ionique de la membrane et le débit de la vapeur d'eau au coté anode, comme le montre respectivement, les figures (3.14.b) et (3.14.c).

Les figures (3.14.d) et (3.14.e) montrent respectivement la saturation en eau liquide et la distribution de la densité du courant le long du canal d'écoulement pour les trois conceptions d'humidification. On remarque que la saturation en eau

liquide pour le cas d'injection de l'eau liquide est pratiquement la même que celle du cas de base pour la première moitié du canal. L'inondation de la cathode se présente d'une façon plus importante pour le cas d'utilisation d'une température d'humidification de 85°C. Pour la distribution du courant, on constate que pour le cas de base, la distribution du courant est non-uniforme suivie par le cas d'humidification par injection de vapeur puis le cas d'injection de l'eau liquide. On note qu'avec l'injection de l'eau liquide dans le mélange gazeux à l'anode on obtient une meilleure densité de courant moyenne (0.8756 A/cm<sup>2</sup>).

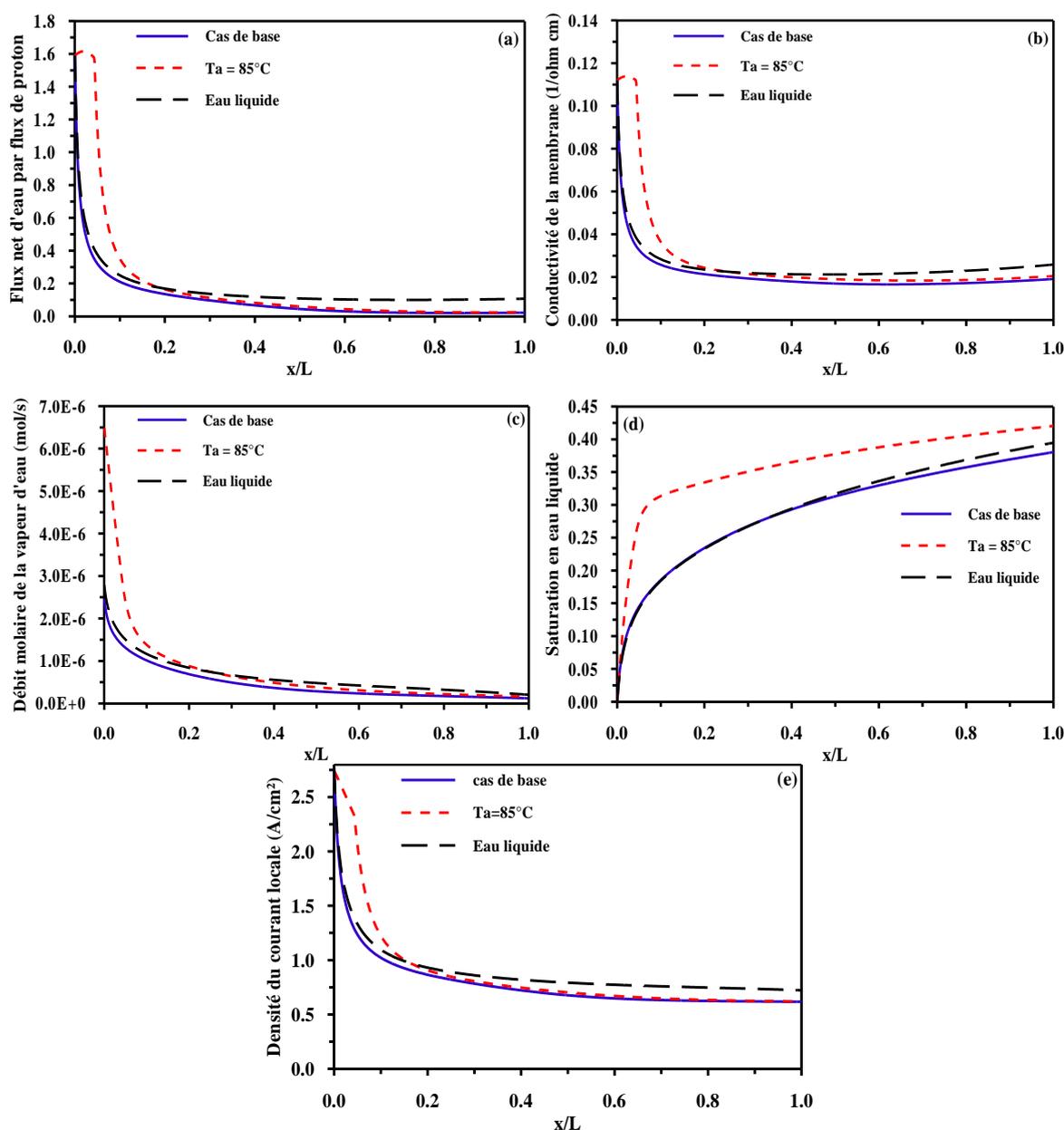


Figure 3.14 : Comparaisons des trois cas d'humidification :(a) flux net d'eau transportée par flux de proton, (b) conductivité de la membrane ;(c) débit molaire de la vapeur d'eau ; (d) saturation en eau liquide ; (e) densité de courant locale.

La figure (3.15) montre les courbes caractéristiques courant-tension pour les trois conceptions d'humidifications étudiées. On constate que pour des densités de courant inférieures à ( $0,51 \text{ A/cm}^2$ ), où les pertes par activation sont beaucoup plus élevées que les pertes de tension due à la résistance ionique de la membrane, il n'y a pas de différence entre les trois conceptions d'humidification. Cependant, à des densités de courant plus élevées lorsque l'effet de la résistance ionique de la membrane est nettement plus élevé l'avantage d'avoir un système de gestion optimale de l'eau devient évident. Ceci est montré par des tensions plus élevées pour le cas avec une meilleure humidification (humidification par injection de l'eau liquide).

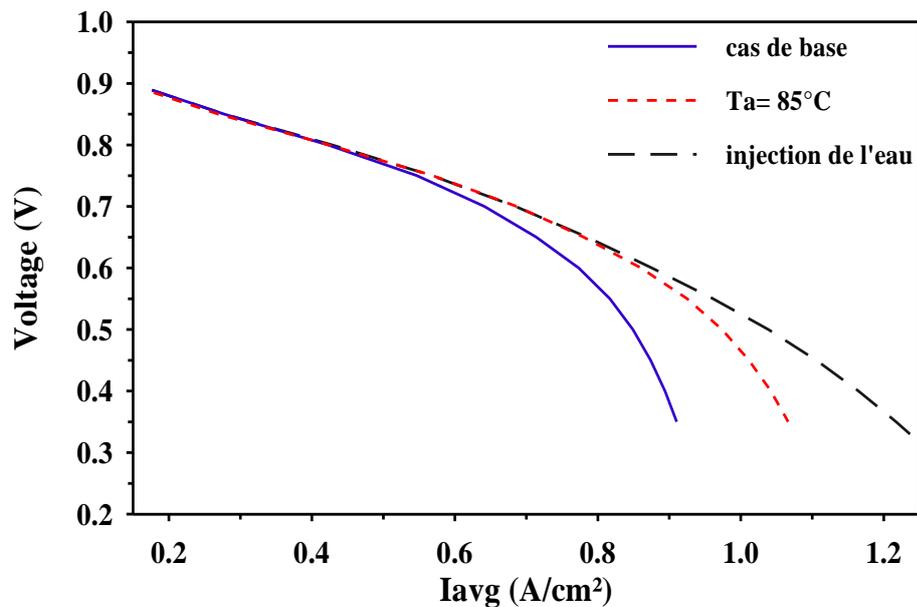


Figure 3.15: Effet de la conception d'humidification sur les performances de la cellule à combustible PEM.  $T_s = 70^\circ\text{C}$ ,  $T_c^{in} = 70^\circ\text{C}$ ,  $RH_a^{in} = 100\%$ ,  $RH_c^{in} = 100\%$ ,  $P_a^{in} = P_c^{in} = 1.5 \text{ atm}$ ,  $S_a = 1.2$ ,  $S_c = 1.8$ .

La variation de la densité de puissance en fonction de la densité du courant moyenne de la cellule est montrée par la figure (3.16). On constate que pour des densités de courant ( $<0,51 \text{ A/cm}^2$ ) il n'y a pas de différence entre les courbes de puissance pour les trois conceptions d'humidification. Alors que, à des densités de courant plus importantes, le cas avec une meilleure humidification (humidification par injection de l'eau liquide) donne des meilleures performances.

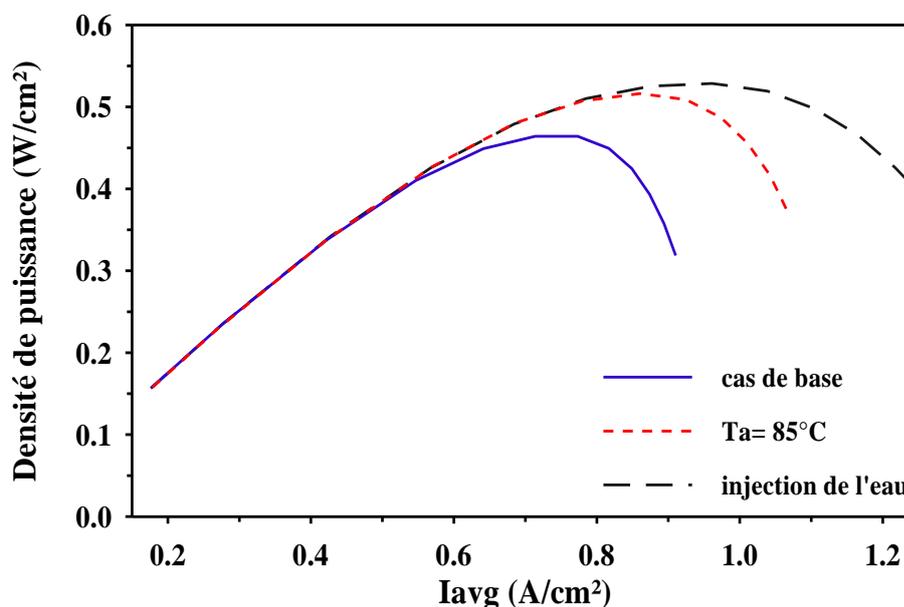


Figure 3.16 : Variation de la densité de puissance de la cellule en fonction de la densité du courant moyenne pour les trois conceptions d'humidification.

### 3.6. Effet de l'utilisation de l'oxygène

Pour des applications où le poids du réservoir d'oxygène est acceptable, l'oxygène est utilisé comme comburant à la cathode. Dans ce cas, l'effet de l'utilisation de l'oxygène pur au lieu de l'air est étudié. Lorsque de l'oxygène est utilisé, il entre dans la cellule avec la même température que celle de la cellule. Le mélange gazeux à l'entrée de l'anode est complètement humidifié. Autres paramètres sont similaires à ceux du cas de base.

La figure (3.17) montre la variation de la saturation en eau liquide le long du canal d'écoulement pour le cas où l'oxygène sec est utilisé à la cathode ainsi que le cas d'oxygène saturé. Comparant les résultats donnés dans cette figure et ceux donnés dans la figure (3.3.g) pour le cas d'utilisation de l'air saturé. On peut conclure que, le fait d'alimenter la PEMFC en air et non en oxygène pur permet de diminuer la quantité d'eau liquide dans les canaux. Car, l'azote de l'air ne participe pas à la réaction et son flux molaire reste donc constant le long des canaux, contrairement à l'oxygène et l'hydrogène dont les quantités diminuent au fur et à mesure qu'ils sont consommés. Ainsi, la quantité de vapeur d'eau qui peut être transportée et donc évacuée est plus importante grâce à l'azote.

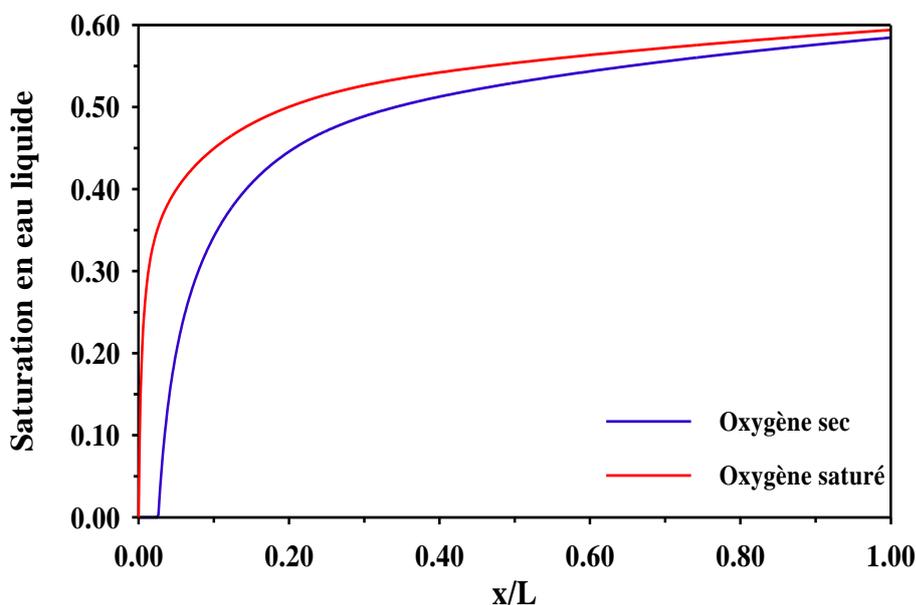


Figure 3.17 : Variation de la saturation en eau liquide le long du canal.

$$T_s = 70^\circ\text{C}, T_a^{in} = T_c^{in} = 70^\circ\text{C}, RH_a^{in} = 100\%, P_a^{in} = P_c^{in} = 1.5 \text{ atm}, S_a = 1.2, S_c = 1.8, \\ E_{cell} = 0.6 \text{ V}$$

### 3.6.1. Courbe caractéristique courant-tension ( $I$ - $V$ )

Dans cette comparaison l'air utilisé à l'admission a la même température que celle de la cellule  $70^\circ\text{C}$ . Le mélange gazeux à l'anode est humidifié par injection de l'eau liquide d'une manière similaire au cas précédent. D'autres conditions sont identiques au cas de base.

Les résultats présentés sur la figure (3.18) illustrent qu'une meilleure performance est obtenue, si le flux d'air est également humidifié par rapport à l'utilisation de l'air sec. Cette observation peut être expliquée comme suit. Une performance moins importante de fonctionnement lors de l'utilisation de l'air sec est due à deux facteurs suivants: la pression partielle d'oxygène dans l'air est faible et une déshydratation importante de la membrane. Lorsque l'air est utilisé, pour obtenir la même quantité d'oxygène un débit de gaz beaucoup plus grande est nécessaire. Ce débit élevé de gaz sec maintient la pression partielle de la l'eau sur le côté cathode de la membrane basse. Par conséquent, le transport d'eau par diffusion est maintenant dans la même direction que celle de l'électro-osmose: de l'anode vers la cathode. Cet effet combiné augmente le taux de transport net de l'eau à travers la membrane et conduit éventuellement à la déshydratation de la

membrane sur le côté anode. Par conséquent, en humidifiant le flux d'air le transport net de l'eau à travers la membrane devient moins important.

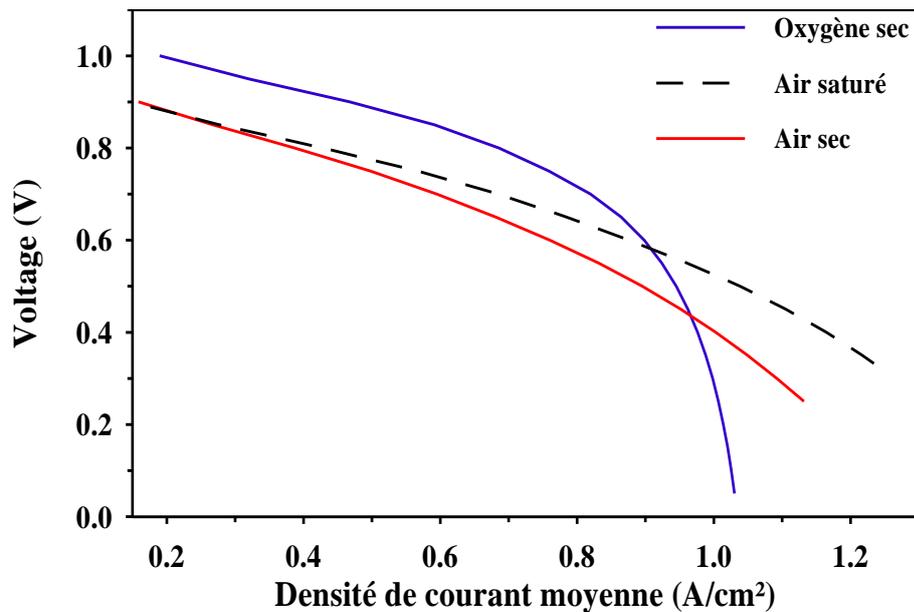


Figure 3.18 : Effet de l'utilisation de l'oxygène sec ; l'air sec et l'air saturé sur les performances de la cellule à combustible PEM.  $T_s = 70^\circ\text{C}$ ,  $T_a^{in} = T_c^{in} = 70^\circ\text{C}$ ,  $RH_a^{in} = 100\%$ ,  $P_a^{in} = P_c^{in} = 1.5 \text{ atm}$ ,  $S_a = 1.2$ ,  $S_c = 1.8$ .

### 3.7. Conclusion

On se basant sur l'analyse détaillée des résultats obtenus. Les conclusions suivantes sont obtenues :

- Une plus grande quantité d'eau est condensée dans la GDL de la cathode est obtenue lorsque l'humidité à l'entrée de l'anode augmente. De même, plus l'humidité à l'anode est importante, plus la densité de courant est élevée.
- L'augmentation de l'humidité à l'entrée de la cathode entraîne une augmentation de la saturation en eau liquide. Les résultats de simulation montrent, qu'il existe une humidité d'entrée optimale pour laquelle une puissance maximale de la cellule est obtenue.

- L'augmentation du coefficient stœchiométrique à l'entrée de l'anode implique une élévation du débit molaire d'hydrogène et de la vapeur d'eau à l'anode cela conduit à une densité de courant locale plus élevée. Une saturation en eau liquide légèrement plus grande règne dans la GDL de la cathode pour une stœchiométrie plus élevée.
- une augmentation du coefficient stœchiométrique à la cathode implique une augmentation du débit d'air, ce qui entraîne une diminution de la saturation en eau liquide. La densité du courant moyenne subit un léger changement dans ce cas.
- La pression à l'entrée de l'anode a un effet significatif sur le transport de l'eau et les performances de la cellule. Pour une pression plus élevée à l'entrée de l'anode, il résulte une diminution de la quantité d'eau transportée à travers la membrane, ce qui conduit à une diminution de la saturation en eau liquide. On note aussi que l'augmentation de la pression à l'anode entraîne une diminution de la densité du courant locale.
- La saturation en eau liquide augmente pour des pressions plus grandes à l'entrée de la cathode. Pour la densité du courant locale, une légère augmentation est obtenue.
- l'augmentation de la température pourrait empêcher la cellule de l'inondation. Une température plus élevée permet d'activer les réactions sur la surface de catalyseur et accélère également le transport des réactifs. Ceci provoque une augmentation de la densité de courant locale.
- l'augmentation de la température d'humidification de l'anode de 70 à 85°C permet une présence d'une quantité plus importante de l'eau dans la cellule. D'où une meilleure hydratation de la membrane, ayant pour résultat une conductivité ionique plus élevée et une densité de courant plus élevée.
- On note qu'avec l'injection de l'eau liquide dans le mélange gazeux à l'anode on obtient une meilleure densité de courant moyenne et une distribution plus uniforme.
- Le fait d'alimenter la PEMFC en air et non en oxygène pur permet de diminuer la quantité d'eau liquide dans la cathode ce qui implique un risque d'inondation moins important.

- Le transport d'eau par diffusion de la cathode vers l'anode est insuffisant pour maintenir la membrane hydratée (conductrice) pour les hautes densités de courant. Par conséquent, les gaz dans le côté anode doivent être humidifié, et quand de l'air est utilisé au lieu de l'oxygène pur à la cathode, il doit également être humidifié.

On note également que l'étude paramétrique, permet de tirer des conclusions sur le comportement et les performances de la cellule PEM. Mais elle ne permet pas d'avoir un choix adéquat des paramètres de fonctionnement. Vu qu'à chaque cas on fixe tous les paramètres et sauf qu'un seul paramètre qui peut être manipulé.

## CHAPITRE 4

### OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES D'UNE PEMFC SOUMISE AUX CONDITIONS D'INONDATION PARTIELLE DE LA CATHODE

#### 4.1. Introduction

L'étude paramétrique et l'examinassions des effets des principales conditions de fonctionnement présentée dans la chapitre précédent, nous a permet de constater que l'augmentation de certain paramètres ont un impact positive sur le comportement de la cellule PEM, en termes de densité de courant locale, moyenne et l'état d'inondation. Alors que d'autres ont un effet négatif. Une analyse approfondie basé sur l'optimisation des paramètres de fonctionnement demeure inévitable.

L'amélioration des performances d'une cellule PEMFC, passe par la détermination des effets de divers paramètres de la cellule. Ces derniers comprennent les paramètres géométriques ainsi que ceux de fonctionnement. Les paramètres géométriques de la cellule sont très importants mais ne sont pas considérés en tant que variables pendant la mise en marche de la cellule. Alors qu'un choix adéquat des paramètres opératoires peut aboutir à une densité de puissance élevée de la cellule, et une prolongation de sa durée de vie [55]. Le recourt à l'optimisation des paramètres des piles à combustible a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches. Tandis que l'optimisation des paramètres de fonctionnement de la PEMFC sous des conditions d'inondation partielle de la cathode n'a pas été abordée clairement dans la littérature.

Dans un premier temps, on s'intéresse particulièrement a optimisé les paramètres de fonctionnement de la cellule PEM pour obtenir les meilleures performances en terme de densité de puissance. Il s'agit donc d'une résolution

d'un problème mono-objectif. L'Optimisation par Essaim Particulaire proposée par James Kennedy et *al.* [56] est adoptée pour la résolution du problème.

Dans un deuxième temps, on s'intéresse à optimiser les paramètres de fonctionnement de la cellule PEM pour obtenir les meilleures performances en termes de densité de puissance et une prolongation de la durée de vie de la cellule. Il s'agit donc d'une résolution d'un problème multi-objectifs où le résultat final de l'optimisation n'est plus donné par une solution unique mais plutôt par un ensemble de solutions qui représentent chacune un compromis entre les différents objectifs à optimiser. De nombreux algorithmes d'optimisation ont été développés dans ce contexte, parmi les plus significatifs d'entre eux figure Non-dominated Sorting Genetic Algorithm II (NSGA-II). Ce dernier est un algorithme évolutif multi-objectifs proposé par Deb et *al.* [57].

#### 4.2. Description générale de l'optimisation par essaim particulaire (PSO)

L'optimisation par essaim particulaire (OEP), ou Particle Swarm Optimization (PSO) en anglais, est un algorithme évolutionnaire qui utilise une population de solutions candidates pour développer une solution optimale au problème étudié. Cet algorithme a été proposé par, James Kennedy et Russell Eberhart [56]. Il s'inspire à l'origine du monde du vivant, plus précisément du comportement social des animaux évoluant en essaim, tels que les bancs de poissons et les vols groupés d'oiseaux. En effet, on peut observer chez ces animaux des dynamiques de déplacement relativement complexes, alors qu'individuellement chaque individu a une « intelligence » limitée, et ne dispose que d'une connaissance locale de sa situation dans l'essaim. L'information locale et la mémoire de chaque individu sont utilisées pour décider de son déplacement. Des règles simples, telles que « rester proche des autres individus », « aller dans une même direction » ou « aller à la même vitesse », suffisent pour maintenir la cohésion de l'essaim, et permettent la mise en œuvre de comportements collectifs complexes et adaptatifs.

L'essaim de particules correspond à une population d'agents simples, appelés particules. Chaque particule est considérée comme une solution du problème, où elle possède une position (le vecteur solution) et une vitesse. De plus, chaque particule possède une mémoire lui permettant de se souvenir de sa meilleure performance (en position et en valeur) et de la meilleure performance

atteinte par les particules «voisines» (informatrices): chaque particule dispose en effet d'un groupe d'informatrices, historiquement appelé son voisinage.

Un essaim de particules, qui sont des solutions potentielles au problème d'optimisation, « survole » l'espace de recherche, à la recherche de l'optimum global. Le déplacement d'une particule est influencé par les trois composantes suivantes :

1. Une composante d'inertie : la particule tend à suivre sa direction courante de déplacement.
2. Une composante cognitive : la particule tend à se diriger vers le meilleur site par lequel elle est déjà passée ;
3. Une composante sociale : la particule tend à se fier à l'expérience de ses congénères et, ainsi, à se diriger vers le meilleur site déjà atteint par ses voisins.

La stratégie de déplacement d'une particule est illustrée dans la figure 4.1.

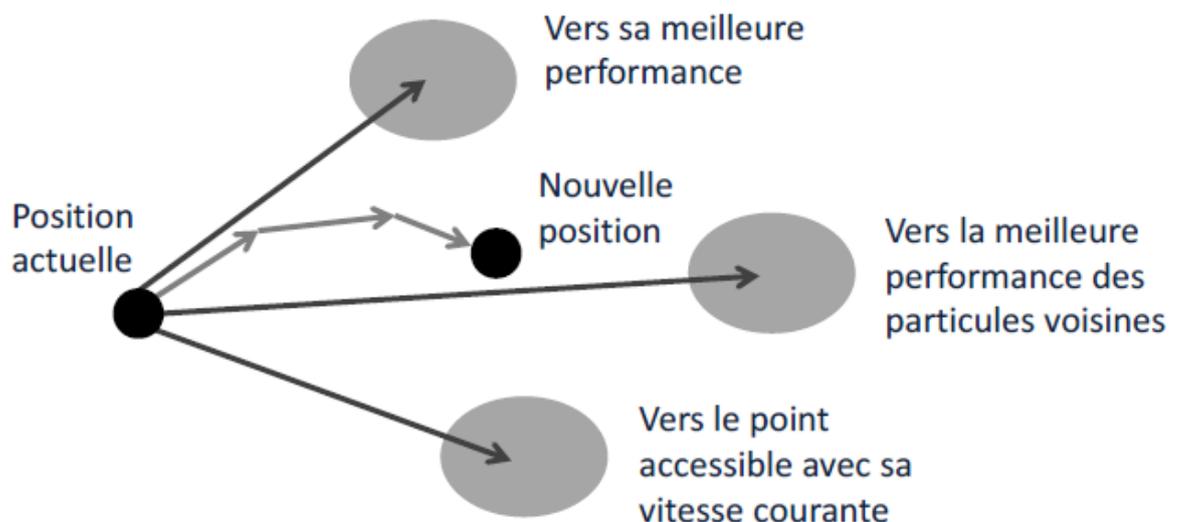


Figure 4.1: Déplacement d'une particule.

#### 4.2.1. Formulation mathématique

Dans un espace de recherche de dimension  $D$ , la particule  $i$  de l'essaim est modélisée par son vecteur position  $\vec{x}_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, \dots, x_{iD})$  et par son vecteur

vitesse  $\vec{v}_i = (v_{i1}, v_{i2}, \dots, v_{iD})$ . La qualité de sa position est déterminée par la valeur de la fonction objectif en ce point. Cette particule garde en mémoire la meilleure position par laquelle elle est déjà passée, que l'on note  $\vec{P}best_i = (pbest_{i1}, pbest_{i2}, \dots, pbest_{iD})$ . La meilleure position atteinte par les particules de l'essaim est notée.  $\vec{G}best_i = (gbest_{i1}, gbest_{i2}, \dots, gbest_{iD})$ . Nous nous référons à la version globale de PSO, où toutes les particules de l'essaim sont considérées comme voisines de la particule  $i$ , d'où la notation  $\vec{G}best = (global\ best)$ .

Au début de l'algorithme, les particules de l'essaim sont initialisées (positionnées) de manière aléatoire dans l'espace de recherche du problème. Lors de chaque itération, chaque particule est mise à jour en fonction de trois composantes, à savoir : sa vitesse actuelle  $v(t)$ , sa meilleure solution ( $p$ ) et la meilleure solution obtenue dans son voisinage ( $g$ ). En effet, à l'itération  $(t + 1)$ , le vecteur vitesse et le vecteur position sont calculés à partir de l'équation (4.1) et de l'équation (4.2), respectivement.

$$v_{i,j}^{t+1} = wv_{i,j}^t + c_1r_{1,i,j}^t[pbest_{i,j}^t - x_{i,j}^t] + c_2r_{2,i,j}^t[gbest_j^t - x_{i,j}^t], \quad j \in \{1,2, \dots, D\} \quad (4.1)$$

$$x_{i,j}^{t+1} = x_{i,j}^t + v_{i,j}^{t+1}, \quad j \in \{1,2, \dots, D\} \quad (4.2)$$

où  $w$  est une constante, appelée coefficient d'inertie ;  $c_1$  et  $c_2$  sont deux constantes, appelées coefficients d'accélération ;  $r_1$  et  $r_2$  sont deux nombres aléatoires tirés uniformément dans l'intervalle  $[0, 1]$ , à chaque itération ( $t$ ) et pour chaque dimension ( $j$ ).

Les trois composantes mentionnées ci-dessus (i.e. d'inertie, cognitive et sociale) sont représentées dans l'équation (4.1) par les termes suivants :

1.  $wv_{i,j}^t$  : correspond à la composante d'inertie du déplacement, où le paramètre  $w$  contrôle l'influence de la direction de déplacement sur le déplacement futur ;

2.  $c_1 r_{1,i,j}^t [pbest_{i,j}^t - x_{i,j}^t]$  : correspond à la composante cognitive du déplacement, où le paramètre  $c_1$  contrôle le comportement cognitif de la particule ;
3.  $c_2 r_{2,i,j}^t [gbest_j^t - x_{i,j}^t]$  : correspond à la composante sociale du déplacement, où le paramètre  $c_2$  contrôle l'aptitude sociale de la particule.

Des améliorations ont été apportées à l'algorithme de base, notamment du point de vue l'influence des paramètres sur la convergence de l'algorithme [58-61]. La combinaison des paramètres  $w$ ,  $c_1$  et  $c_2$  permet de régler l'équilibre entre les phases de diversification et d'intensification du processus de recherche [62]. Dans [61], Clerc et Kennedy ont démontré qu'une bonne convergence peut être obtenue en rendant dépendants ces paramètres. L'utilisation d'un coefficient de constriction  $\chi$  (ou facteur de constriction) permet de mieux contrôler la divergence de l'essaim. Cette variante de PSO, qui a été largement utilisée dans la littérature, est connue sous le nom de canonical PSO est choisie dans notre travail, car l'algorithme est plus stable et la convergence est plus sûre par rapport aux versions précédentes.

En utilisant le coefficient de constriction, l'équation (4.1) devient :

$$v_{i,j}(t+1) = \chi \left( v_{i,j}(t) + \emptyset_1 r_1 (pbest_{i,j}(t) - x_{i,j}(t)) + \emptyset_2 r_2 (gbest_j(t) - x_{i,j}(t)) \right) \quad (4.3)$$

Avec :

$$\chi = \frac{2}{\emptyset - 2 + \sqrt{\emptyset^2 - 4\emptyset}} \quad (4.4)$$

Où :

$$\emptyset = \emptyset_1 + \emptyset_2 \quad (4.5)$$

Les valeurs optimales de  $\emptyset_1$  et  $\emptyset_2$  ont été déterminées par Clerc et Kennedy [61], en effectuant de nombreux tests, en générale,  $\emptyset = 4.1$  et  $\emptyset_1 = \emptyset_2$ .

La procédure de calcul est résumée par un pseudo code où  $N$  est le nombre de particules de l'essaim.

### Pseudo code PSO

Initialisation aléatoire des positions et vitesses de chaque particule

Pour chaque particule  $i$ ,  $\mathbf{p}i = \mathbf{x}i$

Tant que le critère d'arrêt n'est pas atteint faire

Pour  $i=1$  à  $N$  faire

Déplacement de la particule à l'aide des équations (4.3) et (4.2)

Evaluation des positions

Mise à jour de  $\mathbf{p}$

Si  $f(\mathbf{x}i) < f(\mathbf{p}i)$  alors

$\mathbf{p}i = \mathbf{x}i$

Fin Si

Mise à jour de  $\mathbf{g}$

Si  $f(\mathbf{p}i) < f(\mathbf{g})$  alors

$\mathbf{g} = \mathbf{p}i$

Fin Si

Fin Pour

Fin Tant que

Le critère d'arrêt peut être différent suivant le problème posé. Si l'optimum global est connu a priori, on peut définir une erreur acceptable  $\varepsilon$  comme critère d'arrêt. Sinon, il est commun de fixer un nombre maximum d'évaluations de la fonction objectif ou un nombre maximum d'itérations comme critère d'arrêt.

Un organigramme détaillé de PSO considérant les étapes ci-dessus est représenté sur la figure (4.2).

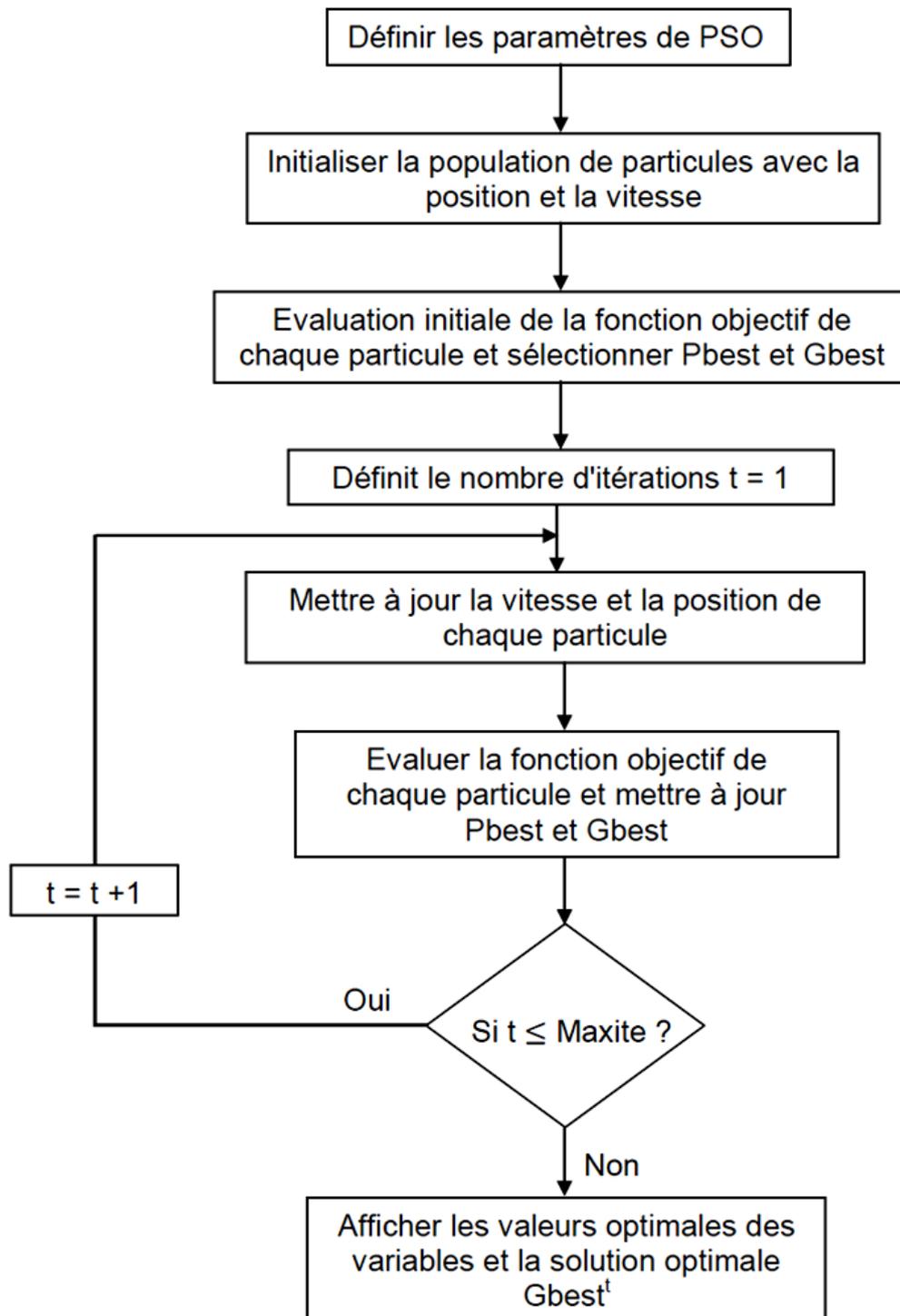


Figure 4.2 : Organigramme de l'algorithme PSO.

#### 4.3. Optimisation des paramètres de fonctionnement de la cellule PEM par l'algorithme PSO

Les principaux paramètres qui affectent les performances d'une PEMFC sont les paramètres de fonctionnement des deux côtés de la l'anode et de la cathode.

Le but recherche est de maximiser la densité de puissance que peut développer la cellule PEM. Nous avons donc, combinés le modèle développé dans le chapitre 2 avec l'algorithme PSO afin d'évaluer la densité de puissance maximale dans le domaine de recherche possible de chaque paramètre au lieu de tester des cas limités. La fonction objectif considérée est donnée par l'équation (4.6):

$$F_{obj_1} = \max.(I_{avg}) \quad (4.6)$$

$I_{avg}$ : densité moyenne du courant.

Les paramètres de PSO sélectionnés sont:

- taille de la population: 400
- nombre maximal d'itérations: 200

Les variables de décision qui ont été prise en compte dans l'optimisation ainsi que leurs limites supérieures et inférieures sont indiquées dans le tableau 4.1:

Tableau 4.1 : Valeurs des limites supérieures et inférieures des paramètres à optimiser (espace de recherche).

| Paramètres  | Limite inférieure | Limite supérieure |
|---|-------------------|-------------------|
| Température de la cellule, $T_s$ (°C)                         | 60                | 80                |
| Température des gaz à l'entrée de l'anode, $T_a^{in}$ (°C)    | 60                | 80                |
| Température des gaz à l'entrée de la cathode, $T_c^{in}$ (°C) | 60                | 80                |
| Pression à l'entrée de l'anode, $P_a^{in}$ (atm)              | 1.5               | 3                 |
| Presssion à l'entrée de la cathode, $P_c^{in}$ (atm)          | 1.5               | 3                 |
| Humidité relative à l'entrée de l'anode, $RH_a^{in}$ (%)      | 50                | 100               |
| Humidité relative à l'entrée de la cathode, $RH_c^{in}$ (%)   | 50                | 100               |
| Coefficient de stœchiométrie à l'anode, $S_a$                 | 1.2               | 1.8               |
| Coefficient de stœchiométrie à la cathode, $S_c$              | 1.8               | 2.5               |

#### 4.3.1. Résultat d'optimisation et discussion

En exécutant le code d'optimisation, les solutions sont générées pour les densités maximales du courant moyenne telles que présentées dans le tableau 4.2. Les valeurs obtenues pour les paramètres de fonctionnement donnent une densité maximale du courant moyenne de  $1.2983 \text{ A/cm}^2$ . La convergence de l'algorithme PSO vers la meilleure solution est également illustrée à la figure 4.3. On peut remarquer que aux soixante-seizièmes itérations; la fonction objectif atteinte sa valeur optimale.

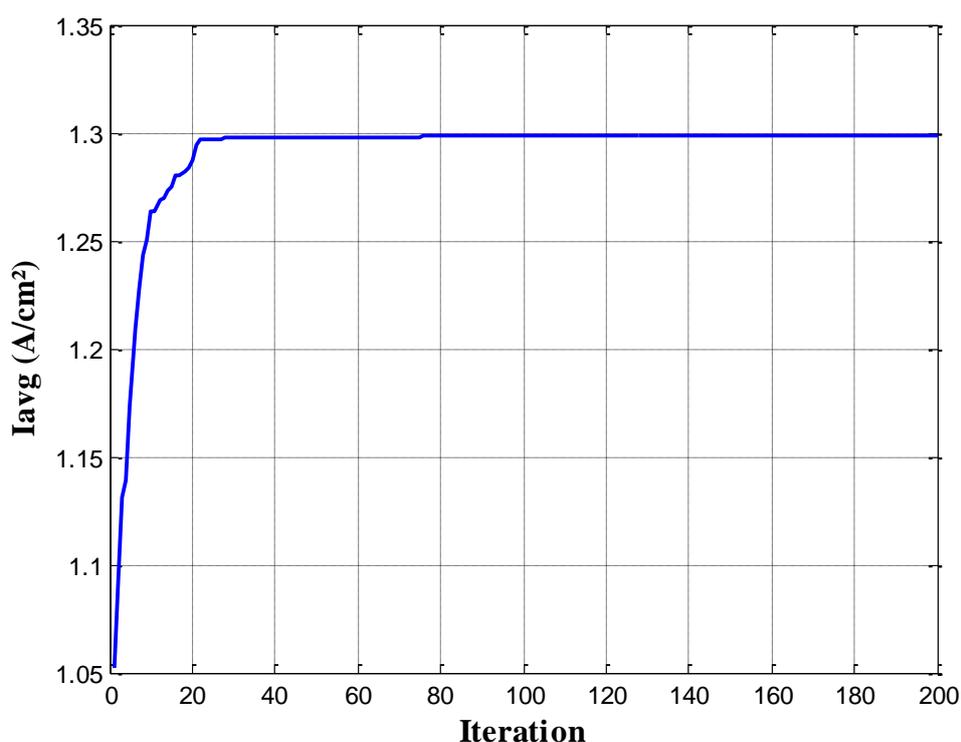


Figure 4.3 : Evolution de la densité du courant moyenne en fonction du nombre d'itération.

L'étude paramétrique de la cellule PEM présentée au chapitre 3 a montré qu'une, meilleure densité du courant moyenne ( $0.9579 \text{ A/cm}^2$ ) est obtenue lorsque, la température du mélange gazeux à l'entrée de l'anode et la cathode est choisie d'être la même que celle de la cellule ayant pour valeur  $80^\circ\text{C}$ , les autres paramètres de fonctionnement à l'entrée de la cellule sont similaires au cas de base. Ce cas d'étude sera comparé au cas de base et au cas de la cellule optimisée par PSO.

On note une amélioration satisfaisante des performances de la cellule optimisée en terme de densité de puissance ( $778.98 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$  contre

574.74X10<sup>-3</sup> W/cm<sup>2</sup> cas de  $T= 80^{\circ}\text{C}$  et 464.04X10<sup>-3</sup> W/cm<sup>2</sup> pour le cas de base). L'amélioration obtenue peut être justifiée par une analyse des ordres de grandeurs des paramètres de fonctionnement optimaux. Ou nous avons noté que, la cellule doit fonctionner à température élevée, la température du mélange gazeux à l'entrée de l'anode doit être similaire à celle de la cellule, alors que celle des mélange gazeux à l'entrée de la cathode doit être inférieure que celle de la cellule pour minimiser le taux de condensation. Une différence de pression entre l'anode et la cathode peut aider à réguler le flux d'eau dans la membrane, les gaz à l'entrée de l'anode doivent être humidifiés dont le but de favoriser le transport net d'eau par proton à travers la membrane. Une humidité relative à l'entrée de la cathode moins importante peut diminuer la condensation de la vapeur d'eau en eau liquide. L'augmentation du coefficient stœchiométrique conduit à une élévation du débit molaire. Pour le côté anode, on peut avoir donc, une amélioration de l'hydratation et de transport net de l'eau par proton à travers la membrane. D'où une meilleure conductivité ionique de la membrane. Pour le côté cathode une augmentation du débit d'air entraîne une diminution en eau liquide dans les canaux de distribution.

Tableau 4.2 : Valeurs des variables de décisions et de fonction objectif avant, après optimisation et cas de  $T= 80^{\circ}\text{C}$ .

|  | Cas de base             | cas d'étude ( $T=80^{\circ}\text{C}$ ) | Cellule optimisée (par PSO) |
|--|-------------------------|--|-----------------------------|
| <b>Variables de décision</b>                   |                         |  |                             |
| $T_s$ (°C)                                     | 70                      | 80                                     | 80                          |
| $T_a^{in}$ (°C)                                | 70                      | 80                                     | 80                          |
| $T_c^{in}$ (°C)                                | 70                      | 80                                     | 60                          |
| $P_a^{in}$ (atm)                               | 1.5                     | 1.5                                    | 1.5                         |
| $P_c^{in}$ (atm)                               | 1.5                     | 1.5                                    | 3                           |
| $RH_a^{in}$ (%)                                | 100                     | 100                                    | 100                         |
| $RH_c^{in}$ (%)                                | 100                     | 100                                    | 62.16                       |
| $S_a$  | 1.2                     | 1.2                                    | 1.8                         |
| $S_c$  | 1.8                     | 1.8                                    | 2.5                         |
| <b>Fonction objectif</b>                       |                         |  |                             |
| $I_{avg}$ (A/cm <sup>2</sup> )                 | 0.7734                  | 0.9579                                 | 1.2983                      |
| <b>Densité de puissance (W/cm<sup>2</sup>)</b> | 464.04X10 <sup>-3</sup> | 574.74X10 <sup>-3</sup>                | 778.98X10 <sup>-3</sup>     |

Les figures (4.4) et (4.5) montrent respectivement, la variation du débit molaire en eau liquide et la distribution de la densité du courant locale le long du canal d'écoulement pour les cas cités dans le tableau 4.2. A partir de la figure (4.4) on constate que la condensation d'eau survenant dans la cathode pour la cellule optimisée est moins importante. Une amélioration des performances en termes de densité de courant locale est obtenue, comme le montre la figure (4.5).

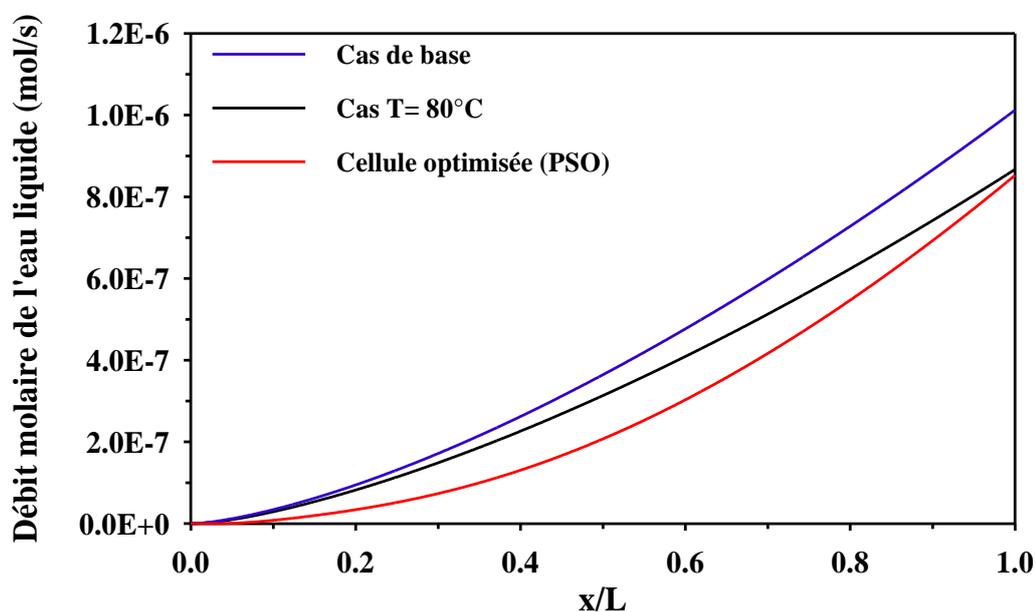


Figure 4.4 : Variation du débit molaire de l'eau liquide le long du canal d'écoulement.

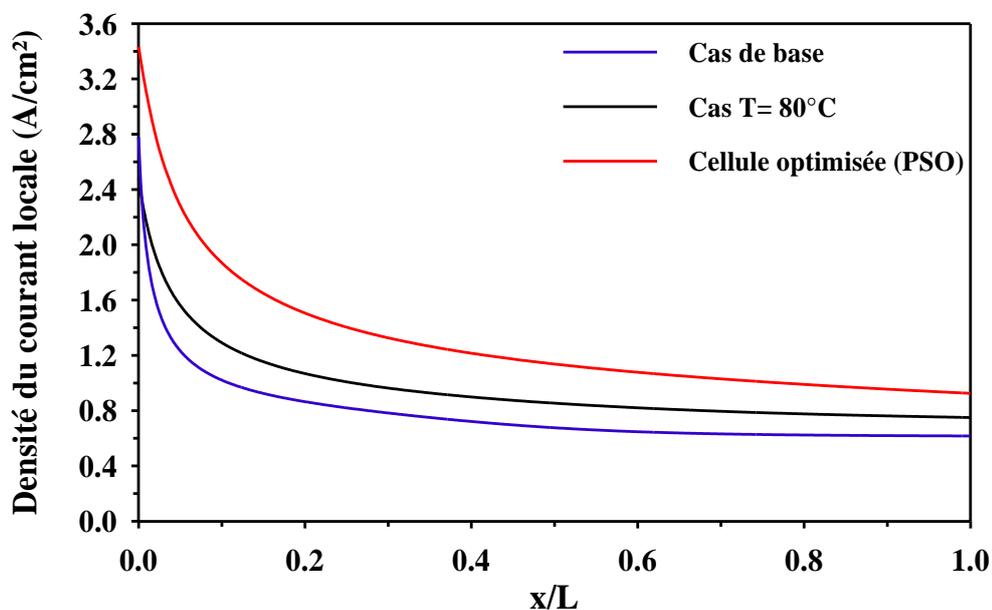


Figure 4.5: Profil de densité du courant locale le long du canal d'écoulement.

Malgré que les résultats obtenus montrent que la cellule optimisée présente de bonnes performances. Il faut noter que la distribution non uniforme de sa densité du courant locale conduit à une diminution de sa durée de vie. Donc, il faut trouver un compromis entre performance et prolongation de la durée de vie. Dans ce contexte, Il s'agit donc d'une résolution d'un problème multi-objectifs. Nous présentons ci-dessous l'algorithme NSGA-II qui sera utilisé pour la résolution du problème.

#### 4.4. Description générale du NSGA-II

Deb et *al.* [57] ont proposé une nouvelle version de l'algorithme NSGA le NSGA-II. Dans cette deuxième version, les auteurs tentent de résoudre toutes les critiques faites sur NSGA : complexité, non élitisme et utilisation du sharing.

La complexité de l'algorithme NSGA est notamment due à la procédure de création des différentes frontières. Pour diminuer la complexité de calcul de NSGA, Deb et *al.* [57] ont proposé une modification de la procédure de tri de la population en plusieurs frontières. Le NSGA-II est considéré comme étant plus efficace que son prédécesseur car:

- 1- Il utilise une approche élitiste qui permet de sauvegarder les meilleures solutions trouvées lors des générations précédentes.
- 2- Il utilise une procédure de tri plus rapide basée sur la non-dominance.
- 3- Il ne nécessite aucun réglage de paramètres.
- 4- Il utilise un opérateur de comparaison basé sur un calcul de la distance de Crowding (surpeuplement).

NSGA-II [57] est un algorithme élitiste n'utilisant pas d'archive externe pour stocker l'élite. Pour gérer l'élitisme, NSGA-II assure qu'à chaque nouvelle génération, les meilleurs individus rencontrés soient conservés.

Dans cet algorithme, à chaque génération  $t$  une population de parents ( $P_t$ ) de taille ( $N$ ) et une population d'enfants ( $Q_t$ ) de même taille sont assemblées pour former une nouvelle population ( $R_t = P_t \cup Q_t$ ), comme illustré sur la figure 4.6. Cet assemblage a pour objectif d'assurer l'élitisme. La population  $R_t$  qui est de taille ( $2N$ ) est ensuite triée selon un critère de non-dominance pour identifier les

différents fronts  $F_1, F_2, F_3 \dots$  etc. Les meilleurs individus vont se retrouver dans le ou les premiers fronts. Une nouvelle population parent ( $P_{t+1}$ ) est formée en ajoutant les fronts au complet (premier front  $F_1$ , second front  $F_2$ , etc.) tant que ceux-ci ne dépassent pas  $N$ . Si le nombre d'individus présents dans ( $P_{t+1}$ ) est inférieur à ( $N$ ), une procédure de *crowding* est appliquée sur le premier front suivant, ( $F_i$ ), non inclus dans ( $P_{t+1}$ ).

Le but de cet opérateur est d'insérer les  $(N-|P_{t+1}|)$  meilleurs individus qui manquent dans la population ( $P_{t+1}$ ). Les individus de ce front sont utilisés pour calculer la distance de *crowding* entre deux solutions voisines.

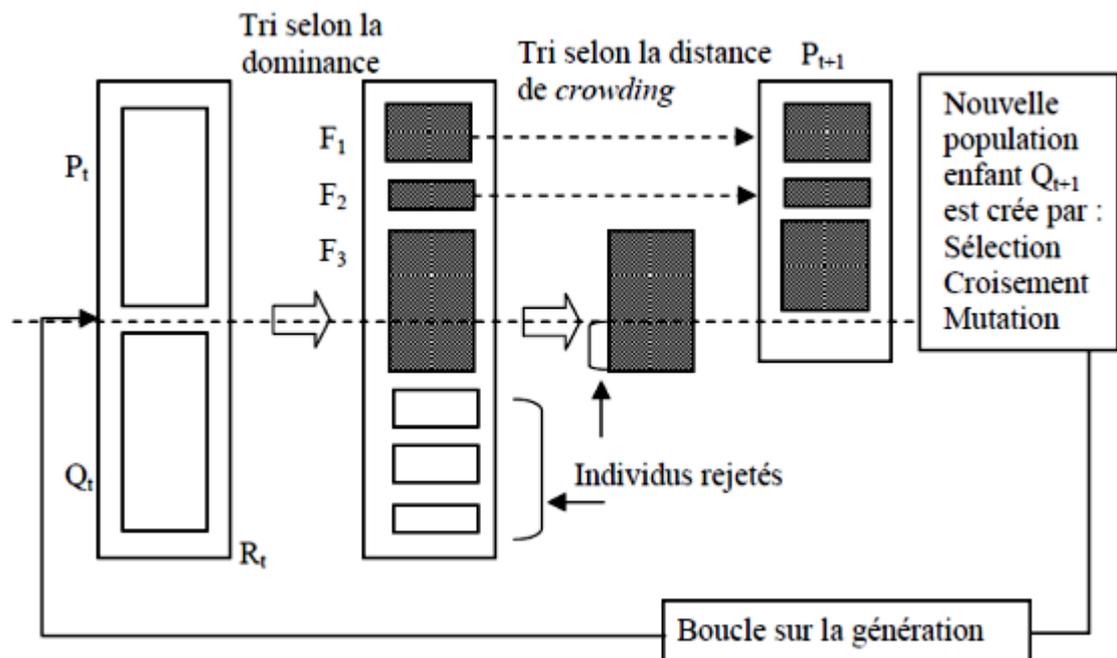


Figure 4.6 : Principe général de l'algorithme NSGA-II [57].

Une fois que les individus appartenant à la population ( $P_{t+1}$ ) sont identifiés, une nouvelle population enfant ( $Q_{t+1}$ ) est créée par sélection, croisement et mutation.

La sélection par tournoi est utilisée mais le critère de sélection est maintenant basé sur l'opérateur de comparaison ( $\prec_n$ ) défini ci-dessous. Le processus continu, d'une génération à la suivante, jusqu'à un critère d'arrêt. Les différentes étapes décrites ci-dessus de l'algorithme NSGA-II sont résumés dans l'itération suivante:

### Une itération de NSGA-II

La population est initialisée aléatoirement en basant sur la gamme et les contraintes du système.

On utilise un facteur  $K$  prélevé aléatoirement entre zéro et un, l'initialisation se fait comme suit :

$$U^i(j) = U^i(j)_{min} + K (U^i(j)_{max} - U^i(j)_{min}) \quad i = 1, \dots, N \quad \text{et}, j = 1, \dots, V \quad (4.7)$$

Avec :  $N$  est le nombre des individus de la population et  $V$  le nombre des variables de décisions du chromosome.

Après initialisation aléatoire de la population initiale  $P_0$ , une itération de NSGA-II se déroule comme suit :

1. Créer  $Q_t$  à partir de  $P_t$  en utilisant le tournoi et en appliquant des opérateurs de variation génétique aux individus gagnants.
2. Réunir les populations des parents et des enfants  $R_t = P_t \cup Q_t$ . Trier l'ensemble résultant  $R_t$  en sous-ensemble  $F_i$ .
3. Soit une nouvelle population  $P_{t+1} = \emptyset$ . Soit le compteur des sous-ensembles non-dominés  $i=1$ .
4. Tant que  $|P_{t+1}| + |F_i| < N$ ,  $P_{t+1} \leftarrow P_{t+1} \cup F_i$  et  $i \leftarrow (i+1)$ .
5. Ordonner l'ensemble  $F_i$  selon les "distance de surpeuplement" (*crowding distance*) et inclure  $N - |P_{t+1}|$  solutions ayant les valeurs de distance les plus grandes dans la population  $P_{t+1}$ .

Il est important de noter que le tri de  $R_t$  en sous-ensembles non-dominés fait en stade 1 et le remplissage de la population  $P_{t+1}$  peuvent être effectués simultanément. Chaque fois qu'un nouveau front est trouvé on vérifie s'il peut rentrer dans  $P_{t+1}$  entièrement si ce n'est pas le cas, le processus du ranking s'arrête.

#### 4.4.1. Calcul de la distance de crowding (distance de surpeuplement)

La distance de crowding d'une solution particulière ( $i$ ) se calcule en fonction du périmètre de l'hypercube ayant comme sommets les points les plus proches de ( $i$ ) sur chaque objectif. Sur la figure 4.7, est représenté l'hypercube en deux

dimensions associé au point ( $i$ ). Le calcul de la distance de crowding nécessite, avant tout, le tri des solutions selon chaque objectif, dans un ordre ascendant. Ensuite, pour chaque objectif, les individus possédant des valeurs limites se voient associés une distance infinie ( $\infty$ ). Pour les autres solutions intermédiaires, on calcule une distance de crowding égale à la différence normalisée des valeurs de fonctions objectifs de deux solutions adjacentes. Ce calcul est réalisé pour chaque objectif. La distance de crowding d'une solution est obtenue en sommant les distances correspondantes à chaque objectif. Une fois toutes les distances sont calculées, il ne reste plus qu'à trier par ordre décroissant et à sélectionner les individus possédant la plus grande valeur de crowding.

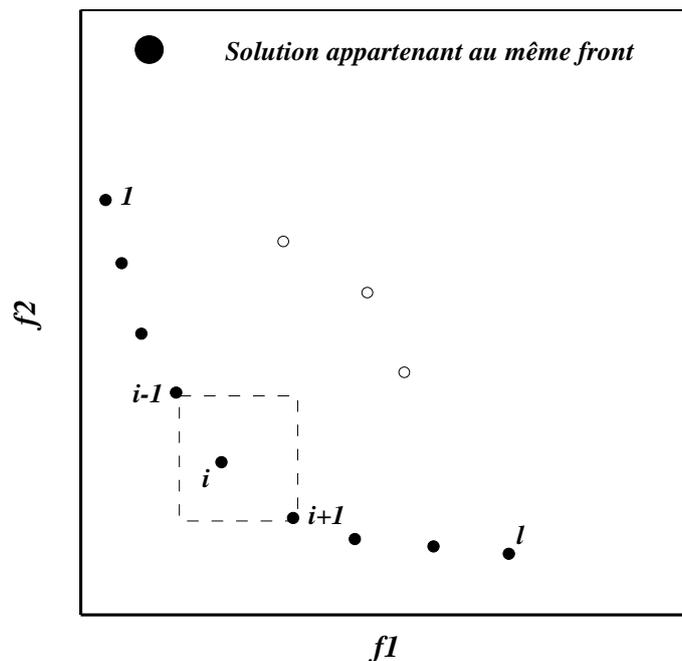


Figure 4.7 : Distance de crowding.

L'algorithme suivant résume les étapes de calcul de la distance de crowding :

---

**Algorithme 1** Calcul de la distance de crowding pour chaque solution du front

---

- 1:  $l = |I|$ , nombre de solutions dans le Front  $I$
- 2: Pour chaque solution  $i$  poser  $I[i]_{distance} = 0$ , Initialisation des distances.
- 3: Pour chaque objectif  $m$ :

- $I = \text{trier}(I, m)$ , trier  $I$  par ordre croissant selon le critère  $m$
- $I[1]_{distance} = I[l]_{distance} = +\infty$
- Pour  $i=2$  jusqu'à  $l-1$  faire-Pour  $i=2$  jusqu'à  $l-1$  faire

$$I[i]_{distance} = I[i]_{distance} + \left( \frac{f_m^{i+1} - f_m^{i-1}}{f_m^{Max} - f_m^{Min}} \right)$$


---

Dans cet algorithme,  $f_m^{i+1}$  et  $f_m^{i-1}$  représentent respectivement les valeurs de la  $m$ ème fonction objectif des solutions  $i + 1$  et  $i - 1$  alors que les paramètres  $f_m^{Max}$  et  $f_m^{Min}$  désignent les valeurs maximale et minimale de la  $m$ ème fonction objectif.

#### 4.4.2. Opérateur de crowding de comparaison ( $\prec_n$ )

Cet opérateur est utilisé pour guider le processus de sélection comme suit : chaque solution ( $i$ ) de la population est identifiée par son rang  $i_{rank}$  et sa distance de crowding  $i_{distance}$ .

L'opérateur  $\prec_n$ , défini ci-dessous, permet d'établir un ordre de préférence entre deux solutions:

$$i \prec_n j \text{ si } (i_{rank} < j_{rank})$$

$$\text{ou } (i_{rank} = j_{rank}) \text{ et } (i_{distance} > j_{distance})$$

Entre deux solutions de fronts différents, on préfère la solution avec le plus petit front. Pour deux solutions qui appartiennent au même front, on préfère la solution située dans une région dépeuplée, c'est-à-dire la solution possédant la plus grande valeur de distance de crowding.

#### 4.4.3. Opérateurs génétiques du NSGA-II

Selon Deb et al. [57], pour les algorithmes génétiques utilisant le codage réel, on utilise le croisement binaire simulé (SBX) avec une probabilité de croisement  $P_c = 0.9$  et la mutation polynomiale avec une probabilité de mutation

$P_m = \frac{1}{n}$  où  $n$  est le nombre de variables de décision. Le croisement est effectué

après avoir effectué la sélection des meilleurs parents pour faire la reproduction.

##### 4.4.3.1. Opérateur de sélection

Après affectation des rangs aux individus en appliquant le critère de Pareto, on calcul la crowding distance des individus de la population parents. La sélection des individus parents pour faire le croisement est exécutée en utilisant l'opérateur de comparaison crowded ( $\prec_n$ ).

#### 4.4.3.2. Le croisement SBX

Le croisement est un principal opérateur pour produire des nouveaux chromosomes. L'objectif est d'enrichir la diversité de la population en manipulant la structure des chromosomes. Les enfants sont générés par la relation suivante [63, 64].

$$C_{1,k} = \frac{1}{2}[(1 - \beta_k)p_{1,k} + (1 + \beta_k)p_{2,k}] \quad (4.8)$$

$$C_{2,k} = \frac{1}{2}[(1 + \beta_k)p_{1,k} + (1 - \beta_k)p_{2,k}] \quad (4.9)$$

où :

$C_{i,k}$  : Est l' $i^{\text{ème}}$  enfant avec  $k^{\text{ème}}$  composent (gène).

$p_{i,k}$  : Est le parent sélectionné.

$\beta_k (\geq 0)$  : Est un échantillon peut être obtenu à partir d'un nombre  $u$  aléatoire uniformément prélevé entre (0 et 1).

$$\beta_k = (2u)^{\frac{1}{(\eta_c+1)}} \quad \text{si } u \leq \frac{1}{2} \quad (4.10)$$

$$\beta_k = \frac{1}{[2(1-u)]^{\frac{1}{(\eta_c+1)}}} \quad \text{si } \frac{1}{2} < u \leq 1 \quad (4.11)$$

$$k = 1, \dots, V,$$

Avec :

$V$  : le nombre de variable de décision.

$\eta_c$  : indices de distribution pour les opérations de croisement.

#### 4.4.3.3. La mutation polynomiale

La mutation polynomiale est une modification aléatoire de la valeur d'un gène utilisant la relation suivante :

$$c_k = p_k + (p_k^{\max} - p_k^{\min})\delta_k \quad (4.12)$$

Où :  $c_k$  : c'est l'enfant et  $p_k$  le parent.

$\delta_k$  : est une petite variation qui est calculée à partir d'une distribution polynomial en employant le nombre  $r$  aléatoire uniformément prélevé entre (0 et 1):

$$\delta_k = (2r)^{\frac{1}{(\eta_m+1)}} - 1 \quad \text{si } r < \frac{1}{2} \quad (4.13)$$

$$\delta_k = 1 - [2(1-r)]^{\frac{1}{(\eta_m+1)}} \quad \text{si } r \geq \frac{1}{2} \quad (4.14)$$

$$k = 1 \dots V,$$

Avec :

$V$  : Le nombre de variables de décision.

$\eta_m$  : L'index de distribution de la mutation.

#### 4.4.3.4. Critères d'arrêt

Puisque les AGs sont des méthodes de recherches stochastiques, il est difficile de spécifier de façon rigoureuse des critères de convergence. Par exemple, la performance d'une population peut rester stable pour un certain nombre de générations avant qu'un individu supérieur puisse apparaître. Ainsi, l'application d'un critère d'arrêt devient une vraie problématique. Une pratique commode est d'arrêter l'AG après un certain nombre de générations et d'examiner ensuite la qualité de la solution trouvée par rapport à la définition du problème.

Un nombre typique de générations peut aller de 50 jusqu'à 5000 générations. Par ailleurs, d'autres critères peuvent être appliqués pour déterminer l'arrêt de l'AG tels que :

- L'amélioration de la solution ne dépasse plus un certain seuil.
- La fonction objectif du problème atteint une valeur donnée.
- Le temps de calcul atteint une valeur prédéterminée.

La figure (4.8) illustre l'organigramme de l'algorithme NSGA-II.

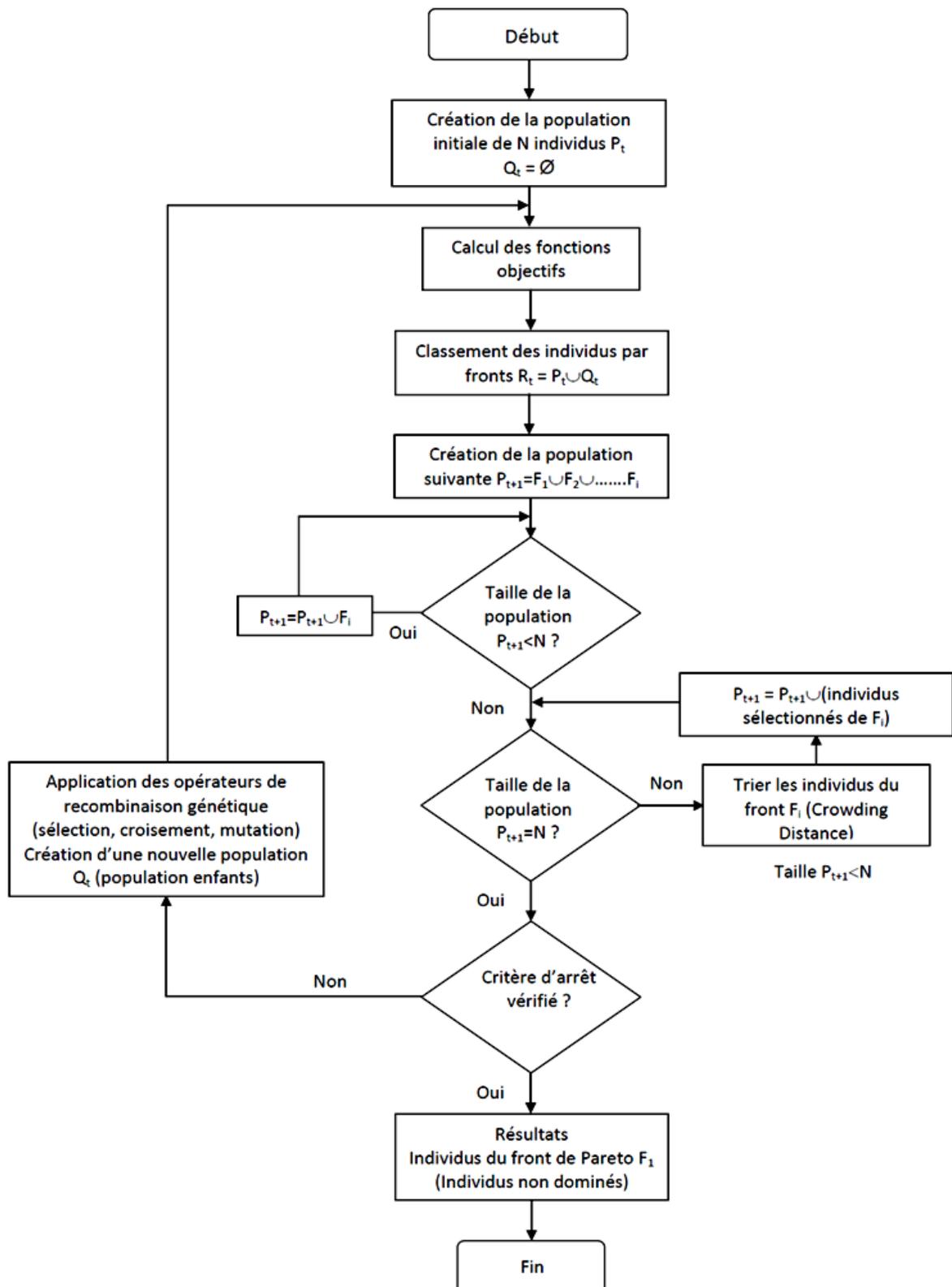


Figure 4.8 : Organigramme de l'algorithme NSGA-II.

#### 4.5. Optimisation des paramètres de fonctionnement de la cellule PEM par NSGA-II

De point de vue pratique, les performances de la cellule PEM doivent être évaluées sur la base de la densité de courant moyenne obtenue et de ses distributions le long des canaux. L'objectif est d'obtenir une densité de courant moyenne aussi élevée que possible et en même temps, la déviation de la densité de courant locale autour de sa valeur moyenne doit être aussi faible que possible. La première exigence garantit une densité de puissance élevée, alors que la dernière est nécessaire pour la durabilité du système. Plus l'écart type est faible, plus la distribution de la densité de courant le long du canal de la cellule est uniforme. Ceci entraîne un prolongement de la durée de vie de la pile à combustible PEM. De plus une distribution uniforme de la densité de courant, empêche la surchauffe locale qui entraîne un vieillissement accéléré et des puissances plus faibles.

##### 4.5.1. Fonctions objectifs et variables de décisions

Pour l'évaluation des objectifs cités précédemment, le calcul d'un plus grand de cas est nécessaire. Malheureusement, sur le plan expérimental un grand nombre d'expériences est nécessaire, ce qui prend beaucoup de temps et un coût très cher. Pour surmonter ce défi. Les paramètres de fonctionnement de la cellule à combustible PEM ont été optimisés en utilisant l'algorithme NSGA-II. L'objectif est d'obtenir une densité de puissance la plus élevée possible et de minimiser la dispersion de la densité de courant le long du canal à partir de sa valeur moyenne. Les fonctions objectifs considérées sont les suivantes:

$$Fobj_1 = max.( I_{avg} ) \quad (4.15)$$

$$Fobj_2 = min.( Sd ) \quad (4.16)$$

Ou  $I_{avg}$  est la valeur moyenne de la densité de courant le long de la cellule et  $Sd$  est l'écart-type de la densité de courant donnée par :

$$Sd = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I(x_i) - I_{avg})^2}{n+1}} \quad (4.17)$$

Pour la résolution du problème, l'algorithme NSGA-II est utilisé. Les paramètres sélectionnés utilisés dans ce travail sont:

- taille de la population: 400
- nombre de génération: 1000
- probabilité de croisement: 80%
- probabilité de mutation: 10%

Les variables de décision qui ont été prise en compte dans l'optimisation ainsi que leurs limites supérieures et inférieures sont ceux indiquées dans le tableau 4.1.

#### 4.5.2. Résultats d'optimisation

Le résultat du front de Pareto optimal est représenté sur la figure 4.9. Il révèle clairement que le cas de base étudiée représentée par le point (D) n'appartient pas aux solutions non dominées. Les deux fonctions objectifs sont antagonistes, l'amélioration de la densité de courant moyenne entraîne une augmentation de l'écart type. Une bonne répartition des solutions sur le front de Pareto peut être également observée. Le tableau 4.3 illustre la solution (B), les deux solutions extrêmes (A) et (C), et le cas de base. Le point (A) est un résultat optimal correspondant au cas où l'écart type de la densité de courant est supposé être la seule fonction objectif. De même, le point (C) est un résultat optimal où la densité de courant moyenne est considérée comme la seule fonction objectif. Cette solution extrême est pratiquement identique à celle trouvée par l'algorithme PSO. Ce qui confirme qu'il s'agit d'un optimum global.

Tableau 4.3 : Comparaison de trois solutions non dominées sélectionnées sur la courbe optimale de Pareto et le cas de base.

|                                | A      | B      | C      | D      |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $I_{avg}$ (A/cm <sup>2</sup> ) | 0.7476 | 1.0746 | 1.2982 | 0.7734 |
| $Sd$ (A/cm <sup>2</sup> )      | 0.0197 | 0.1571 | 0.4474 | 0.2567 |

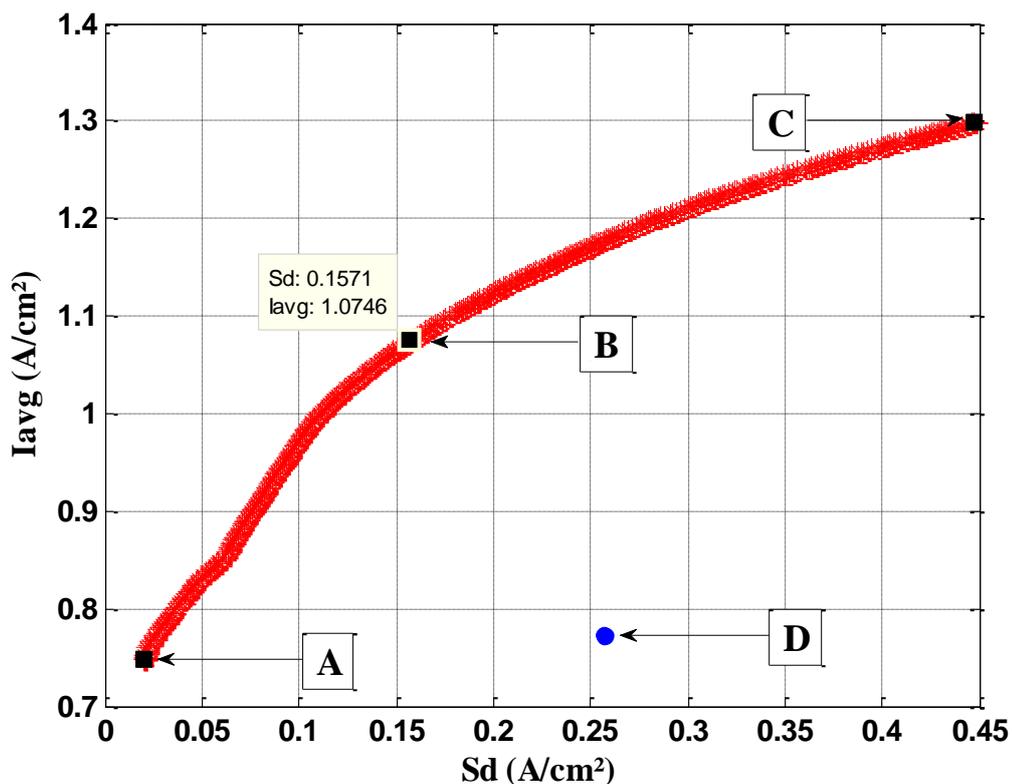


Figure 4.9 : La distribution des solutions Pareto-optimal (front de Pareto) en utilisant NSGA-II où la densité de courant moyenne et l'écart-type de la densité de courant sont deux fonctions objectives.

Les paramètres de fonctionnement ainsi que les résultats obtenus pour le cas de base et la cellule optimisée (point B) sont présentés dans le tableau 4.4. Le point (B) est une solution non dominée appartenant à la courbe de Pareto optimal. Cette solution satisfait les deux objectifs suivants : une densité de courant moyenne plus élevée et un écart type plus faible par rapport au cas de base. On constate que la densité de courant moyenne de la cellule optimisée augmente de 38,94% et l'écart-type diminue de 38,8 %.

Tableau 4.4 : Valeurs des variables de décisions et de fonctions objectifs avant et après optimisation.

|  | Cas de base           | Cellule optimisée (NSGA-II) |
|--|-----------------------|-----------------------------|
| <b>Variables de décisions</b>                                      |                       |                             |
| Température de la cellule, $T_s$ (°C)                              | 70                    | 80                          |
| Température des gaz à l'entrée de l'anode, $T_a^{in}$ (°C)         | 70                    | 80                          |
| Température des gaz à l'entrée de la cathode, $T_c^{in}$ (°C)      | 70                    | 70.93                       |
| Pression à l'entrée de l'anode, $P_a^{in}$ (atm)                   | 1.5                   | 1.5                         |
| Pression à l'entrée de la cathode, $P_c^{in}$ (atm)                | 1.5                   | 3                           |
| Humidité relative à l'entrée de l'anode, $RH_a^{in}$ (%)           | 100                   | 61.11                       |
| Humidité relative à l'entrée de la cathode, $RH_c^{in}$ (%)        | 100                   | 98.43                       |
| Coefficient de stœchiométrie à l'anode, $S_a$                      | 1.2                   | 1.8                         |
| Coefficient de stœchiométrie à la cathode, $S_c$                   | 1.8                   | 2.5                         |
| <b>Fonctions objectifs</b>   |                       |                             |
| $I_{avg}$ (A/cm <sup>2</sup> )                                     | 0.7734                | 1.0746                      |
| $Sd$ (A/cm <sup>2</sup> )  | 0.2567                | 0.1571                      |
| <b>Débits molaires</b>   |                       |                             |
| Débit molaire de l'hydrogène à l'entrée, (mol/s)                   | $9.62 \times 10^{-6}$ | $2.0 \times 10^{-5}$        |
| Débit molaire de la vapeur d'eau à l'entrée de l'anode, (mol/s)    | $2.46 \times 10^{-6}$ | $4.67 \times 10^{-6}$       |
| Débit molaire de l'oxygène à l'entrée, (mol/s)                     | $7.22 \times 10^{-6}$ | $1.39 \times 10^{-5}$       |
| Débit molaire de la vapeur d'eau à l'entrée de la cathode, (mol/s) | $8.78 \times 10^{-6}$ | $7.72 \times 10^{-6}$       |

Les figures (4.10-4.17) montrent la variation de divers paramètres de la cellule PEM le long du canal d'écoulement pour le cas de base et celui de la cellule optimisée. L'amélioration de la densité de courant après optimisation est illustrée sur la figure 4.10. Dans le cas de base, la densité de courant est plus élevée à l'entrée, ceci est dû au fait que les gaz sont plus humidifiés par rapport au cas de la cellule optimisée. La même tendance est observée pour le profil de la conductivité ionique de la membrane sur la figure 4.11. Pour le cas de base,

lorsque les réactions se produisent le long du canal, l'eau migre de l'anode vers la cathode entraînant une diminution de l'activité de l'eau à l'anode (figure 4.12), une diminution du coefficient de transport net des molécules d'eau par proton (figure 4.13) et une diminution de la conductivité ionique de la membrane, de plus l'accumulation de l'eau liquide à la cathode (figure 4.15) causée par la réaction électrochimique et l'eau qui migre de l'anode à la cathode entraînant une inondation partielle de la cathode (figure 4.16). L'inondation commence à l'interface membrane-catalyseur et se développe dans la GDL vers les canaux d'écoulement. Sous ces conditions d'inondation, l'eau liquide replissant les pores du GDL et limitant le transport de l'oxygène vers la surface active du catalyseur causant une diminution de la densité de courant. Une augmentation de la température du mélange gazeuse est également notée à la cathode (figure 4.17). Elle est due à la chaleur latente de condensation de l'eau. La température du mélange gazeux à l'anode est maintenue constante car les gaz entrent à la même température que celle de la cellule, et aucun changement de phase ne s'est produit.

Malgré l'augmentation du débit molaire de l'hydrogène ainsi que celui de la vapeur d'eau à l'entrée du canal de l'anode pour la cellule optimisée ; on constate sur les figures 4.11, 4.12 et 4.13 que la conductivité de la membrane, l'activité de l'eau à l'anode et le coefficient de transport nette de molécules d'eau par proton sont plus élevés pour le cas de base ; ceci est attribué au fait que le mélange gazeux est complètement saturé près de l'entrée de l'anode. Dans le reste du canal l'humidité relative plus élevée à l'anode de la cellule optimisée entraîne une augmentation du coefficient de transfert net de molécules d'eau par proton et une conductivité de membranaire plus élevée et, par conséquent, une densité de courant plus élevée par rapport au cas de base (figure 4.10). Une comparaison des pertes de tension du cas de base et celui de la cellule optimisée est montrée par la figure 4.14. On constate une diminution des pertes par activation de la cellule optimisée. Alors que les pertes ohmiques ont subi une augmentation par rapport au cas de base. Il est également à noter qu'une température du mélange gazeux à la cathode moins élevée que celle de la cellule (figure 4.17) peut réduire la génération en eau liquide à la cathode et par conséquent le degré de la saturation en eau liquide diminue comme le montre respectivement les figures 4.15 et 4.16. Une saturation en eau liquide nulle pour  $x/L < 0.12$  pour la cellule

optimisée s'explique par le fait que la pression de la vapeur d'eau à la cathode est inférieure à la pression de saturation.

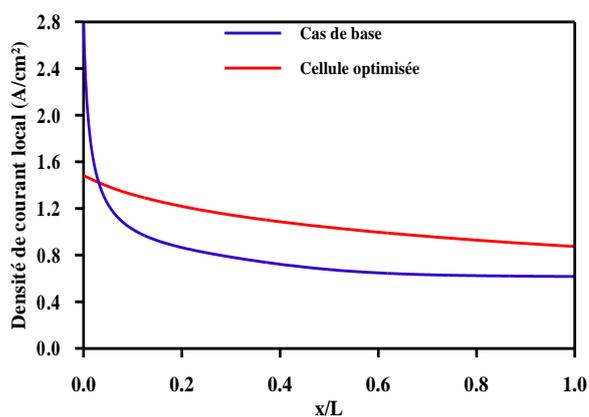


Figure 4.10 : Variation de la densité du courant locale.

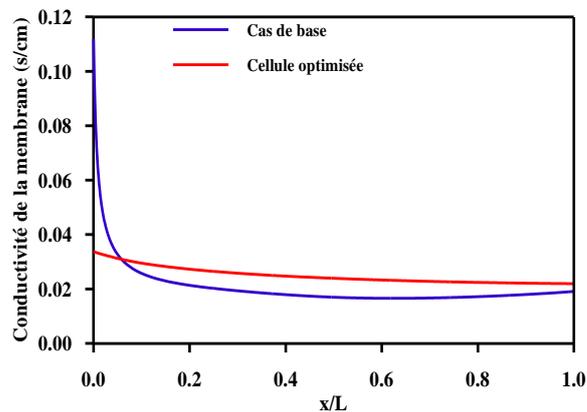


Figure 4.11 : Variation de la conductivité de la membrane.

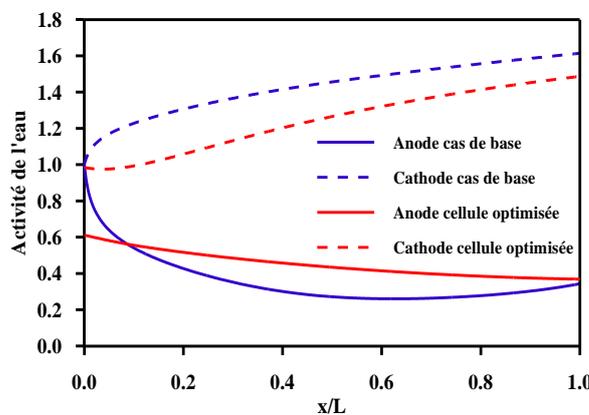


Figure 4.12 : Evolution de l'activité de l'eau.

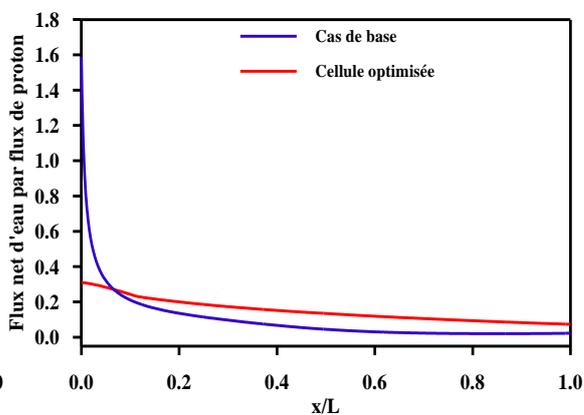


Figure 4.13 : Evolution du flux net d'eau par flux de proton.

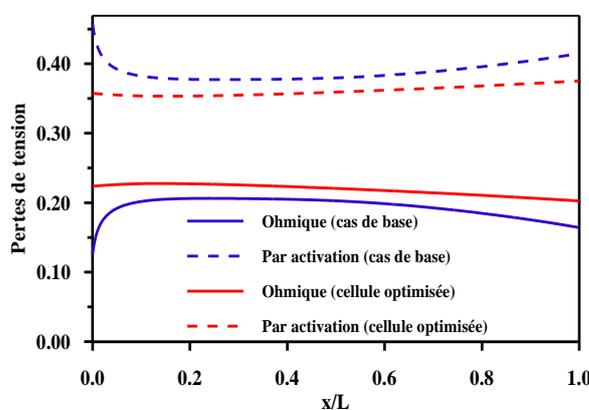


Figure 4.14 : Variation des surtensions ohmiques et par activation.

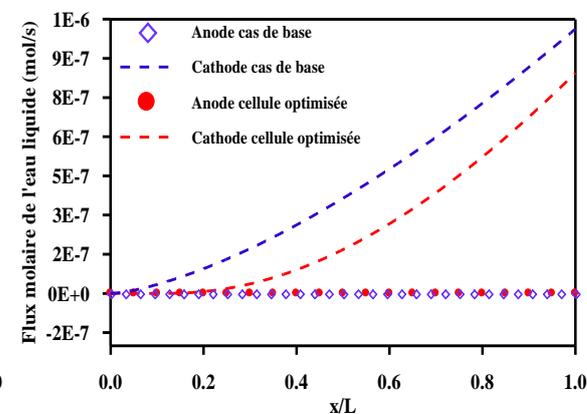


Figure 4.15 : Variation du flux molaire d'eau liquide.

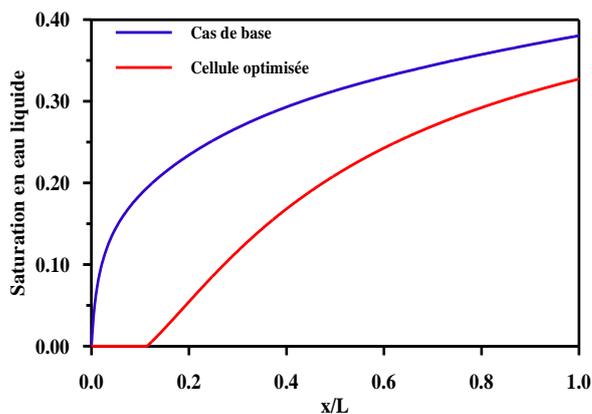


Figure 4.16 : Evolution de la saturation en eau liquide.

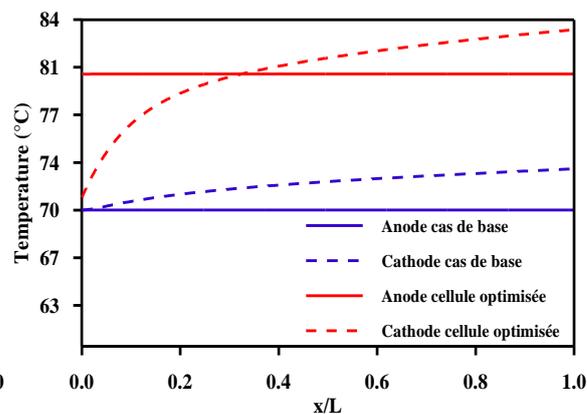


Figure 4.17 : Evolution de la température du mélange gazeux.

La fraction molaire de la vapeur d'eau,  $\beta$  (eq. 4.18), définie comme étant la fraction molaire de la vapeur dans le mélange (vapeur, eau liquide) à la cathode est calculée le long du canal pour le cas de base et le cas de cellule optimisée. Comme le montre la figure 4.18, la fraction molaire est supérieure à 96,23% (cas de cellule optimisée), insuffisantes pour entraîner un écoulement bi-phasique majeur le long du canal. Cela signifie que l'eau liquide dans le canal de gaz existe en très petites quantités et n'interfère pas avec le transport de la phase gazeuse.

$$\beta = \frac{N_{w,c}^v(x)}{N_{w,c}^l(x) + N_{w,c}^v(x)} \quad (4.18)$$

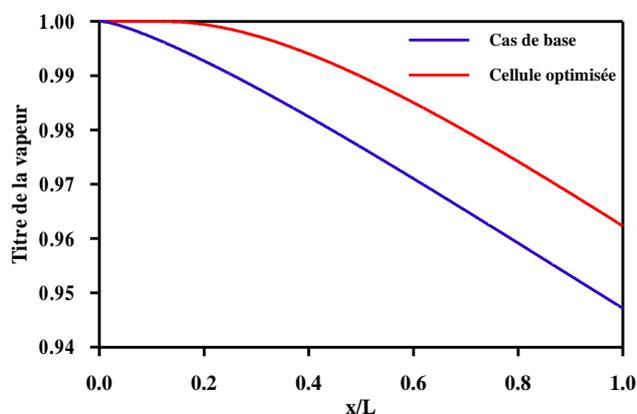


Figure 4.18 : Variation de la fraction molaire de la vapeur d'eau.

#### 4.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté et appliqué des méthodes d'optimisations mono et multi-objectifs nécessaires à l'optimisation des paramètres de fonctionnement d'une PEMFC. Quant au choix de la méthode d'optimisation, il faut tenir compte du nombre de critères de performance défini, s'il s'agit d'un seul critère ou de plusieurs critères.

Dans un premier temps, nous avons proposé de maximiser la densité de puissance d'une cellule unitaire de pile à combustible de type PEM. Le problème est formulé sous forme mono-objectif. L'optimisation par essaim particulaire (PSO) a été adoptée et les paramètres optimaux de fonctionnement ont été déterminés.

En réalité, les concepteurs ne considèrent pas seulement la maximisation de la densité de puissance de la PEMFC mais aussi la prolongation de sa durée de vie, tout en respectant certains phénomènes tels que, l'inondation de la cathode qui peut avoir lieu lors de fonctionnement.

Devant un tel problème, nous avons formulé le problème en multi-objectifs. Nous avons utilisé le NSGA-II comme méthode de résolution à cause des caractéristiques qu'elle présente en particulier la rapidité de tri et l'élitisme. Le problème, visant à maximiser la densité de courant moyenne et de minimiser la variation de la densité du courant locale autour sa valeur moyenne.

Les résultats illustrent que l'approche proposée est efficace pour résoudre le problème multi-objectifs. Les solutions non dominées obtenues sont bien distribuées et ont des caractéristiques satisfaisantes. Nous avons ainsi pu déterminer des solutions de compromis à partir desquelles le décideur pourra effectuer un choix.

L'objectif du prochain chapitre est d'étudier ce qu'il se passe au niveau de la couche poreuse de la cathode (GDL) de point de vue transport des gaz et de l'eau liquide.

## CHAPITRE 5

### ÉCOULEMENT DIPHASIQUE ET TRANSPORT DANS LA COUCHE POREUSE CATHODIQUE (GDL) D'UNE PEMFC

#### 5.1. Introduction

La couche poreuse de diffusion des gaz GDL est une composante essentielle dans les PEMFC. Elle sert comme support de la membrane, distribue les gaz réactifs sur la couche de catalyseur et conduit les électrons des sites de réactions au circuit externe. A des densités de courant élevées, la vitesse de réaction électrochimique est plus rapide que la quantité de réactifs fournis, en particulier l'oxydant; par conséquent, la vitesse de réaction est limitée par le taux de transport de l'oxydant vers les sites de réaction. De plus, lorsque l'eau liquide bloque certains pores de GDL, le transport des réactifs est en outre limité. La couche de diffusion des gaz GDL d'une PEMFC est couramment téflonisée pour fournir une surface hautement hydrophobe pour l'élimination facile de l'eau liquide.

Lorsque la pression de vapeur d'eau dépasse le niveau de saturation, la condensation commence. Bien qu'il soit largement admis que le flux d'eau dans la couche de diffusion des gaz GDL soit capillaire, le mécanisme exact du transport de l'eau dans un milieu poreux reste controversé. Il existe essentiellement deux idées, l'une est celle de Nam et Kaviany [65] et l'autre proposée par Litster et *al.* [66]. Le premier considère que des microgouttes se forment près de la couche catalytique. Ces gouttes s'agglomèrent, deviennent plus grosses et remplissent des pores. Dès qu'un seuil de saturation est atteint, l'eau s'écoule vers les canaux à travers les grands pores comme le montre la figure (5.1-a). Ce schéma comporte un grand nombre de petits capillaires dispersés uniformément dans la GDL qui convergent en de plus larges capillaires et aboutissent finalement à une très large capillaire qui atteint la surface.

Litster et *al.* [66] ont suggéré un mécanisme de transport différent dans les milieux poreux basé sur leurs résultats expérimentaux. Ils ont indiqué que le processus de transport de l'eau dans la GDL se fait selon le concept d'écoulement en canaux (figure 5.1-b). La figure montre aussi, qu'il existe de nombreuses impasses, où le transport de l'eau diminue lorsque se forme un canal de rupture adjacent. Ce qui conduit à la formation de points de rupture et d'impasses concurrents. Dans le concept d'écoulement en canaux, les deux fluides s'écoulent pratiquement de façon indépendante l'un de l'autre. La vitesse moyenne est obtenue à partir de la loi de Darcy :

$$u_l = -\frac{K_{el}}{\mu_l} \nabla p_l \quad (5.1)$$

$$u_g = -\frac{K_{eg}}{\mu_g} \nabla p_g \quad (5.2)$$

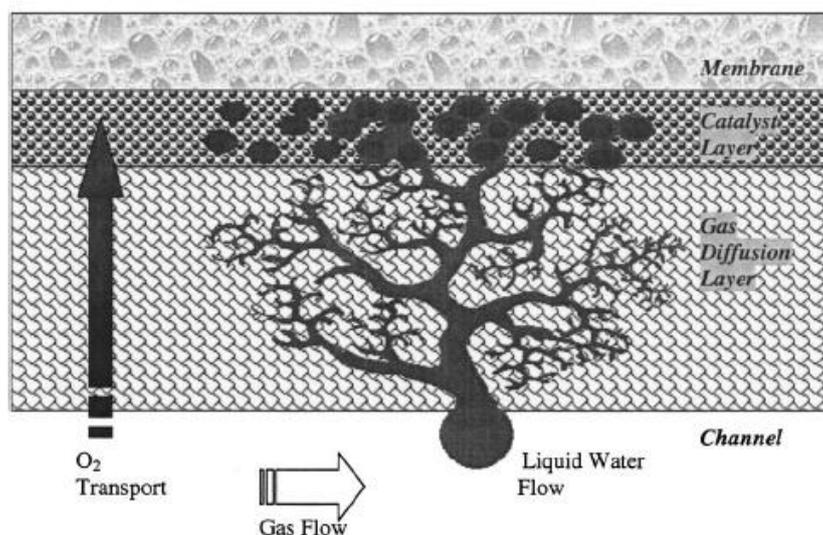
Les perméabilités effectives  $k_{el}$  et  $k_{eg}$  traduisent la capacité d'un milieu à transmettre un fluide en même temps qu'un autre.

La majorité des modèles de piles à combustible traitant le transport biphasé dans la GDL ont utilisé une théorie connue sous le nom de théorie des flux non saturés UFT (Unsaturated Flow Theory) [67]. Cette théorie repose sur une hypothèse essentielle qui consiste à supposer que la pression de la phase gazeuse est constante à travers la GDL poreuse. Les équations (5.1) et (5.2) deviennent alors :

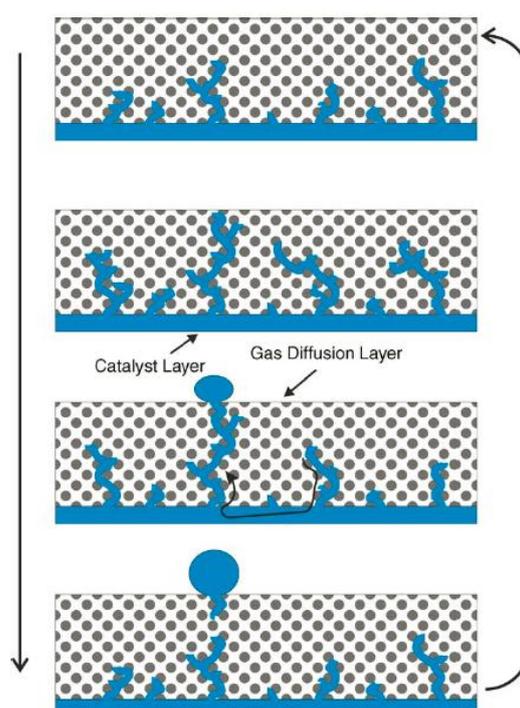
$$u_l = -\frac{K_{el}}{\mu_l} \nabla p_l \quad (5.3)$$

$$u_g = 0 \quad (5.4)$$

La vitesse convective de la phase gazeuse est nulle. En revanche, chacune des espèces est transportée par diffusion.



(a)



(b)

Figure. 5.1 : Concepts d'écoulement d'eau dans la GDL [65, 66].

L'eau liquide atteint l'interface du GDL poreuse/canal d'écoulement, formant des gouttelettes liquides. A l'intérieur du GDL, l'eau liquide est entraînée sous l'action de l'effet capillaire. Cette action capillaire est le résultat de la distribution de la pression capillaire, qui est définie comme étant la différence entre les pressions de gaz et de la phase liquide. En GDL hydrophobe, la pression capillaire

est négative; par conséquent, la pression du liquide est supérieure à la pression de la phase gazeuse, alors que dans les milieux hydrophiles, la pression de la phase gazeuse est plus élevée que celle de la phase liquide.

$$p_c = p_g - p_l \quad (5.5)$$

$$p_c > 0 \rightarrow p_g > p_l \text{ pour } \theta_c < 90^\circ \text{ (milieu hydrophile)}$$

$$p_c < 0 \rightarrow p_g < p_l \text{ pour } \theta_c > 90^\circ \text{ (milieu hydrophobe)}$$

De plus, la pression du liquide augmente avec la fraction d'espaces vide occupée par l'eau liquide; par conséquent, un gradient de pression du liquide est formé entre les régions de forte saturation et de faible saturation en eau liquide. Ce gradient de pression devient la force motrice du flux de l'eau liquide, comme le montre la figure 5.2. Dans les PEMFC, la saturation du liquide est plus élevée au niveau de la couche de catalyseur, due à la génération de l'eau et au flux net d'eau transportée par proton à travers la membrane. Par conséquent, le gradient de pression du liquide formé dans la GDL entraîne l'eau liquide des sites de réactions vers le canal d'écoulement des gaz. La figure 5.2 illustre également un profil de pression de gaz presque constant dans la zone des deux phases en raison d'une viscosité en phase gazeuse beaucoup plus faible. C'est-à-dire qu'il n'entraîne pas beaucoup de chute de pression de gaz pour entraîner le flux de gaz à travers les GDL minces.

Il est intéressant de noter à partir de la figure 5.2 que malgré, l'ordre de grandeur de la pression du liquide et du gaz est différent dans la GDL hydrophobe et hydrophile, les deux milieux fournissent une action capillaire pour entraîner l'eau liquide de l'intérieur à la surface. Cependant, la pente de la pression capillaire (c'est-à-dire la force motrice) est différente selon que l'eau est à la phase de mouillage ou de non-mouillage. La plus grande pente de la pression capillaire près du front d'évaporation (c'est-à-dire,  $s \sim 0$ ) dans la GDL hydrophobe est un indicatif que ce type de milieu est plus efficace pour l'évacuation de l'eau.

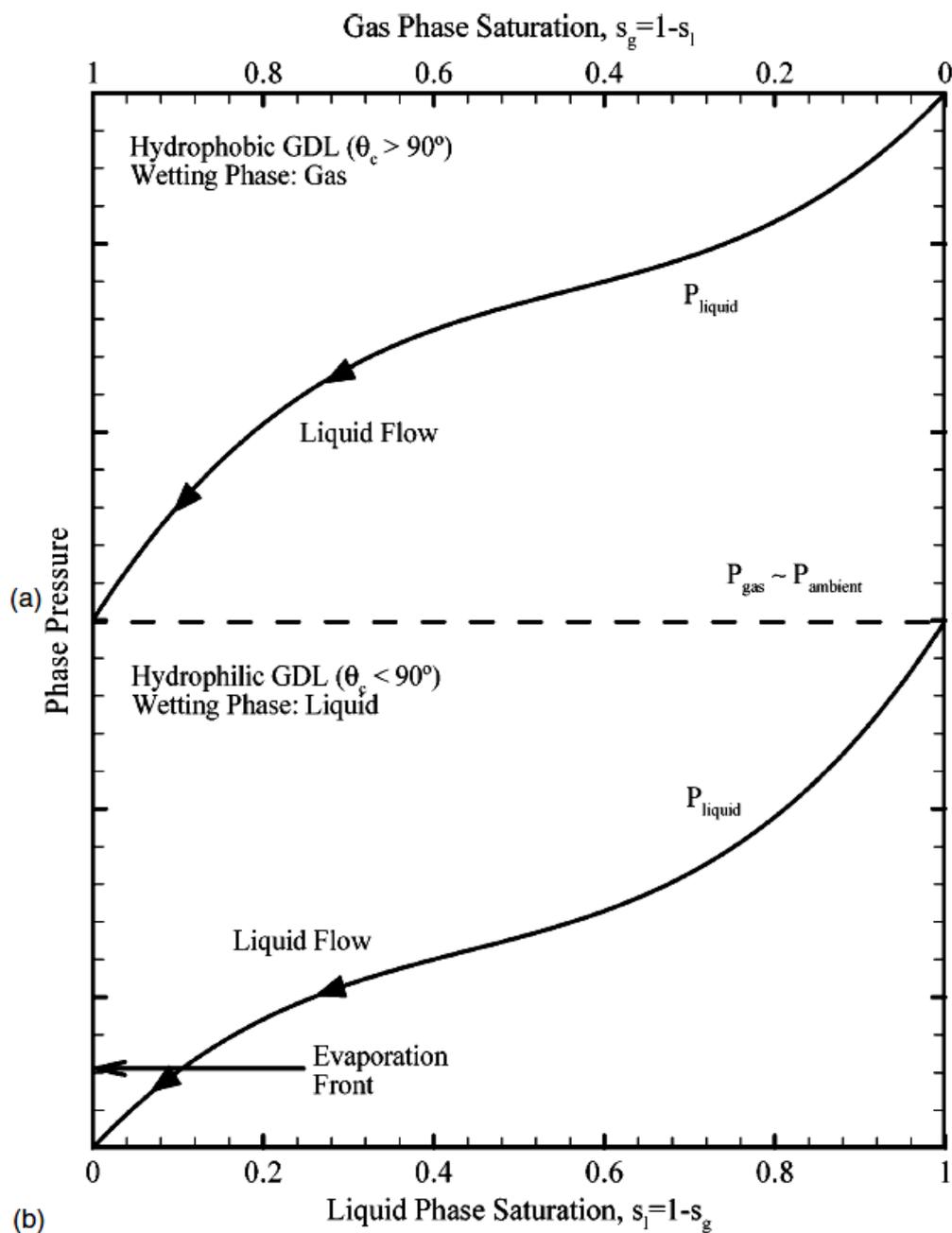


Figure 5.2 : Schéma représentatif des profils de pression en phase liquide et gazeuse dans des milieux poreux (a) hydrophobes et (b) hydrophiles [68].

La forme des gouttelettes du liquide émergeant à l'interface canal-GDL est régie par les caractéristiques de mouillage de la surface du GDL. Sur une surface hydrophile dont l'angle de contact est inférieur à  $90^\circ$ , le liquide se dépose sur celle-ci, tandis que pour une surface hydrophobe dont l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$ , la gouttelette a la forme plutôt d'une sphère couvrant l'entée du pore, comme le montre la figure 5.3.

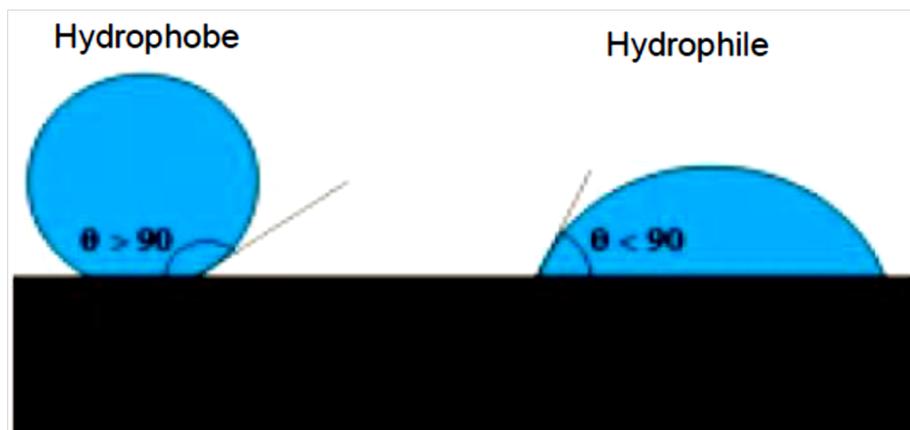


Figure 5.3 : Angle de contact pour l'interface liquide/solide. Hydrophobe et hydrophile [69].

## 5.2. Début du régime en deux phases

Dans cette section, une solution analytique prédisant le début d'un écoulement diphasique est présentée en monodimensionnel, en considérant les phénomènes de transport d'eau dans la direction normale aux canaux d'écoulement des réactifs, c'est-à-dire de l'anode à la cathode. L'estimation de la densité de courant locale seuil sous laquelle les deux phases commencent à apparaître est basée sur la courbe de saturation en eau liquide (figure 4.16) du chapitre 4 (cas de cellule optimisée). Ce début est défini lorsque la saturation en eau liquide est supérieure à zéro c'est-à-dire  $x/L = 0.12$ . A cette distance, la densité du courant ainsi que le flux net d'eau transportée par proton sont respectivement,  $I = 1.3 \text{ A/cm}^2$  et  $\alpha = 0.23$ .

Le transport de l'eau dans les PEMFC est régi par les phénomènes suivants:

- Génération de l'eau à la cathode due à la réaction de réduction de l'oxygène.
- La vapeur d'eau diffusée à travers la membrane.
- La vapeur d'eau entraînée à travers la membrane par la migration des protons (de l'anode à la cathode).
- L'eau liquide peut se condenser et s'évaporer en fonction de la pression partielle de la vapeur d'eau et de la pression saturation.

Le domaine considéré est illustré par la figure 5.4.

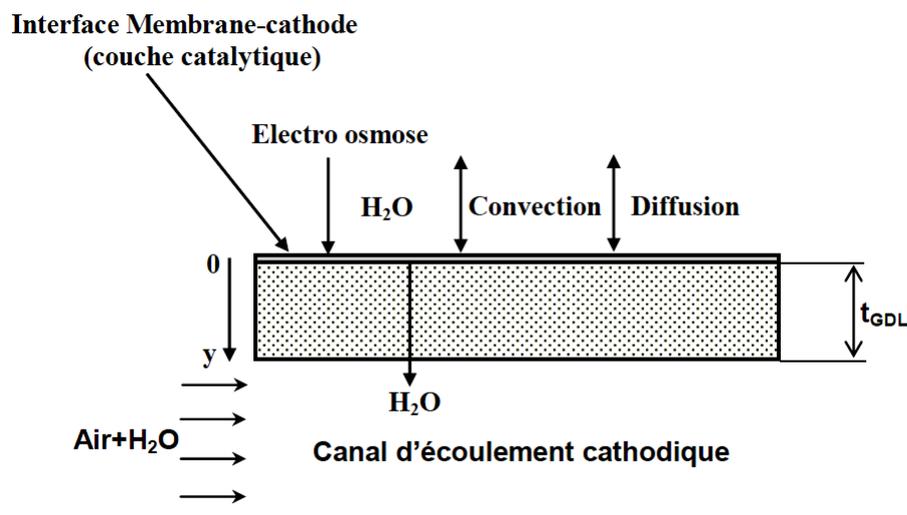


Figure 5.4 : Volume de contrôle unidimensionnel et processus de transport associés pour l'analyse de l'apparition du régime biphasé.

### 5.2.1. Paramètres de base du flux diphasique en GDL

#### - Saturation liquide

La saturation en eau liquide,  $s$ , est définie comme étant la fraction volumique de l'espace vide total des milieux poreux occupés par la phase liquide. Elle est définie par :

$$s = \frac{V_l}{V} \quad (5.6)$$

La saturation peut varier de zéro à l'unité et les saturations de toutes les phases peuvent atteindre l'unité.

#### - Perméabilité relative

Dans un écoulement diphasique liquide-gaz en milieux poreux, l'espace poreux disponible est partagé par le liquide et le gaz; ainsi, la section transversale disponible pour chaque fluide est inférieure à l'espace poreux total disponible. Ce phénomène introduit le concept de perméabilité relative  $k_{rl}$ , qui définit le rapport

de perméabilité intrinsèque d'une phase  $k$  à un niveau de saturation donné à la perméabilité intrinsèque totale du milieu poreux. Dans ce travail, la couche de diffusion GDL est supposée être un milieu poreux homogène non déformable, avec des perméabilités relatives proportionnelles au cube de la saturation de phase [67].

$$k_{rl} = s^3; \quad k_{rg} = (1 - s)^3 \quad (5.7)$$

- Pression capillaire.

La pression capillaire entre deux phases est exprimée par [67] :

$$p_c = \sigma \cos \theta_c \left(\frac{\varphi}{K}\right)^{\frac{1}{2}} J(s) \quad (5.8)$$

$\sigma$ ,  $\theta_c$ ,  $\varphi$  et  $K$  sont respectivement, la tension superficielle, l'angle de contact, la porosité et la perméabilité.  $J(s)$  est la fonction de Leverett, décrivant la pression capillaire, elle est donnée par la relation suivante [70]:

$$J(s) = \begin{cases} 1.417(1 - s) - 2.120(1 - s)^2 + 1.263(1 - s)^3 & \text{si } \theta_c < 90^\circ \\ 1.417 s - 2.120 s^2 + 1.263 s^3 & \text{si } \theta_c > 90^\circ \end{cases} \quad (5.9)$$

Pour un milieu hydrophile, la phase de mouillage est la phase liquide. Par conséquent, la fonction de Leverett est exprimée par la saturation en phase gazeuse, alors que dans le milieu hydrophobe, la phase gazeuse devient la phase de mouillage et ainsi la saturation en phase liquide est utilisée. L'angle de contact,  $\theta_c$ , du GDL dépend de la nature hydrophile ( $0^\circ < \theta_c < 90^\circ$ ) ou hydrophobe ( $90^\circ < \theta_c < 180^\circ$ ) de la GDL, et varie avec la teneur en Téflon. Dans notre analyse, la tension superficielle  $\sigma$ , pour le système eau liquide-air, est de 0,0625 N/m. la perméabilité du GDL  $K = 6.875 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ .

### 5.2.2. Solution unidimensionnelle du transport de l'eau liquide à travers la GDL

Le débit d'eau liquide dans la GDL est entraîné par le gradient de pression du liquide selon la loi de Darcy. Une fois que la phase gazeuse dans la GDL est complètement saturée en vapeur d'eau, le seul mode de transport de l'eau à travers la GDL est alors le flux d'eau liquide. Le flux massique d'eau liquide est égal à la quantité d'eau produite par la réaction de réduction de l'oxygène et celui du flux net d'eau transportée par proton à travers la membrane.

$$\left(\frac{I}{2F} + \frac{I\alpha}{F}\right) M_{H_2O} = \frac{k_{rl}}{\nu} K (\nabla p_c + (\rho_l - \rho_g)g) \quad (5.10)$$

En supposant que la pression de la phase gazeuse reste constante dans toute la GDL et est égale à la pression dans le canal de gaz cathodique. De plus, en raison des très petites dimensions géométriques de la PEMFC, l'effet de gravité peut être négligé. Substituer l'équation (5.8) dans l'équation (5.10) on obtient :

$$\left(\frac{I}{2F} + \frac{I\alpha}{F}\right) M_{H_2O} = -\frac{s^3}{\nu} K \sigma \cos \theta_c \left(\frac{\varphi}{K}\right)^{\frac{1}{2}} \nabla J(s) \quad (5.11)$$

Pour les milieux hydrophobes, la fonction de Leverett est :

$$1.417 s - 2.120 s^2 + 1.263 s^3 \quad (5.12)$$

Par combinaison des équations (5.11) et (5.12) on obtient :

$$\left(\frac{I}{2F} + \frac{I\alpha}{F}\right) M_{H_2O} = -\frac{\sigma \cos \theta_c (\varphi K)^{\frac{1}{2}}}{\nu} s^3 (1.417 - 4.240 s + 3.789 s^2) \nabla \quad (5.13)$$

On considère que le transport de l'eau liquide est unidimensionnel dans la direction normale au canal d'écoulement des gaz, l'équation (5.13) se réduit à une équation différentielle ordinaire, qui peut être résolue analytiquement. Pour le cas d'une GDL hydrophobe ( $\theta_c > 90^\circ$ ) on obtient :

$$s^3 (1.417 - 4.240 s + 3.789 s^2) \frac{ds}{dy} = \left( \frac{I}{2F} + \frac{I\alpha}{F} \right) M_{H_2O} \frac{v}{\sigma \cos \theta_c (\varphi K)^{\frac{1}{2}}} \quad (5.14)$$

Où

$$s^4 (0.35425 - 0.8480 s + 0.6135 s^2) = \left( \frac{I}{2F} + \frac{I\alpha}{F} \right) M_{H_2O} \frac{v}{\sigma \cos \theta_c (\varphi K)^{\frac{1}{2}}} y + C_1 \quad (5.15)$$

En suivant la même procédure, l'équation suivante est obtenue pour le cas d'une GDL hydrophile ( $\theta_c < 90^\circ$ ).

$$s^4 (-0.2415 + 0.6676 s - 0.6135 s^2) = \left( \frac{I}{2F} + \frac{I\alpha}{F} \right) M_{H_2O} \frac{v}{\sigma \cos \theta_c (\varphi K)^{\frac{1}{2}}} y + C_1 \quad (5.16)$$

La constante d'intégration  $C_1$  dans les équations (5.15) et (5.16) est régie par la condition aux limites, qui est la saturation du liquide à l'interface GDL-canal. Une fois que la saturation du liquide à cette limite est connue, la constante  $C_1$  peut être facilement calculée. Il est à noter que la saturation en eau liquide à l'interface GDL-canal d'écoulement est nulle ( $s \sim 0$ ) à  $x/L = 0.12$ .

Pour une densité de courant locale de  $1.3 \text{ A/cm}^2$ , les profils de saturation obtenus pour des angles de contact de  $80^\circ$  et  $100^\circ$  sont donnés sur la figure (5.5). Les résultats montrent que le niveau de saturation en eau liquide à l'interface GDL-catalyseur peut être aussi élevé que  $11.24 \%$ , même en l'absence d'eau liquide dans le canal des gaz, ce qui peut entraîner des inondations. Notez que dans ce cas, le transport d'eau net à travers la membrane est pris en considération. De plus, on voit aussi que le niveau de saturation en eau liquide à l'interface de la couche de catalyseur-GDL est plus élevé pour le milieu hydrophile que pour le milieu hydrophobe, ce qui implique un taux d'élimination de l'eau plus élevé pour la GDL hydrophobe ( $\theta_c > 90^\circ$ ). Par ce que, le flux d'eau liquide est entraîné par le gradient de pression du liquide, et ce dernier dépend de la dérivée première de la pression du liquide par rapport à la saturation du liquide. On

constate à partir de la figure (5.2) que la pente de la courbe de pression du liquide est plus importante pour la GDL hydrophobe à des saturations de liquide inférieures à 20% par conséquent, le taux d'élimination de l'eau liquide est plus élevé que la GDL hydrophile. Ceci est un avantage caractérisant l'utilisation du GDL hydrophobe dans les PEMFC.

La figure (5.6) montre l'effet de l'angle de contact du GDL hydrophobe sur la distribution de la saturation en eau liquide. On voit que la distribution de la saturation en eau liquide dépend fortement de l'angle de contact, et plus l'angle de contact est supérieure à  $90^\circ$ , c'est-à-dire plus d'hydrophobe, plus la saturation du liquide à l'interface couche catalytique-GDL est faible.

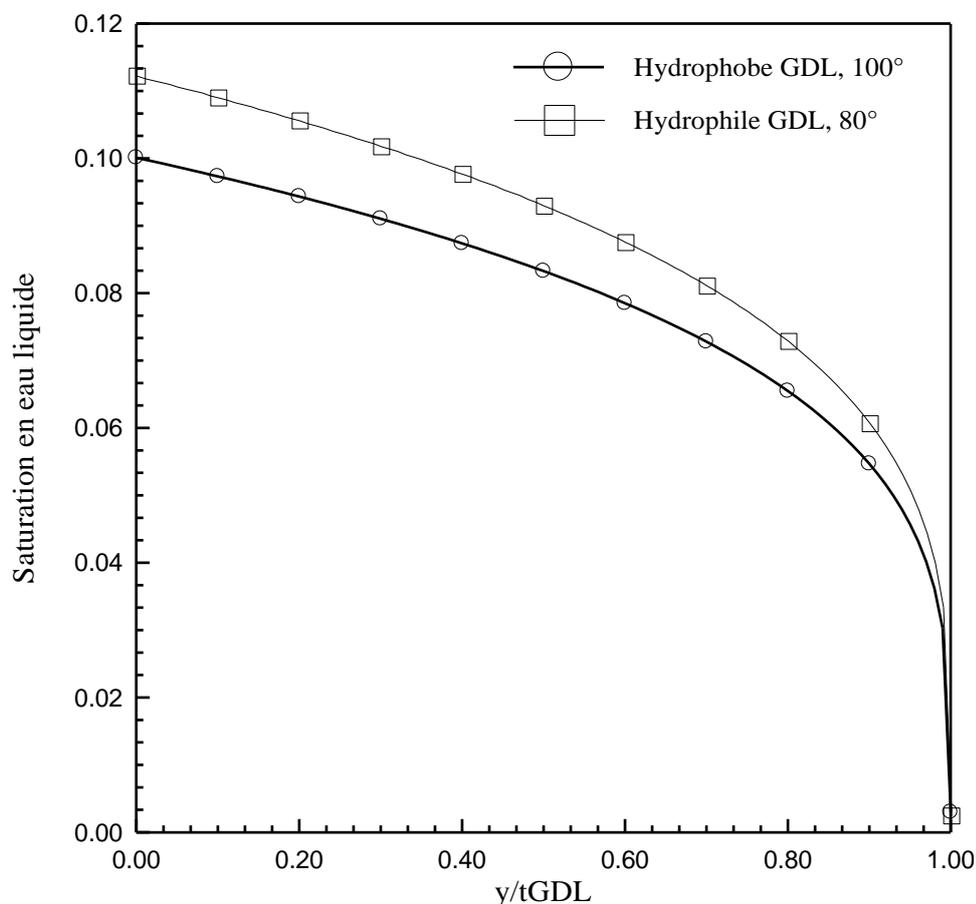


Figure. 5.5 : Profil de la saturation en eau liquide le long du GDL poreuse d'une PEMFC.

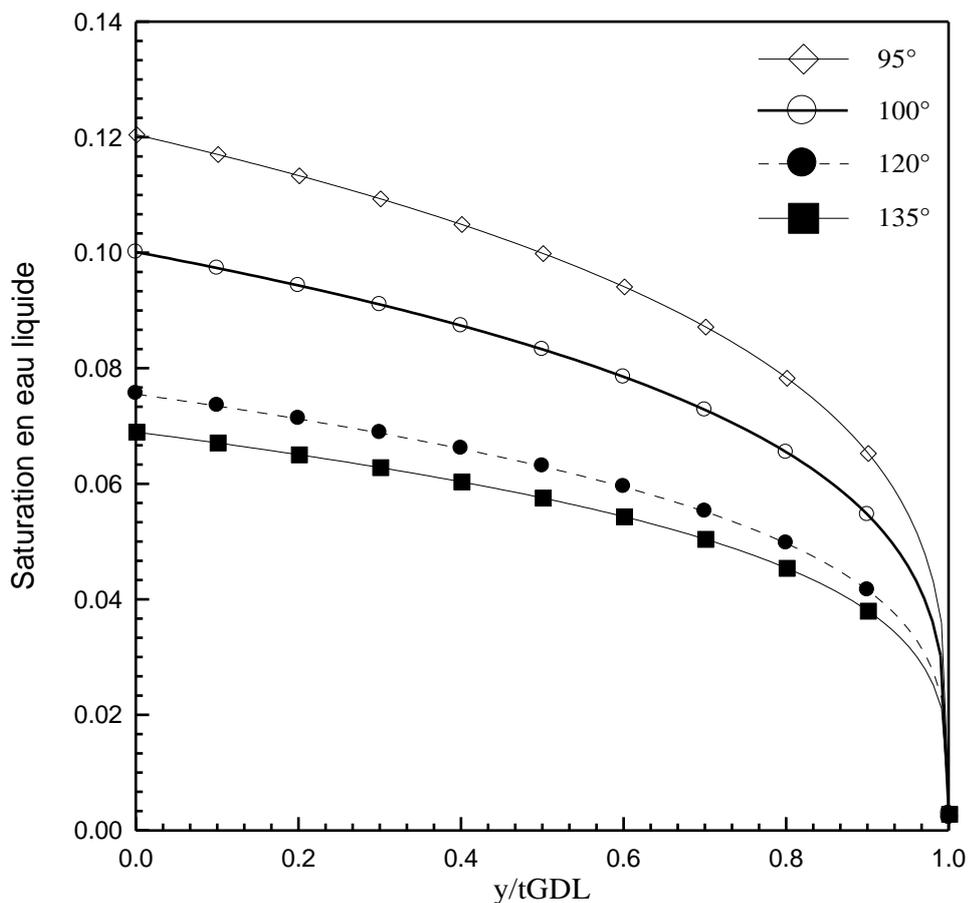


Figure. 5.6 : Profil de la saturation en eau liquide le long du GDL poreuse d'une PEMFC pour différents angles de contact.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la présence de l'eau liquide dans la GDL réduit le transport d'oxygène du canal d'écoulement vers les sites actifs. Ce phénomène peut être étudié par une simple analyse si la couche du catalyseur est supposée infiniment mince et la distribution de la saturation en eau liquide à travers la GDL est connue.

L'oxygène se transporte du canal d'écoulement vers la zone de réaction par convection dans le canal d'écoulement ensuite par diffusion moléculaire dans la GDL. La concentration d'oxygène à la surface du catalyseur est donnée par [51]:

$$C_{O_2}^{cat} = C_{O_2}^{canal} - \frac{I}{4F} \left( \frac{1}{h_{O_2}} + \frac{t_{GDL}}{D_{O_2-g}^{eff}} \right) \quad (5.17)$$

Où le coefficient de la diffusivité effective peut être calculé par [20] :

$$D_{O_2-g}^{eff} = D_{O_2-g} [(1-s)\phi]^{3/2} \quad (5.18)$$

La variation de la concentration molaire à travers la GDL s'écrit alors sous la forme suivante :

$$C_{O_2}^{GDL}(y) = C_{O_2}^{canal} - \frac{I}{4F} \left( \frac{1}{h_{O_2}} + \frac{t_{GDL}-y}{D_{O_2-g} [(1-s)\phi]^{3/2}} \right) \quad (5.19)$$

Les propriétés physiques nécessaires à l'obtention du profil de concentration d'oxygène sont données dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Paramètres et propriétés

| Paramètre         | Valeur                                   |
|-------------------|--|
| $I$               | 1.3 A/cm <sup>2</sup>                    |
| $h_{O_2}$         | 0.0208 m/s                               |
| $D_{O_2-g}$       | 0.771 10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> /s |
| $C_{O_2}^{canal}$ | 18.08 mol/m <sup>3</sup>                 |
| $\theta_C$        | 100°                                     |

Le profil de concentration d'oxygène à travers la couche poreuse cathodique (GDL) est montré par la figure 5.7. La concentration est maximale à l'interface GDL-canal d'écoulement ensuite, elle subit une diminution le long du DGL suite à l'augmentation de la résistance diffusive causée par l'augmentation de la saturation en l'eau liquide.

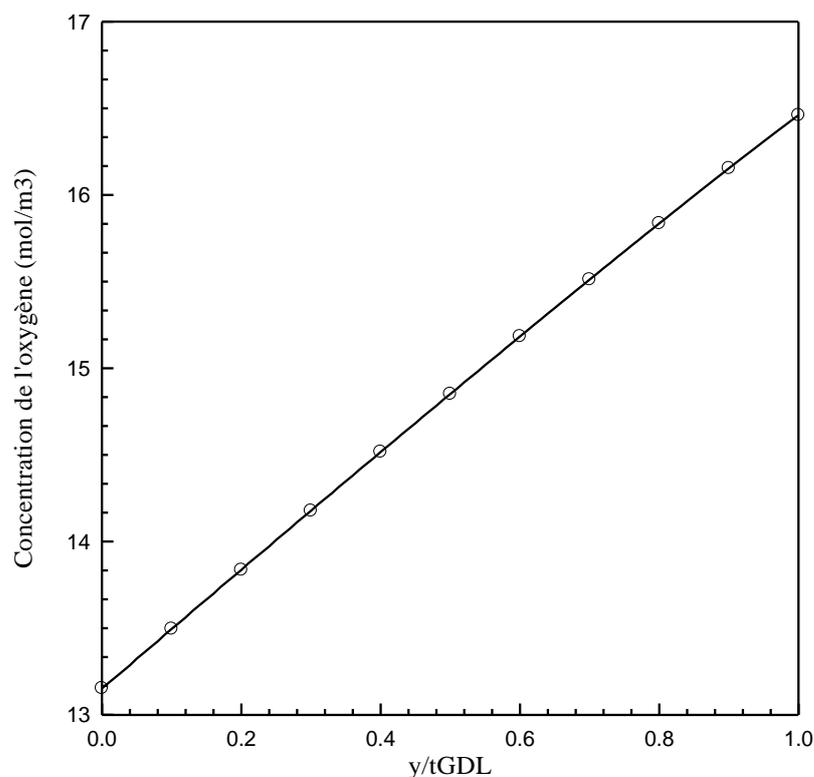


Figure 5.7 : Profil de la concentration d'oxygène à travers la GDL.

### 5.3. Conclusion

Le transport de l'eau dans la couche de diffusion des gaz GDL est supposé se faire par capillarité. Il est décrit par l'équation de Darcy généralisée. Cette dernière nécessite l'introduction d'une loi de pression capillaire et une fonction de perméabilité relative. Le model de Leverett est utilisé pour deux type de GDL hydrophobe et hydrophile.

Les profils de saturation en eau liquide ont été quantifiés dans la GDL. La saturation en eau liquide est plus élevée à l'interface GDL-catalyseur que dans l'interface GDL-canal. La présence de l'eau liquide entraine une augmentation de résistance de diffusion car le coefficient de la diffusion effective se réduit. Par conséquent la diffusion de l'oxygène vers les sites actifs de la couche catalytique s'en trouve limitée. On note également qu'une GDL hydrophobe est un milieu plus efficace pour l'évacuation de l'eau.

## CONCLUSION GENERALE

Le présent travail porte essentiellement sur l'importance d'une bonne maîtrise de la gestion de l'eau et de la chaleur dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). L'eau doit être présente en quantité adéquate à l'entrée de la pile pour éviter que la membrane devienne mauvaise conductrice des protons. Par ailleurs, si en sortie de la pile l'eau produite n'est pas évacuée de manière efficace, elle peut gêner la diffusion des gaz vers la zone active des électrodes. Alors que l'abaissement des performances de la PEMFC liée à l'inondation ou l'assèchement de la membrane a été étudiée et mis en évidence expérimentalement par de nombreux auteurs, l'étude bibliographique a révélé la nécessité d'approfondir les travaux de modélisation de la gestion de l'eau dans la couche de diffusion des gaz (GDL, Gas Diffusion Layer) et les canaux de distribution des gaz.

De plus, les effets de la variation des paramètres de conception et de fonctionnement sur le comportement de la pile à combustible PEM, ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales et numériques. Cependant, l'effet de l'inondation sur la variation de la densité du courant locale a bénéficié de peu d'attention. Dans cette étude, les performances d'une cellule unitaire de pile à combustible PEM dans des conditions d'inondation partielles de la cathode sont examinées. Un modèle bidimensionnel non isotherme, considérant le transfert de chaleur et de masse, a été développé. Il est basé sur les lois de conservation et les équations électrochimiques. Le modèle permet d'intégrer les mécanismes de transport de l'eau et de la chaleur et leurs effets sur les performances de la cellule. Le modèle est utilisé pour reproduire les profils d'une série de variables clés le long des canaux anodiques et cathodiques tels que le transport de l'eau à travers la membrane, la conductivité de la membrane, les pressions totales et partielles, l'humidité relative, l'activité de l'eau et la densité de courant cellulaire résultante. En outre, le degré de condensation de l'eau dans la GDL du côté cathode de la cellule a été estimé afin de d'apprécier l'état d'inondation.

Une étude paramétrique découplée est réalisée afin de montrer l'effet de chaque paramètre à l'entrée de la cellule sur son fonctionnement. Il s'agit de l'effet de l'humidification à l'admission, la variation des débits à l'entrée de la cellule, la variation des pressions à l'entrée de l'anode et la cathode et la variation de la température de fonctionnement de la cellule. L'étude paramétrique a été poursuivie par une étude de deux conceptions d'humidification de pile à combustible PEM. Il s'agit de l'humidification des gaz à l'entrée de l'anode par injection de vapeur d'eau à une température supérieure à celle de la cellule et l'humidification par injection d'eau pulvérisée à l'entrée de l'anode. L'effet d'alimentation de la cellule en oxygène pur a été également abordé.

Les résultats de simulation obtenus et ceux présentés dans la littérature [38] ont été confrontés pour une même géométrie et mêmes conditions de fonctionnement. La concordance s'avère acceptable et les écarts qui existent sont dus au fait que notre modèle considère des conditions non isothermes.

Les résultats de l'étude paramétrique montrent l'existence d'une relation directe entre l'augmentation de l'humidité relative à l'entrée de la cathode et la densité de courant moyenne; mais le système devient plus sensible en condition d'inondation. L'augmentation de l'humidité relative à l'entrée de l'anode montre un effet similaire. Les résultats indiquent aussi qu'un fonctionnement à des températures plus élevées permet d'obtenir des densités de courant moyennes plus élevées et une réduction des risques d'inondation du système. D'autre part, des stœchiométries cathodiques plus élevées font diminuer la saturation en eau liquide à la cathode, mais la densité de courant moyenne reste presque constante. Une stœchiométrie anodique plus élevée conduit à une densité de courant moyenne plus élevée et une sensibilité plus élevée au risque d'inondation au côté cathode. Une pression plus grande à la cathode engendre une augmentation de la sensibilité au risque d'inondation du GDL de la cathode, mais la densité du courant moyenne se trouve légèrement améliorée. Une pression plus élevée à l'anode conduit à une densité de courant moyenne plus faible et une sensibilité moins élevée au risque d'inondation de la cathode.

La comparaison de trois conceptions d'humidification des gaz à l'entrée de l'anode (cas de base, cas d'utilisation d'une température d'humidification des gaz

supérieure à la température de la cellule ainsi que le cas d'humidification par l'injection de l'eau liquide) permet de noter que pour des densités de courant plus élevées, l'humidification par injection de l'eau liquide conduit à des meilleures performances.

Dans le but de déterminer les paramètres adéquats pour un bon fonctionnement de la cellule, une étude d'optimisation est réalisée. Ce travail est effectué pour un fonctionnement en régime établi. Dans un premier temps, seule la puissance est considérée comme objectif avec la recherche d'une distribution de densité de courant la plus élevée le long du canal. L'algorithme l'Optimisation par Essaim Particulaire(OEP), ou Particle Swarm Optimization (PSO) en anglais est utilisé comme algorithme d'optimisation dans ce cas. Dans un second temps, la longévité de la cellule est aussi prise en compte comme objectif d'optimisation. Dans ce cas, une distribution de densité de courant la plus élevée et la plus uniforme le long du canal est désirable. L'algorithme NSGA-II (Non-dominated Sorting Genetic Algorithm II) est utilisé pour l'optimisation.

Les résultats de simulation permettent de conclure que, les deux approches proposées sont efficaces pour résoudre les problèmes mono-objectif ou multi-objectifs. Les solutions non dominées obtenues par (NSGA-II) sont bien distribuées et permettent en effet de maximiser la puissance par l'augmentation des valeurs moyennes de densité de courant tout en permettant d'améliorer la durée de vie de la cellule par la minimisation des variations de cette même densité de courant le long de la cellule. Plusieurs solutions de compromis sont proposées afin de permettre à l'utilisateur de faire le choix approprié à son utilisation.

En dernier lieu, un modèle régissant le transport de l'eau liquide dans GDL hydrophobe a été présenté. Il est constaté que le transport capillaire est le processus dominant pour l'évacuation de l'eau d'une GDL inondée. Une solution analytique unidimensionnelle pour un écoulement diphasique est présentée pour le transport de l'eau liquide dans GDL hydrophile et hydrophobe. De plus, l'effet de l'inondation sur le transport de l'oxygène est analysé. La présence de l'eau à l'état liquide fait augmenter la résistance de diffusion. Par conséquent la diffusion de l'oxygène vers les sites actifs de la couche catalytique s'en trouve limitée. Nous

avons constaté aussi qu'une GDL hydrophobe est un milieu plus favorable pour l'évacuation de l'eau vers le canal d'écoulement des gaz.

En perspective, il serait intéressant d'identifier d'une façon plus compréhensive les paramètres influant sur les performances d'une PEMFC expérimentalement dans le but de proposer une modélisation plus simplifiée. Un modèle pour décrire plus finement le transport de l'eau et de la chaleur dans la pile devrait aussi faire l'objet de plus amples efforts.

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

### Acronymes

|        |  |
|--------|--|
| AME    | : Assemblage Membrane Electrodes                               |
| AWR    | : Anode Water Removal  |
| OEP    | : Optimisation par Essaim Particulaire                         |
| Fobj   | : Fonction objectif  |
| GDL    | : Gas Diffusion Layer  |
| HADE   | : Hybrid Adaptive Differential Evolution                       |
| MOEA/D | : Multiobjective Evolutionary Algorithm based on Decomposition |
| MPL    | : Micro Porous Layer   |
| NSGA   | : Non-dominated Sorting Genetic Algorithm                      |
| PAC    | : Pile à Combustible   |
| PEM    | : Proton Exchange Membrane                                     |
| PEMFC  | : Proton Exchange Membrane Fuel Cell                           |
| PSO    | : Particle Swarm Optimization                                  |
| QBOM   | : Quantum-Based Optimization Method                            |

### Lettres latines

|           |  |
|-----------|--|
| $a$       | : surface d'échange par unité de longueur (cm)   |
| $a_k$     | : activité de l'eau dans le mélange k            |
| $c$       | : concentration (mol./cm <sup>3</sup> )          |
| $C_{i,k}$ | : enfant i avec gène k                           |
| $C_{P,j}$ | : capacité thermique molaire du gaz i (J/mol.°C) |
| $D$       | : coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)  |
| $D_k$     | : diamètre hydraulique (cm)                      |
| $E$       | : tension de la cellule (V)                      |
| $F$       | : constante de Faraday 96485 (C/mol.)            |
| $f_k$     | : facteur de frottement                          |
| $G$       | : enthalpie libre de Gibbs (J/mol)               |

|             |  |
|-------------|--|
| $h$         | : hauteur du canal (cm)  |
| $h$         | : coefficient de transfert massique par convection (cm/s)                |
| $H$         | : enthalpie (J/mol.)   |
| $I$         | : densité du courant locale ( $A/cm^2$ )                                 |
| $I_{avg}$   | : densité du courant moyenne de la cellule ( $A/cm^2$ )                  |
| $I^o$       | : densité du courant échangé due à la réaction de l'oxygène ( $A/cm^2$ ) |
| $J(s)$      | : fonction de Leverett   |
| $k_c$       | : constant du taux d'évaporation et condensation (1/s)                   |
| $k_p$       | : perméabilité hydraulique de l'eau ( $cm^2$ )                           |
| $L$         | : longueur du canal (cm)   |
| $M_{m,dry}$ | : poids équivalent d'une membrane sèche (g/mol.)                         |
| $M_{H_2O}$  | : masse moléculaire (kg/mol.)  |
| $M_w$       | : masse moléculaire (g/mol.)   |
| $N$         | : flux molaire (mol./s)  |
| $N_j$       | : débit molaire des espèces $j$ (mol./s)                                 |
| $n_d$       | : coefficient électro-osmotique  |
| $P$         | : pression (atm.)  |
| $P_c$       | : probabilité de croisement  |
| $P_{i,k}$   | : parent sélectionné   |
| $P_m$       | : probabilité de mutation  |
| $R$         | : constant des gaz parfait (J/mol.K) ou bien ( $atm.cm^3/K.mol.$ )       |
| $R_c$       | : résistance des différents composants de la cellule ( $\Omega$ )        |
| $Re_k$      | : nombre de Reynolds   |
| $RH$        | : humidité relative (%)  |
| $R_m$       | : résistance équivalent de la membrane ( $\Omega$ )                      |
| $s$         | : saturation en eau liquide (%)  |
| $S$         | : coefficient stœchiométrique  |
| $Sd$        | : écart type de la densité du courant ( $A/cm^2$ )                       |
| $Sh$        | : nombre de Sherwood   |
| $t$         | : épaisseur (cm)   |
| $T$         | : température ( $^{\circ}C$ )  |
| $T_s$       | : température des éléments (composants) de la cellule ( $^{\circ}C$ )    |
| $U$         | : coefficient d'échange de chaleur global ( $J/s.cm^2.^{\circ}C$ )       |
| $u$         | : vitesse (m/s)  |

|       |   |
|-------|---|
| $V_k$ | : vitesse (cm/s)                                |
| $w$   | : largeur du canal (cm)                         |
| $x$   | : direction suivant la longueur du canal (cm)   |
| $y$   | : direction normale à la longueur du canal (cm) |
| $Y$   | : fraction molaire                              |

### Lettres grecques

|                |   |
|----------------|---|
| $\alpha$       | : flux net d'eau par flux de proton                 |
| $\beta$        | : titre de la vapeur                                |
| $\gamma_i$     | : constantes  |
| $\varepsilon$  | : rendement de la cellule (%)                       |
| $\zeta$        | : paramètre semi-empirique                          |
| $\eta$         | : surtension (V)                                    |
| $\theta_c$     | : angle de contact (°)                              |
| $\lambda$      | : teneur en eau de la membrane                      |
| $\mu$          | : viscosité dynamique (kg/cm.s.)                    |
| $\nu$          | : viscosité cinématique (m <sup>2</sup> /s)         |
| $\xi$          | : coefficient stœchiométrique                       |
| $\rho$         | : densité (g/cm <sup>3</sup> )                      |
| $\rho_{m,dry}$ | : densité de la membrane sèche (g/cm <sup>3</sup> ) |
| $\sigma$       | : tension superficielle (N/m)                       |
| $\sigma_m$     | : conductivité de la membrane (1/Ω.cm)              |
| $\varphi$      | : porosité du GDL (%)                               |
| $\prec_n$      | : opérateur de comparaison                          |

### Indices/exposons

|       |                 |
|-------|-----------------|
| $a$   | : anode         |
| $act$ | : activation    |
| $avg$ | : moyenne       |
| $c$   | : cathode       |
| $cat$ | : catalyseur    |
| $eff$ | : effective     |
| $g$   | : phase gazeuse |

|                      |                                  |
|----------------------|----------------------------------|
| <i>GDL</i>           | : couche de distribution des gaz |
| <i>H<sub>2</sub></i> | : hydrogène                      |
| <i>in</i>            | : entrée                         |
| <i>j</i>             | : composant du mélange gazeux    |
| <i>k</i>             | : anode/cathode                  |
| <i>m</i>             | : membrane                       |
| <i>N<sub>2</sub></i> | : nitrogène                      |
| <i>O<sub>2</sub></i> | : oxygène                        |
| <i>oc</i>            | : circuit ouvert                 |
| <i>ohm</i>           | : ohmique                        |
| <i>sat</i>           | : saturation                     |
| <i>std</i>           | : standard                       |
| <i>v</i>             | : vapeur                         |
| <i>w</i>             | : eau                            |

## REFERENCES

1. Stevens, P., Novel-Cattin, F., Hammou, A., Lamy, C. and Cassir, M., “Pile à Combustible”, Techniques de l’Ingénieur, Traité Génie Electrique, D3340,8/(2000).
2. Vladimir S. Bagotsky, “Fuel Cells: Problems and Solutions”, volume 56. John Wiley & Sons, (2012), 32.
3. “Fuel Cell Handbook”, EG and G Services Parsons, Inc. Corporation, Science Applications International, (2000), 32.
4. Lebreton, C., “Contrôle Tolérant aux Fautes en Ligne d’une Pile à Combustible de Type PEM Contribution à La Gestion de L’eau”, Thèse de doctorat, l’Université de la Réunion, Discipline : Energétique et Automatique, (2015).
5. AFH2, Mémento de l’hydrogène, Fiche 5.2.1, “Les Piles à Combustibles”, (Avril 2008).
6. Dalet, C., “Gestion de l’Eau dans un Système Pile à Combustible pour Traction Automobile: Transferts Couplés dans un Humidificateur Membranaire”, Thèse de doctorat, l’Université Henri Poincaré, (2009).
7. Thomas, A., “Transferts d’Eau et de Chaleur dans une Pile à Combustible à Membrane : Mise en Evidence Expérimentale du Couplage et Analyse des Mécanismes”, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2012).
8. Grondin-Perez, B., Roche, S., Lebreton, C., Benne, M., Damour, C. and Kadjo Amangoua, J.J., “Mechanistic Model Versus Artificial Neural Network Model of a Single-Cell PEMFC”, Engineering, 6, (2014), 418–426.
9. Fontès, G., “Modélisation et Caractérisation de la Pile PEM pour l’Etude des Interactions avec les Convertisseurs Statiques”, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2005).
10. Heitner-Wirguin, C., “Recent Advances in Perfluorinated Ionomer Membranes: Structure, Properties and Applications”, Journal of Membrane Science, 120, (1996), 1-33.

11. William Y. Hsu and Timothy D. Gierke, "Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membranes", *Journal of Membrane Science*, 13, (1983), 307-326.
12. Gebel, G., "Structural Evolution of Water Swollen Perfluorosulfonated Ionomers from Dry Membrane to Solution", *Polymer*, 41, (2000), 5829–5838.
13. Ronald F. Mann, John C. Amphlett, Michael A.I. Hooper, Heidi M. Jensen, Brant a. Peppley and Pierre R. Roberge, "Development and Application of a Generalised Steady-State Electrochemical Model for a PEM Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, 86, (2000), 173–180.
14. Mosdale, R., "Véhicules Electriques à Pile à Combustible", *Techniques de l'Ingénieur*, D 5570, (Mai 2003).
15. Doss, N., "Plaques Bipolaires dans une Pile à Combustible à Membrane : Effet du Design sur les Performances et Recherche de Matériaux Métalliques Adaptes", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, (2008).
16. Fouquet, N., "Caractérisation de l'Etat de Fonctionnement d'une Pile PEM par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. Application à la Surveillance en Temps Réel du Contenu en Eau de l'Assemblage Membrane Electrode", Thèse de l'Ecole Centrale de Lille et l'Université des Sciences et Technologie de Lille, (2006).
17. Fouquet, N., Doulet, C., Nouillant, C., Dauphin-Tanguy, G. and Ould-Bouamama, B., "Model Based PEM Fuel Cell State-of-Health Monitoring Via AC Impedance Measurements", *Journal of Power Sources*, 159, (2006), 905–913.
18. Knights, S.D., Colbow, K.M., St-Pierre, J. and Wilkinson, D.P., "Aging Mechanisms and Lifetime of PEFC and DMFC", *Journal of Power Sources*, 127, (2004), 127-134.
19. Rallieres, O., "Modélisation et Caractérisation de Piles à Combustible et Electrolyseur PEM", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2001).
20. Springer, T.E., Zawodzinski, T.A. and Gottesfeld, S., "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model", *Journal of the Electrochemical Society*, vol.138, n° 8, (1991), 2334-2341.

21. Hinatsu, J.T., Mizuhata, M. and Takenaka, H., "Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, n° 6, (1994), 1493-1498.
22. Costamagna, P., "Transport Phenomena in Polymeric Membrane Fuel Cells", *Chemical Engineering Science*, 56, (2001), 323-332.
23. Gerbaux, L., "Modélisation d'une Pile à Combustible de Type Hydrogène/Air et Validation Expérimentale", Thèse I.N.P.G., Grenoble, (1996).
24. Barbir, F., Gorgun, H. and Wang, X., "Relationship between Pressure Drop and Cell Resistance as a Diagnostic Tool for PEM Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, 141, (2005), 96–101.
25. Yousfi-Steiner, N., Moçotéguy, Ph., Candusso, D., Hissel, D., Hernandez, A. and Aslanides, A., "A Review on PEM Voltage Degradation Associated With Water Management: Impacts, Influent Factors and Characterization", *Journal of Power Sources*, 183, (2008), 260–274.
26. Weng, F.B., Su, A., Jung, G.B., Chiu, Y.C. and Chan, S.H., "Numerical Prediction of Concentration and Current Distributions in PEMFC", *Journal of Power Sources*, 145, (2005), 546–554.
27. Hwnag, J.J., Chang, W.R., Penng, R.G., Chen, P.Y. and Su, A., "Experimental and Numerical Studies of Local Current Mapping on a PEM Fuel Cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, (2008), 5718–5727.
28. Pasaogullari, U. and Wang, C.Y., "Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, n° 3, (2004), A399-A406.
29. Nirunsin, S. and Khunatorn, Y., "Quantification of Liquid Water Saturation in a Transparent Single-Serpentine Cathode Flow Channel of PEM Fuel Cell by Using Image Processing", *Journal of Sustainable Energy & Environment*, 1, (2010), 129-135.
30. Hutzenlaub, T., Becker, J., Zengerle, R. and Thiele, S., "Modelling the Water Distribution Within a Hydrophilic and Hydrophobic 3D Reconstructed Cathode Catalyst Layer of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, 227, (2013), 260-266.
31. Alink, R. and Gerteisen, D., "Modeling the Liquid Water Transport in the Gas Diffusion Layer for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Using a Water Path Network", *Energies*, 6, (2013), 4508-4530.

32. Gandomi, Y.A., Edmundson, M.D., Busby, F.C. and Mench, M.M., "Water Management in Polymer Electrolyte Fuel Cells Through Asymmetric Thermal and Mass Transport Engineering of the Micro-Porous Layers", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, n° 8, (2016), F933-F944.
33. Hee Cho, H., "Water Management and Flooding Phenomenon in the Cathode Channel of PEM Fuel Cell", 2nd WSEAS/IASME International Conference on Renewable Energy Sources (Res'08) (2008), Corfu, Greece.
34. Kimball, E., Whitaker, T., Kevrekidis, Y.G. and Benziger, J.B., "Drops, Slugs, and Flooding in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *AIChE Journal*, vol. 54, n° 5, (2008), 1313-1332.
35. Qin, C., Hassanizadeh, S.M., Rensink, D. and Fell, S., "One-Dimensional Phenomenological Model for Liquid Water Flooding in Cathode Gas Channel of a Polymer Electrolyte Fuel Cell", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, n° 6, (2012), B737-B745.
36. Debenjak, A. et al., "Detection of Flooding and Drying Inside a PEM Fuel Cell Stack", *Strojniški vestnik - Journal of Mechanical Engineering*, 59, n° 1, (2013), 56-64.
37. Karimi, G., Jamekhorshid, A., Azimifar, Z. and Li, X., "Along-Channel Flooding Prediction of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *International Journal of Energy Research*, 35, (2011), 883-896.
38. Jamekhorshid, A., Karimi, G. and Noshadi, I., "Current Distribution and Cathode Flooding Prediction in a PEM Fuel Cell", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, (2011), 622-631.
39. Rao, S.S.L., Shaija, A. and Jayaraj, S., "Optimization of Operating Parameters to Maximize the Current Density Without Flooding at the Cathode Membrane Interface of a PEM fuel Cell Using Taguchi Method and Genetic Algorithm", *International Journal of Energy and Environment*, vol. 5, n° 3, (2014), 335-352.
40. Sun, Z., et al., "Parameter Identification of PEMFC Model Based on Hybrid Adaptive Differential Evolution Algorithm", *Energy*, 90, (2015), 1334-1341.
41. Al-Othman, A.K., et al., "Parameter Identification of PEM Fuel Cell Using Quantum-Based Optimization Method", *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 40, n° 9, (2015), 2619-2628.

42. Haghghi, M. and Sharifhassan, F., “Exergy Analysis and Optimization of a High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Genetic Algorithm”, *Case Studies in Thermal Engineering*, 8, (2016), 207–217.
43. Chen, X., et *al.*, “Parametric Analysis and Optimization of PEMFC System for Maximum Power and Efficiency Using MOEA/D”, *Applied Thermal Engineering*, 121, (2017), 400-409.
44. Jung S. Yi and Nguyen, T.V., “An Along-the-Channel Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, n° 4, (1998), 1149-1159.
45. Nguyen, T.V. and White, R.E, “A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, n° 8, (1993), 2178–2186.
46. Zhou, B. and Zong, Y., “Relative Humidity Effects on the Flow in PEM Fuel Cell Cathode”, *CSME Forum* (2004), 1063-1070.
47. Wang, Y. and Wang, C.Y., “A Nonisothermal, Two-Phase Model for Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 153, n° 6, (2006), A1193-A1200.
48. Cole, W.A. and Wakeham, W.A., “The Viscosity of Nitrogen, Oxygen, and Their Binary Mixtures in the Limit of Zero Density”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 14, n° 1, (1985), 209–226.
49. D. R. Lide, ed. “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 88<sup>th</sup> (internet version) edition, (2008).
50. Marr, C. and Li, X., “An Engineering Model of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance”, *ARI-An International Journal for Physical and Engineering Sciences*, 50, (1998), 190–200.
51. Li, X., “Principles of Fuel Cells”, Taylor & Francis, New York, (2006).
52. Kakac S., Shah, R.S and Aung, W., “Handbook of Single-Phase Convective Heat Transfer”, John Wiley and Sons, New York, (1987).
53. Perry, R.H. and Green, D.W., “Chemical Engineer’s Handbook”, 7th edn, McGraw-Hill, New York, (1999).
54. Treybal, R.E, “Mass Transfer Operations”, 3rd edn, McGraw Hill, New York, (1980).
55. Abdi Hamid, Ait Messaoudene Nouredine, Kolsi Lioua and Belazzoug Messaoud, “Multi-Objective Optimization of Operating Parameters of a PEM

- Fuel Cell Under Flooding Conditions Using the Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm (NSGA-II)", *Thermal Science*, 2018 OnLine-First, <https://doi.org/10.2298/TSCI180211144A>.
56. Kennedy, J. and Eberhart, R.C., "Particle Swarm Optimization", In: *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks IV*, Perth, Australia, (November 1995), 1942–1948.
  57. Deb, K., "A Fast and Elitist Multiobjective Genetic Algorithm: NSGA-II", *IEEE Transactions On Evolutionary Computation*, vol. 6, n° 2, (2002), 182-197.
  58. Eberhart, R. and Kennedy, J., "A New Optimizer Using Particle Swarm Theory", *Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science*, 1, (1995), 39–43.
  59. Angeline, P.J., "Using Selection to Improve Particle Swarm Optimization", *Proceedings of IEEE International Conference on Evolutionary Computation*, (1998), 84-89.
  60. Shi, Y. and Eberhart, R., "A Modified Particle Swarm Optimizer", *Evolutionary Computation Proceedings. IEEE World Congress on Computational Intelligence*, IEEE International Conference, (1998), 69–73.
  61. Clerc, M. and Kennedy, J., "The Particle Swarm-Explosion, Stability, and Convergence in a Multidimensional Complex Space", *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, vol. 6, n° 1, (2002), 58–73.
  62. Kennedy, J., Eberhart, R. and Shi, Y., "Swarm Intelligence", Morgan Kaufmann Academic Press, (2001).
  63. Deb, K. and Agarwal, R.B., "Simulated Binary Crossover for Continuous Search Space", *Complex Systems*, 9, (1995), 115-148.
  64. Beyer, H.G. and Deb, K., "On Self-Adaptive Features in Real-Parameter Evolutionary Algorithm", *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, vol. 5, n° 3, (2001), 250-270.
  65. Nam, J.H. and Kaviany M., "Effective Diffusivity and Water-Saturation Distribution in Single- and Two-Layer PEMFC Diffusion Medium", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46, (2003), 4595–4611.
  66. Litster, S., Sinton, D. and Djilali, N., "Ex Situ Visualization of Liquid Water Transport in PEM Fuel Cell Gas Diffusion Layers", *Journal of Power Sources*, 154, (2006), 95–105.

67. Wang, C.Y. and Cheng, P., "Multiphase Flow and Heat Transfer in Porous Media", *Advances in Heat Transfer*, 30, (1997), 93-194.
68. Wang, C.Y. "Fundamental Models for Fuel Cell Engineering", *Chem. Rev.*, 104, (2004), 4727–4766.
69. Litster, S. and Djilali, N., "Two-Phase Transport in Porous Gas Diffusion Electrodes", Published in *Transport Phenomena in Fuel Cells*, Eds. B. Sundén and M. Faghri, WIT Press, Southampton, (2005), 175-213.
70. Pasaogullari, U. and Wang, C.Y., "Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, n° 3, (2004), A399-A406.