

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1.

Faculté de Technologie.

Département de Génie Mécanique.

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES.

Spécialité : Energétique.

ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE D'UNE PILE D.M.F.C.

Par :

MEDKOUR MIHOUB

Devant le jury composé de :

Mr/BOUMEDDANE	Boussad	Professeur	U.S.D. Blida 1	Président
Mr. / ALLALI	Abderrazak	Professeur	U.S.D. Blida 1	Rapporteur
Mr. / ROUDANE	Mohamed	M.C.A.	U.S.D. Blida 1	Co-Rapporteur
Mr. / NORA	Belkheir	Professeur	U . Khemis-Miliana	Examineur
Mr. / AISSANI	Mouloud	M.R.A.	C.R.T.I. Cheraga	Examineur
Mr. / BOUAKAZ	Rafik	M.C.A.	Académie Cherchell	Examineur

Blida, 2020.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail et ma profonde gratitude

*A tous celui qui a sacrifié pour m'offrir les conditions propices à
ma réussite :*

*A ma mère, à qui je dois la réussite, pour l'éducation qu'elle m'a
prodigué; avec tous les moyens et au prix de toutes les sacrifices
qu'elle a consentis à mon égard, pour le sens du devoir qu'elle m'a
enseigné depuis mon enfance.*

A l'âme de mon père

A l'âme de ma femme

*A toute ma famille avec tous mes sentiments de respect, d'amour, de
gratitude et de reconnaissance pour tous les sacrifices déployés pour
m'élever dignement et assurer mon éducation dans les meilleures
conditions pour leurs encouragements et leurs soutiens*

*Que ce travail soit l'expression de ma grande affection et un
témoignage de mon attachement et de mon grand profond amour.*

REMERCIEMENTS.

Je remercie tout d'abord, Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience d'achever ce modeste travail.

*Je tiens à remercier mon Directeur de Thèse, le Professeur **ALLALI Abderrazak**, pour l'aide qu'il m'a apporté pour accomplir ce travail, ses orientations constructives, ses encouragements, son soutien morale qu'il m'a donné, ainsi que sa gentillesse qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur **BOUMEDDANE Boussad**, Professeur à l'Université de Blida 1 d'avoir accepté de présider le Jury. Mes vives gratitude vont aux membres du jury : Monsieur **ROUDANE Mohamed**; Maître de Conférences à l'Université de Blida 1, Monsieur **NORA Belkheir Brahim**; Maître de Conférences au Université de Khemis-Miliana, et Monsieur **AISSANI Mouloud** Maître de Conférences au Centre de Recherche en Technologie Industrielle, Monsieur **BOUAAKAZ Rafik**; Maître de Conférences à l'Académie de Cherchell qui ont bien voulu examiner ce travail.*

C'est également une occasion pour exprimer ma reconnaissance à tous mes amis.

Résumé

L'objectif principal de cette thèse est la modélisation d'une Pile à Combustible à Méthanol Direct (DMFC) à alimentation passive fonctionnant dans des conditions ambiantes. Un modèle tridimensionnel à l'état stationnaire qui tient compte des processus de transfert de masse ainsi que les réactions électrochimiques qui se produisent dans la pile à combustible est développé à la fois pour les DMFC d'alimentation passive. Ces DMFC d'alimentation passive sont conçus avec une surface active de 0.25 cm^2 . Les courbes expérimentales de polarisation et de densité de puissance [1] sont comparées avec succès aux modèles des prédictions et lorsque cela était possible, les résultats sont expliqués à la lumière de ces modèles de prédictions pour les profils de concentration en Oxygène et pour le Méthanol et pour l'eau [2]. Les deux modèles sont également été validés avec des données publiées.

L'effet des conditions opératoires (concentration d'alimentation en Méthanol et débit d'air et débit de Méthanol) et des paramètres de conception (porosité des différentes couches de diffusion, catalyseurs, et membrane) sur les performances de la pile à combustible est évalué. Une attention particulière est consacrée à l'influence de ces paramètres sur le croisement de Méthanol et de l'eau. L'influence des différents modèles du champ d'écoulement d'Anode et de Cathode sur la DMFC d'alimentation passive ne sont pas étudiée. Bien que les changements de phase et les taux d'évaporation et de condensation sont négliger dans notre étude.

Le modèle développé est intensivement utilisé pour mettre en place des conditions optimales conduisant à des performances améliorées pour les DMFC actives et passives. L'assemblage électrode membrane avec ces différentes structures des couches de diffusion sont testés afin de sélectionner des conditions de travail optimales avec des concentrations élevées de Méthanol et des niveaux d'accroissement d'eau et de Méthanol relativement faibles pour les applications portables. Les résultats rapportés dans ce travail de recherche sont pertinents pour la conception, l'optimisation et le fonctionnement des systèmes de pile à combustible à méthanol direct active et passif.

Mots-clés:

Mots-clés - Passif Direct Méthanol Fuel Cell, Modélisation, Croissement de Méthanol, Croissement de l'eau.

Abstract

The main objective of this thesis is the modeling of a Passively powered Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) operating under ambient conditions. A three-dimensional steady-state model that takes into account mass transfer processes as well as electrochemical reactions that occur in the fuel cell is developed for both passive power DMFCs. These passive feeding DMFCs are designed with an active surface area of 0.25 cm². The experimental polarization and power density curves [1] are successfully compared to the prediction models and where possible the results are explained in the light of these prediction models for the oxygen concentration profiles and for the methanol, and for water [2]. Both models have also been validated with published data.

The effect of the operating conditions (methanol feed concentration and air flow rate and methanol flow rate) and design parameters (porosity of the various diffusion layers, catalysts, and membrane) on the performance of the fuel cell is evaluated. Particular attention is devoted to the influence of these parameters on the crossing of methanol and water. The influence of different models of the Anode and Cathode flow field on the passive feed DMFC is not investigated. Although phase changes and rates of evaporation and condensation is neglected in our study.

The developed model is extensively used to establish optimal conditions leading to improved performance for active and passive DMFCs. The membrane electrode assembly with these different structures of the diffusion layers are tested to select optimum working conditions with high concentrations of Methanol and relatively low levels of water and methanol build-up for portable applications. The results reported in this research work are relevant for the design, optimization and operation of active and passive direct methanol fuel cell systems.

Keywords :

Passif Direct Méthanol Fuel Cell, Modélisation, Crossover de Méthanol, Crossover de l'eau

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة هو نمذجة خلية وقود ميثانول مباشرة (DMFC) تعمل في ظل الظروف المحيطة. تم تطوير نموذج الحالة المستقرة ثلاثي الأبعاد الذي يأخذ في الاعتبار عمليات نقل الكتلة وكذلك التفاعلات الكهروكيميائية التي تحدث في خلية الوقود. تم تصميم DMFCs هذه بمساحة سطح نشطة تبلغ 25 سم². تمت مقارنة منحنيات الاستقطاب وكثافة الطاقة [1] بنجاح مع نماذج التنبؤ وحيثما أمكن ، يتم شرح النتائج في ضوء نماذج التنبؤ هذه منحنيات تركيز الأكسجين والميثانول. وللماء [2] تم التحقق من صحة كلا النموذجين مع المقالات المنشورة.

يتم تقييم تأثير ظروف التشغيل (تركيز تغذية الميثانول ومعدل تدفق الهواء ومعدل تدفق الميثانول) و بارامترات التصميم (مسامية طبقات الانتشار المختلفة والمحفزات والأغشية) على أداء خلية الوقود. يتم إيلاء اهتمام خاص لتأثير هذه البارامترات على انتشار الميثانول والماء. لم يتم التحقيق في تأثير النماذج المختلفة لحقل تدفق الأنود والكاثود على DMFC. أن تغيرات الحالات ومعدلات التبخر والتكثيف تم إهمالها في دراستنا.

تستخدم النماذج المطورة على نطاق واسع لإعداد ظروف محسنة تؤدي إلى تحسين أداء DMFCs النشطة. تجميعات أقطاب غشائية مخصصة مع هياكل وتركيبات مختلفة من سماكة الأغشية ، تم تصميم طبقات الانتشار واختبارها من أجل تحديد ظروف العمل المثلى مع تركيزات عالية من الميثانول ومستويات متقاطعة من الماء وميثانول منخفض نسبياً للتطبيقات المحمولة. النتائج الواردة في هذا العمل البحثي ذات صلة بتصميم وتحسين وتشغيل أنظمة خلايا وقود الميثانول المباشر النشط والسلبى.

يتم استخدام النموذج المطور على نطاق واسع لتهيئة الظروف المثلى التي تؤدي إلى تحسين أداء DMFCs النشطة. يتم اختبار مجموعة القطب الغشائي مع هذه الهياكل المختلفة لطبقات الانتشار لتحديد ظروف العمل المثلى مع تركيزات عالية من الميثانول ومستويات منخفضة نسبياً من تراكم الماء والميثانول للتطبيقات المحمولة. النتائج الواردة في هذا العمل البحثي ذات صلة بتصميم وتحسين وتشغيل أنظمة خلايا وقود الميثانول المباشر النشط.

الكلمات المفتاحية:

خلية وقود الميثانول المباشر، طرح نموذج، الميثانول، مرور الميثانول و الماء

Nomenclature

a	Surface spécifique de l'anode, (cm^{-1})
A_a	Surface active, (cm^2)
A_1	Superficie totale sans les trous, (cm^2)
A_{holes}	Surface totale des trous, (cm^2)
L	Longueur de cellule, (cm)
H_{ch}	Hauteur du canal, (cm)
W_{ch}	Largeur de canal, (cm)
W_{rib}	Largeur de nervure, (cm)
H_{CDA}	Largeur de la CDG, (cm)
$H_{\text{électrode}}$	Épaisseur d'électrode poreuse, (cm)
H_{membrane}	Épaisseur de membrane, (cm)
C	Concentration, (mol/cm^3)
C_1	Concentration à l'interface AFC / ADL, (mol/cm^3)
C_2	Concentration à l'interface ADL / ACL, (mol/cm^3)
C_3	Concentration à l'interface ACL / M, (mol/cm^3)
C_4	Concentration à l'interface M / CCL, (mol/cm^3)
C_5	Concentration à l'interface CCL / CDL, (mol/cm^3)
C_6	Concentration à l'interface CDL / CFC, (mol/cm^3)
$C_{O_2,ref}$	Concentration de référence d'oxygène, (mol/cm^3)
$C_{MeOH,ref}$	Concentration de référence en Méthanol, (mol/cm^3)
C_p	Capacité thermique spécifique, ($J/mol.K$)

$\partial E/\partial T$	Taux de variation de la force électromotrice, (V/K)
D	Coefficient de diffusion, (cm^2/s)
$D_{_MeOH_H_2O}$	MeOH-H ₂ O Coefficient de diffusion binaire, (cm^2/s)
$D_{_N_2_H_2O}$	N ₂ -H ₂ O Coefficient de diffusion binaire, (cm^2/s)
$D_{_O_2_N_2}$	O ₂ -N ₂ Coefficient de diffusion binaire, (cm^2/s)
$D_{_O_2_H_2O}$	O ₂ -H ₂ O Coefficient de diffusion binaire, (cm^2/s)
$D_{_CO_2_MeOH}$	CO ₂ -MeOH Coefficient de diffusion binaire, (cm^2/s)
$D_{_CO_2_H_2O}$	CO ₂ -H ₂ O Coefficient de diffusion binaire, (cm^2/s)
E_{Cell}	Potentiel d'équilibre thermodynamique, (V)
F	Constante de Faraday, $96500(C/mol)$
G	Energie libre de Gibbs, (J/mol)
g	Accélération de la pesanteur, (cm^2/s)
H	Enthalpie de réaction, (J/mol)
h_{mass}	Coefficient de transfert de masse, (cm/s)
h_{heat}	Coefficient de transfert de chaleur, $(W/cm^2.K)$
I_{Cell}	Densité de courante de la cellule, (A/cm^2)
I_{CH_3OH}	Densité de courant de fuite en raison de crossover méthanol, (A/cm^2)
$I_{0,ref}^{CH_3OH}$	Echanger de densité de courant de méthanol, (A/cm^2)
$I_{0,ref}^{O_2}$	Echanger de densité de courant d'oxygène, (A/cm^2)
j_A	Densité de courant volumétrique, (A/cm^2)
$i_{0_MOR_a}$	densité de courant d'oxydation de méthanol à l'anode, (A/cm^2) .
$i_{0_MOR_c}$	densité de courant d'oxydation de méthanol à la cathode, (A/cm^2) .

k	Constant dans l'expression de taux,
K	Conductivité thermique, ($W/cm^2 K$)
L	Longueur de la surface active, (cm)
n_d	Coefficient de traînée électro-osmotique de l'eau,
N	Flux molaire, ($mol/cm^2 s$)
P_{air}	Pression de l'air dans la cathode, (atm)
R	Constante des gaz, $8.314(j/mol.K)$
R_{Cell}	Résistance interne de la pile à combustible, (cm^2/s)
R_{cond}	Résistance de conduction, (K/W)
R_{conv}	Résistance de convection, (K/W)
R_{total}	Résistance thermique totale, (K/W)
T	Température, (K)
U_{CH_3OH}	Potentiel d'équilibre thermodynamique de l'oxydation du méthanol, (V)
U_{O_2}	Potentiel d'équilibre thermodynamique de l'oxydation d'oxygène, (V)
V_{Cell}	Tension de cellule, (V)
x_{CH_3OH}	Fraction molaire du Méthanol,
x	Direction de coordonner normale à l'anode. (cm)

Lettres Grecques

Δ	Variation,
α	Coefficient de transport de l'eau nette,
α_a	Coefficient de transfert anodique,
α_c	Coefficient de transfert cathodique,
δ	Épaisseur, (cm)
ε_{CDG}	Porosité de la couche de diffusion de gaz,
ε_M	Porosité de la Membrane,

$k_{p,CDG}$	Perméabilité CDG, (cm^2)
$k_{p,M}$	Perméabilité à la membrane saturée N112, (cm^2)
$k_{p,CL}$	Perméabilité (électrode poreuse), (cm^2)
η	Surtension, (V)
K	Conductivité ionique de la membrane, (S/cm)
λ	Constant dans l'expression de débit, (mol/cm^3)
μ	Viscosité dynamique, ($g/cm.s$)
ν	Viscosité cinématique, (cm^2/s)
ρ	Densité, (g/cm^3)
ν_{O_2}	Coefficients stœchiométriques d'oxygène dans la réaction de cathode,
ν_{H_2O}	Coefficients stœchiométriques d'eau dans la réaction de cathode,
ν_{cross,O_2}	Coefficients stœchiométriques d'oxygène dans la réaction de cathode,
ν_{cross,H_2O}	Coefficients stœchiométriques d'eau dans la réaction de cathode,
ζ_{CH_3OH}	Coefficient de traînée électro-osmotique de méthanol.
U_{air}	Vitesse d'entrée d'air, (m/s)
$U_{M^{OH}}$	Vitesse d'entrée de méthanol, (m/s)

Indices

A	Anode,
C	Cathode,
i	Espèces i ,
j	Espèces j ,

Exposants

CEA	Canal d'Ecoulement Anodique,
CDA	Couche de Diffusion Anodique,
CCA	Couche de Catalyseur Anodique,
MEM	Membrane,

CCC	Couche de Catalyseur Cathodique,
CDC	Couche de Diffusion Cathodique,
CEC	Canal d'Écoulement Cathodique,
MEA	Assemblé membrane-électrode,
PEMFC	Pile à combustible d'échange protons,
DMFC	Pile à combustible à méthanol direct,
AFC	Pile à combustible alcaline,
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique liquide,
MCFC	Pile à combustible à Carbonate fondu,
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide,
H ₂	Molécule d'hydrogène,
O ₂	Molécule d'oxygéné,
H ₂ O	Molécule d'eau,
H ⁺	proton d'hydrogène,
CO ₂	dioxyde de carbone,
CH ₃ OH	Méthanol,
Pt	Platine,
Ru	Ruthénium,
N	Nafion,
PBI	Polybenzimidazole,
POP	polyoxiphénylènes,
DPS	Diphénylsilicate,
MMT	Montmorillonite,
BPPO	Bromométhylées de poly (2,6-diméthyl 1,4-phénylène oxyde),
PTFE	téflon,
SPPEsk	sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone),
PECST/SAO	polyéther-éther-cétone sulfoné à l'acide tungstosilicique supporté sur silice- l'aluminium oxydé,
SPAES–SiO ₂	sulfone Poly (arylène éther sulfone)- silice,
(PVdF -HFP)	poly-(vinylidene fluorid-hexa fluoropropylene) /nafion inomere /Al,

Nafion®	Organic silica/Nafion®,
SPI	Sulfonated polyimide,
N-P	Nafion-polybenzimidazole,
QPVA/Al ₂ O ₃	Quaternized poly(vinylalcohol) /alumina,
PVAT	poly(vinyl alcohol)/titanium oxide nanotubes/poly(styrene sulfonic acid),
PVA/SSA	Crosslinked,
S/N	silica/nafion,
APO-TE	aluminophosphates etriethylamine,
PVA/HAP	poly(alcool vinylique) hydroxyapatite,
DEZ 25-5	zéolithes,
SPI	polyamides sulfones,
SPEEKsN17	sulfonés poly (éther éther cétone) nitrés S63N17,
SPEEKsN38	sulfonés poly (éther éther cétone) nitrés S63N38,
N117	Nafion117,
PSRES	poly sulfoné réticulé (arylène éther sulfone),
PSN	polyimides sulfonés de naphtalène,
SPK/AMPS	The crosslinked sulfonated poly (ether ether ketone)/2-acrylamido-2- methyl-1-propanesulfonic acid (SPEEK/AMPS) blend membranres,
SZ/N115	sulfated zirconia/Nafion®115,
PVDFPSSA	poly(vinylidene fluoride)-graft-poly(styrene sulfonic acid) (PVDF-g-PSSA),
PVA/TiO ₂	composite polymer membrane,
SAHP	Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers,
C-SPEEKs	sulfonated poly(ether ether ketone)s (C-SPEEKs),
PFSA	perfluorosulfonic acid (PFSA),
N/NSPEEK	Nafion®/nitrated sulfonated poly(ether ether ketone),
PSSA MA	(PVA)/poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA MA),
SPSE	sulfonated poly(styrene-ranethylene)(SPSE) infiltrated,
N1135	Nafion 1135,
N117	Nafion_ 117,
PVA/APS	poly(vinyl alcohol)/poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid),

SPEK-WC sulfonated-sulfinated poly(oxa-p-phenylene- 3, 3-phthalido-p-phenylene-oxa-p-phenyleneoxy-phenylene) (SsPEEK-WC),

SPEK-BI benzimidazolecontaining sulfonated poly(ether ether ketone) SPEEK-BIm,

TABLE DES MATIERES

Introduction :	18
----------------	----

Chapitre 1 : Introduction à la filière technologique des piles à combustible.

1.1 Pile à combustible.	20
1.2 Piles à combustible dans la société.	21
1.3 Histoire des piles à combustible.	23
1.4 Description de la pile à combustible.	24
1.5 Types de piles à combustible.	27
1.5.1 Pile à combustible à membrane d'électrolyte (PEMFC).	28
1.5.2 Pile à combustible au méthanol direct (DMFC).	28
1.5.3 Pile à combustible alcaline (AFC).	29
1.5.4 Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC).	29
1.5.5 Cellule de combustible de carbonate fondu (MCFC).	30
1.5.6 Pile à combustible à oxyde solide (SOFC).	31
1.6 Avantages et inconvénients.	32
1.7 Applications.	33
1.7.1 Transport.	34
1.7.2 Puissance stationnaire.	35
1.7.3 Charge des portables.	36
Conclusion	37

Chapitre 2 : Cellules de Pile à Combustible à méthanol direct: état de l'art.

2.1 Introduction.	38
2.2 Principe de fonctionnement de la DMFC.	39
2.3 Principes de base d'un DMFC.	40
2.3.1 Composants cellulaires.	41
2.3.2 Thermodynamique et courbe de polarisation.	42
2.3.3 La cinétique des réactions d'oxydation de méthanol et de réduction de l'oxygène.	45
2.4 Phénomènes d'écoulement à bi-phasique.	48
2.4.1 Dioxyde de carbone gazeux dans l'anode.	48
2.4.2 Transport d'eau liquide dans la cathode.	52

2.5 Phénomènes de transport de masse.	53
2.5.1 Accroissement de méthanol.	53
2.5.2 Gestion de l'eau.	63
2.6 Performance de cellule unique et comportement de polarisation.	67
2.6.1 Conditions de fonctionnement.	67
Concentration en méthanol.	67
Température de la pile à combustible.	68
Débit de méthanol et d'air.	69
Pression de l'air.	69
2.6.2 Paramètres de configuration.	70
Conception de champ de flux.	70
Chargement du catalyseur.	73
Couches de diffusion.	74
Conclusion.	79
2.7 Modélisation mathématique.	80
2.7.1 Modèles analytiques.	80
2.7.2 Modèles semi-empiriques.	82
2.7.3 Modèles mécanique.	83
Conclusion.	86

Chapitre 3: Modèle mathématique de Pile à Combustible D.M.F.C.

3. Modèle mathématique pour une pile à combustible (DMFC)	87
3.1 Hypothèses de modélisation.	87
3.2 Modèle mathématique.	89
3.2.1 Équations gouvernantes.	89
Région poreuse d'anode.	90
Région poreuse de cathode.	90
Membrane.	91
Conditions aux limites.	92
Cinétique électrochimique.	93
Courants et tension de cellule.	94
Conclusion	95

Chapitre 4 : Développements de modèle par Comsol Multiphysics.

4. Développements de modèle par Comsol Multiphysics	96
4.1 Algorithme de Comsol multiphysique.	96
4.2 Géométrie et paramètres du modèle	114
Conclusion	117

Chapitre 5 : Résultats et discussion.

5.1 Validation du modèle.	118
5.2 Étude de cas de base pour les plans x-y et y-z.	119
5.3 Effet de la porosité de couche de diffusion anodique CDA	123
5.4 Effet de la porosité effective de la couche de catalyseur CCC.	129
5.5 Effet de la porosité de la membrane (M).	132
5.6 Effet de la vitesse de l'air d'admission sur les performances du DMFC	133
5.7 Effet de la vitesse de méthanol d'injection sur les performances du DMFC	135
Conclusion	136

Conclusion générale :	137
-----------------------	-----

Références :	140
--------------	-----

LISTE DES ILLUSTRATIONS,

GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 Représentation schématique d'une pile à combustible produisant de l'électricité à partir d'un combustible.	20
Figure 1.2 Schémas Représentent l'économie de l'hydrogène.	22
Figure 1.3 Coupe transversale de la pile à combustible générale.	25
Figure 1.4 Schémas Représente la courbe de polarisation des piles à combustible.	27
Figure 1.5 Exemples d'applications des piles à combustible (Courtoisie de Honda, Ballard, Samsung, Shell, Jadoo, Motorola, Suzuki, Compagnie XX25, Pearl Hydrogen, Yamaha, Daimler Chrysler et Plug Power Inc.).	34
Figure 2.1 Principe de fonctionnement d'un DMFC.	39
Figure 2.2 Schéma Représentatif d'une courbe de polarisation d'une cellule de DMFC typique.	44

Figure 2.3 photo d'un DMFC transparent, tiré de la référence	50
Figure 2.4 Comportement des bulles côté anode à l'aide du papier carbone hydrophobe (a) et du tissu carbone hydrophile (b), tiré de la référence	50
Figure 2.5 Comportement de la gouttelette d'eau du côté de la cathode à l'aide de papier carbone (a) et d'un tissu en carbone ELAT (b), tiré de la référence	53
Figure 2.6 Représentation des champs de flux du DMFC.	70
Figure 3.1 Figure 3.1– Schéma d'une Pile à combustible DMFC	88
Figure 3.2 Schéma du modèle de calcul d'une pile à combustible DMFC dans les plans x-y et y-z	88
Figure 3.3 Schéma du domaine de la simulation bidimensionnelle. Les chiffres romains désignent les limites des géométries de modélisation	92
Figure 4.1 Sélection de "Model Wizard" dans Comsol Multiphysics.	96
Figure 4.2 Sélection de la "Space Dimension".	97
Figure 4.3 Principale physique dans la multiphysique Comsol.	97
Figure 4.4 Sous-physique de la physique électrochimique.	98
Figure 4.5 Sous-physique de l'écoulement réactionnel dans la physique des milieux poreux.	98
Figure 4.6 Physique ajoutée pour la modélisation DMFC.	99
Figure 4.7 Sélection des études dans Comsol MultsPhysics.	99
Figure 4.8 Outil «Définitions» et ses sous-sections.	100
Figure 4.9 Section «Paramètres» dans Multiphysics Comsol.	100
Figure 4.10 Section «Matériaux» dans MultiphysicsComsol.	101
Figure 4.11 Outil «Définitions» dans la section "Component" de Comsol Multiphysics.	102
Figure 4.12 Section "Geometry" dans Comsol Multiphysics.	102
Figure 4.13 Sondes de domaine du modèle DMFC.	103
Figure 4.14 Section «Electrolyte» et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.	104
Figure 4.15 Section « Insulation » et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.	104
Figure 4.16 « Initial Values » et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.	105
Figure 4.17 « Porous Electrode1 » et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.	105
Figure 4.18 « Porous Electrode Reaction 1 » et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.	106
Figure 4.19 «Porous Electrode 2» et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.	106

Figure 4.20 « Porous Electrode Reaction 2 » et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.	107
Figure 4.21 « Electrode 1 » et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.	107
Figure 4.22 « Electric Ground 1 » et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.	108
Figure 4.23 « Electric Potential 1 » et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.	108
Figure 4.24 « Initial Values 2 » et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.	109
Figure 4.25 Physique « Transport of Concentrated Species – Anode » et ses sous-sections.	109
Figure 4.26 Section « Transport of Concentrated Species – Anode » et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.	110
Figure 4.27 Section « Initial values1 » et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.	110
Figure 4.28 Section « No flux » et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.	111
Figure 4.29 Section « Porous Media Transport Propriete 1 » et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.	111
Figure 4.30 Section « Inflow 1 » et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.	112
Figure 4.31 Section « outflow 1 » et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.	112
Figure 4.32 Types de séquence de l'outil « Mesh » dans Comsol Multiphysics.	113
Figure 4.33 Domaine maillé du modèle BT-DMFC.	114
Figure 5.1 Comparaison des résultats de modélisation avec des données expérimentales moyennes (Jung et al., 20005)	118
Figure 5.2 Performances de la pile à combustible, tension (V) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation $(a-(80 C^0), b-(70 C^0))$, $c-(60 C^0)$ avec $1(Mol/L)$ de méthanol.	120
Figure 5.3 Performances de la pile à combustible, tension (V) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation $((80 C^0), (70 C^0), (60 C^0))$, avec $1(Mol/L)$ de méthanol tracer avec l'OriginPro8.	121
Figure 5.4 Performances de la pile à combustible, densité de puissance (V/cm^2) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation, $((80 C^0), (70 C^0), (60 C^0))$, avec $1(Mol/L)$ de méthanol tracé avec l'OriginPro8.	121

- Figure 5.5 Performances de la pile à combustible, tension en fonction de la densité de courant. Conditions de modélisation, $a = 2 \text{ (mol/l)}$, $b = 1.5 \text{ (mol/l)}$, $c = 1 \text{ (mol/l)}$, à (60 C^0) . 122
- Figure 5.6 Performances de la pile à combustible, tension (V) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation, 2 (mol/l) , 1.5 (mol/l) , 1 (mol/l) , à (60 C^0) . Tracer avec l'OriginPro8. 123
- Figure 5.7 Performances de la pile à combustible, densité de puissance (V/cm^2) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation, 2 (mol/l) , 1.5 (mol/l) , 1 (mol/l) de méthanol avec (60 C^0) tracé avec l'OriginPro8. 123
- Figure 5.8 Répartition des concentrations (a) de méthanol à l'anode, b) de l'oxygène à la Cathode c) du dioxyde de carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CD $\varepsilon_{agdl} = 0.1$ et $\varepsilon_{mem} = 0.1$ 124
- Figure 5.9 Répartition des concentrations a) de méthanol à l'anode, b) de l'oxygène à la cathode c) du dioxyde de carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CD $\varepsilon_{agdl} = 0.3$ et $\varepsilon_{mem} = 0.1$ 125
- Figure 5.10 Répartition des concentrations (a) de Méthanol à l'anode, b) de l'oxygène à la cathode c) du dioxyde de carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CD $\varepsilon_{agdl} = 0.5$ et $\varepsilon_{mem} = 0.1$ 126
- Figure 5.11 Effets de la porosité du CD sur les performances de la pile à combustible DMFC (a) $\varepsilon_{CDA} = 0.1$, (b) $\varepsilon_{CDA} = 0.3$, (c) $\varepsilon_{CDA} = 0.5$. 127
- Figure 5.12 Effets de la porosité du CD sur les performances de la pile à combustible DMFC $\varepsilon_{CDA} = 0.1$, $\varepsilon_{CDA} = 0.3$, $\varepsilon_{CDA} = 0.5$. 127
- Figure 5.13 Performances de la pile à combustible, densité de puissance (V/cm^2) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation, $\varepsilon_{CDA} = 0.1$, $\varepsilon_{CDA} = 0.3$, $\varepsilon_{CDA} = 0.5$. tracé avec l'OriginPro8. 128
- Figure 5.14 Influence de la porosité effective de la couche de catalyseur cathodique CCC sur les performances de la pile à combustible DMFC (a) $\varepsilon_{cc} = 0.02$ (b) $\varepsilon_{cc} = 0.04$ (c) $\varepsilon_{cc} = 0.1$. 130
- Figure 5.15 Répartition es concentrations de l'oxygène à la couche de catalyseur de cathode avec différente porosité (a) $\varepsilon_{cc} = 0.02$, (b) $\varepsilon_{cc} = 0.04$ (c) $\varepsilon_{cc} = 0.1$ 131

Figure 5.16 Effets de la porosité de la membrane sur les performances d'une pile à combustible DMFC $a - \varepsilon_{mem} = 0.29$ $b - \varepsilon_{mem} = 0.18$.	133
Figure 5.17 Effets de la porosité de la membrane sur les performances d'une pile à combustible DMFC $a - \varepsilon_{mem} = 0.29$ $b - \varepsilon_{mem} = 0.18$ tracer avec Originpro8.	133
Figure 5.18 Effet de la vitesse d'entrée d'air sur les performances de la pile à combustible cote cathodique (a) $U_{air} = 0.1(m/s)$ (b) $U_{air} = 1(m/s)$.	134
Figure 5.19 Effet de la vitesse d'entrée d'air sur les performances de la pile à combustible cote cathodique (a) $U_{air} = 0.1(m/s)$ (b) $U_{air} = 1(m/s)$ tracer avec OriginPro 8.	134
Figure 5.20 Effet de la vitesse d'entrée de méthanol sur les performances de la pile à combustible DMFC cote cathodique (a) $U_{M^{OH}} = 1(m/s)$ (b) $U_{M^{OH}} = 0.1(m/s)$.	135
Tableau 1.1 Caractéristiques principales des différents types des piles à combustible.	27
Tableau 2.1 Comparaison des différents champs de flux utilisés dans les DMFCS.	72
Tableau 2.2 Conductivité et L'accroissement de méthanol pour des différentes membranes composites.	76
Tableau 3.1 Dimensions géométries	95
Tableau 4.1 Géométries et paramètres de fonctionnement.	115
Tableau 4.2 Propriétés des électrodes et de la membrane.	116
Tableau 4.3 Propriétés électrochimiques.	116
Tableau 4.4 Diffusivités binaires à 1atm et à la température de la pile.	117

Introduction générale

Le plus grand défi du 21^{ème} siècle est de fournir une énergie propre sans infecter l'environnement. La technologie des piles à combustible est réputée pour être l'une des technologies clés dans la fourniture d'énergie pour des applications fixe (Exemple, les centrales électriques des blocs) et les applications portables (Exemple, les véhicules, les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires) en raison de ses avantages comme l'absence d'environnement spécial pour bien travailler (Autre qu'un dissipateur de chaleur) et sa grande efficacité à la fois électrique et physique (Sans son et avec beaucoup moins de polluants atmosphériques nocifs) [1].

Récemment, la cellule combustible à méthanol direct (DMFC) est identifiée comme un générateur d'énergie alternative pour les applications de transport et des portables car, elle est d'une telle conception de système simplifié et compact, elle n'a pas d'unité de traitement de combustible (Reformage) et de stockage. L'ensemble électrode/membrane (AME) influence fortement sur la performance des piles à combustible [2] [3]. Notons bien que les phénomènes qui entravent le bon fonctionnement de la cellule repositionnent aux membranes. La pile DMFC a une variété des paramètres qui affectent la performance globale [4]. Ces paramètres sont les suivants : Concentration de Méthanol, la température de fonctionnement, le débit de Méthanol et la porosité des différentes parties de la pile à combustible. En optimisant ces paramètres, le rendement élevé de DMFC peut être obtenue tout en conservant le croisement de Méthanol et de l'eau qui sera faible.

Les caractéristiques obtenues d'une membrane doivent être utilisés comme des entrées dans un modèle mathématique pour prédire la performance de DMFC correspondant. Ainsi, au lieu d'avoir seulement une prévision de la performance DMFC basée sur les résultats des expériences de la recherche, ce type de modèle devrait permettre une prédiction. Cependant, une grande partie des recherches sur la modélisation de la DMFC sont portés dans des nombreux paramètres de la littérature.

Le présent ouvrage pédagogique développe un large aperçu sur les différents phénomènes physiques qui se passent dans des différentes composantes d'une pile à combustible. Il commence par une introduction générale et cinq chapitres partagés comme suit.

Le premier chapitre introduit le Méthanol comme un vecteur énergétique pouvant être produit de différentes manières et employé dans plusieurs applications. Les différentes technologies de pile à combustible sont présentées dans cette même partie. Un intérêt spécial pour la pile à combustible à membrane échangeuse de proton est présenté en fin de cette première partie .

Le deuxième chapitre, est consacré à l'état de l'art sur les piles à combustibles. Une synthèse bibliographique des travaux antérieurs concernant les PAC et la préparation des nanocomposites à fin d'obtenir des alliages avec des paramètres physiques (Conductivité protonique, conductivité mécanique, et thermique, perméabilité) plus appropriés aux conditions de fonctionnement .

Dans le chapitre 3, on présente le formalisme mathématique conduisant à la mise en équation du problème des phénomènes de transfert de masse dans les différentes couches d'une cellule de pile. Les phénomènes de polarisation ainsi qu'un aperçu sur les modèles du transfert de charge sont décrits en fin de chapitre.

Dans le chapitre 4 le modèle 2D défini au-dessus a été mis en œuvre au moyen du logiciel commercial COMSOL Multiphysics version 5.4 a, après avoir validé le modèle choisi dans le chapitre précédent.

Nous traitons ensuite au chapitre 5, les résultats de simulations numériques en configuration 3D de transfert de masse dans les différentes couches de la pile. Ensuite on étudie les effets des différents paramètres qui influent sur la performance de cette pile.

À la fin de chaque chapitre, une conclusion donnera un récapitulatif des notions essentielles à retenir.

Enfin, une conclusion générale où nous dégagerons les points forts et les résultats de notre étude et les perspectives qu'elle offre.

Enfin à la fin de cette étude se trouve un recueil riche des références bibliographiques. En effet, il s'agit des meilleurs articles que l'auteur a pu les traduire, en mémoires de masters et de doctorat et des articles de recherche scientifique.

1. Introduction à la filière technologique des piles à combustible

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

1.1 Pile à combustible

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit continuellement l'énergie chimique en énergie électrique tant que le combustible et l'oxydant sont fournis (Figure 1.1). Les piles à combustible ont donc des similitudes avec les batteries et les moteurs. Avec les batteries, les piles à combustible partagent la nature électrochimique du processus de production d'énergie et avec les moteurs, elles partagent le travail continu consommant un type de carburant. Une pile à combustible fonctionne silencieusement et efficacement et lorsque l'Hydrogène est utilisé comme carburant, il génère uniquement de l'énergie et de l'eau, ce qu'on appelle un moteur à émission zéro. Une batterie génère également de la chaleur mais à un taux beaucoup plus faible qui ne nécessite généralement aucun équipement spécial [5] [8].

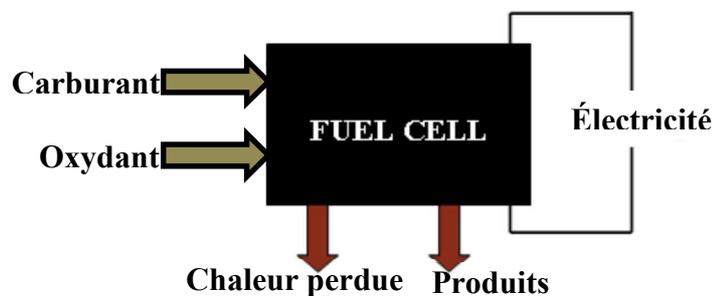


Figure 1.1 – Représentation schématique d'une pile à combustible produisant de l'électricité à partir d'un combustible.

Une pile à combustible peut convertir plus de 90% de l'énergie chimique d'un combustible en électricité. Les réactifs typiques pour les piles à combustible sont l'Hydrogène et l'Oxygène, mais aucun d'entre eux ne doit être sous sa forme pure. L'Hydrogène peut être présent soit en mélange avec d'autres gaz, tels que le dioxyde de carbone, l'Azote et le monoxyde de carbone, soit dans des hydrocarbures tels que le gaz naturel et le Méthane, ou même dans des hydrocarbures liquides tels que le Méthanol. L'air ambiant contient suffisamment d'Oxygène pour être utilisé comme oxydant dans les piles à combustible [6] [7].

1.2 Les piles à combustible dans la société

L'utilisation des combustibles fossiles, qui répondent à environ 80% de la demande énergétique mondiale, pose deux problèmes majeurs. Le premier problème est qu'ils sont limités en quantité et seront plus tôt épuisés. Cela signifie qu'il y aura une disparité entre la demande et la disponibilité des combustibles fossiles. Le deuxième problème est que les combustibles fossiles, le charbon, le pétrole et le gaz naturel causent de graves problèmes environnementaux tels que la consommation et la pollution de l'eau, la pollution de l'air, l'appauvrissement de la couche d'ozone, la fonte des glaces, la vie animale et le réchauffement climatique [12] [13]. L'utilisation des combustibles nucléaires comme alternative, pose de sérieux risques de sécurité en raison de la quantité de rayonnement contenue dans leurs produits. Les ressources énergétiques renouvelables émergent comme une solution à ce problème mondial. Les ressources énergétiques renouvelables peuvent offrir de nombreux avantages environnementaux immédiats en évitant les impacts causés par l'utilisation des combustibles fossiles comme sources d'énergie et peuvent aider à conserver les ressources fossiles pour les générations futures. Bien sûr, l'énergie renouvelable a également des impacts sur l'environnement. Par exemple, les usines de biomasse produisent certaines émissions, et le carburant peut être récolté à des taux insoutenables. Les parcs éoliens changent le paysage et certains ont nuire aux oiseaux [9] [10]. Les projets hydroélectriques, de leurs impacts ne sont pas atténués, peuvent grandement affecter la faune et les écosystèmes. Cependant, ces impacts sont généralement beaucoup plus petits et plus localisés que ceux des combustibles fossiles et nucléaires. Des précautions doivent néanmoins être prises pour les atténuer [11]. Malgré les avantages de l'utilisation des énergies renouvelables, ces sources sont insuffisantes pour produire la quantité d'énergie mondiale demandée qui a connu une croissance exponentielle. En conséquence, les piles à combustible apparaissent comme une solution efficace et écologique et un complément à l'énergie renouvelable. Les piles à combustible peuvent fournir une efficacité accrue, une plus grande flexibilité d'échelle, des émissions réduites et d'autres avantages par rapport aux technologies d'alimentation conventionnelles [17] [18].

Au début des années 1970, le système d'énergie à l'Hydrogène est proposé comme une solution aux problèmes causés par l'utilisation des combustibles fossiles pour produire de l'énergie. Depuis lors, au cours du dernier quart du siècle dernier, grâce à un travail de recherche et de développement dans les universités et les laboratoires de recherche du monde entier, des fondations du système d'énergie à hydrogène sont établies [16].

L'Hydrogène est un excellent vecteur d'énergie avec de nombreuses propriétés uniques. C'est le carburant le plus léger, le plus efficace et le plus propre. Grâce à des processus électrochimiques, l'hydrogène peut être converti en électricité dans les piles à combustible avec des rendements plus élevés que la conversion des combustibles fossiles en énergie mécanique dans les moteurs à combustion interne ou à l'énergie électrique dans les centrales thermiques. Cette propriété unique de l'Hydrogène a fait des piles à combustible à Hydrogène, la centrale électrique ou il aura de choix pour les entreprises automobiles et les centrales électriques même. Il est possible qu'au cours des prochaines années, les piles à combustible puissent remplacer les moteurs thermiques, car l'Hydrogène remplace les combustibles fossiles. Cependant, la faisabilité de l'Hydrogène en tant que vecteur d'énergie dépend de l'avantage de prix, des coûts de production, du transport, de la logistique et du stockage [14].

Le concept d'économie de l'Hydrogène n'est pas nouveau, de nombreux scientifiques au début du 20^{ème} siècle ont décrit les possibilités de production, de stockage et d'application de l'Hydrogène. Comme le montre schématiquement la Figure 1.2, les piles à combustible à hydrogène sont couplées à des électrolyseurs et à des technologies d'énergie renouvelable pour fournir une économie d'énergie totalement sans pollution et à boucle fermée. Lorsque le soleil brille ou que le vent souffle, l'électricité produite à partir de l'énergie solaire et éolienne serait directement utilisée pour alimenter les villes, tandis que la production d'Hydrogène supplémentaire se ferait par électrolyse. Cependant, chaque fois que le vent s'arrête ou que la nuit tombe, les piles à combustible peuvent être envoyées pour fournir de l'énergie à la demande en convertissant l'Hydrogène stocké en électricité. Bien que l'économie de l'Hydrogène ne devienne pas une réalité, il est important de réaliser que les piles à combustible ont trouvé et continueront de trouver des applications de niche. Ces applications devraient continuer à faire avancer les choses pour les décennies à venir [19] [20] [21].

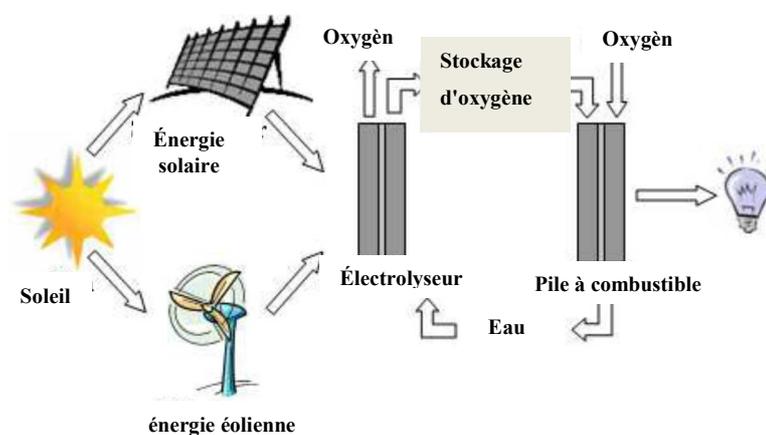


Figure 1.2 – Schémas Représentent l'économie de l'Hydrogène.

1.3 Histoire des piles à combustible

Les piles à combustible ne sont vraiment pas nouvelles! Sir William Robert Grove a développé la première pile à combustible en Angleterre en 1838. Grove pensait que s'il faisait l'inverse du processus d'électrolyse (Utiliser l'électricité pour diviser l'eau en hydrogène et en oxygène), il serait capable de produire de l'électricité et de l'eau. Il a enfermé deux bandes de platine dans des bouteilles scellées séparées. Une bouteille contenant de l'Hydrogène et l'autre de l'Oxygène. Lorsque ces bouteilles sont immergées dans l'acide sulfurique dilué, un courant a commencé à circuler entre les deux électrodes et de l'eau s'est formée dans les bouteilles de gaz. Pour augmenter la tension produite, Grove a relié ces appareils en série et a produit ce qu'il a appelé une «batterie à gaz» - Première pile à combustible [15].

En 1889, Ludwig Mond et son assistant Carl Langer ont tenté de construire le premier dispositif pratique utilisant de l'air et du gaz de charbon industriel. Friedrich Wilhelm Ostwald, un des fondateurs du domaine de la chimie physique, a fourni une grande partie de la compréhension théorique du fonctionnement des piles à combustible. En 1893, il a déterminé expérimentalement les rôles interconnectés des divers composants de la pile à combustible: électrodes, électrolyte, agents oxydants et réducteurs, anions et cations. Grove avait spéculé que l'action de sa batterie à gaz se produit au point de contact entre l'électrode, le gaz et l'électrolyte, mais ne l'explique pas d'avantage. Ostwald, s'appuyant sur son travail de pionnier en reliant les propriétés physiques et les réactions chimiques, a résolu le puzzle de la batterie au gaz de Grove. Son exploration de la chimie sous-jacente des piles à combustible a jeté les bases pour les chercheurs de la pile à combustible plus tard [22] [23].

Les scientifiques et les ingénieurs ont vite compris qu'ils devraient surmonter de nombreux obstacles si cette nouvelle technologie devait être commercialisée. À la fin du XIX^{ème} siècle, le moteur à combustion interne est en train d'émerger et l'exploitation généralisée des combustibles fossiles a fait de la pile à combustible la voie de la curiosité scientifique [24].

Francis Thomas Bacon a écrit un chapitre important dans l'histoire de la pile à combustible. En 1932, il a ressuscité la machine développée par Mond et Langer et mis en œuvre un certain nombre de modifications à la conception originale. Il a remplacé les électrodes de platine par de Nickel moins chère. Il a également substitué l'électrolyte d'acide sulfurique pour l'Hydroxyde de Potassium alcalin, une substance moins corrosive pour les électrodes. Cet appareil, baptisé "cellule de bacon", était par essence la première pile à

combustible alcaline. Après 27 ans, Bacon a produit une pile à combustible vraiment fonctionnelle. En 1959, Bacon a démontré une machine capable de produire 5 kW de puissance, assez pour alimenter une machine à souder [25] [26].

En 1955, un scientifique travaillant chez General Electric (GE) a modifié la conception originale de la pile à combustible. Willard Thomas Grubb a utilisé une membrane échangeuse d'ions en polystyrène sulfoné comme électrolyte. Trois ans plus tard, un autre chimiste de GE, Leonard Niedrach, a imaginé un moyen de déposer du platine sur cette membrane, connue finalement sous le nom de «Pile à combustible de Grubb-Niedrach» [26]. GE et la NASA ont développé ensemble cette technologie, ce qui a permis son utilisation dans le projet spatial Gemini. C'était la première utilisation commerciale d'une pile à combustible. Au début des années 1960, le fabricant de moteurs d'avions Pratt & Whitney a autorisé les brevets de Bacon pour la pile à combustible alcaline [27]. Dans le but de réduire le poids et de concevoir une pile à combustible plus durable que la conception « GE PEM », Pratt & Whitney a amélioré le design original de Bacon. En conséquence, il a remporté un contrat de la NASA pour fournir ces piles à combustible au vaisseau spatial Apollo. Les cellules alcalines sont depuis lors utilisées dans la plupart des missions spatiales habitées Américaines subséquentes, y compris celles de la navette spatiale [28].

Les embargos pétroliers de 1973 et 1979 ont contribué à pousser l'effort de recherche de la pile à combustible alors que le gouvernement des Etats-Unis cherchait un moyen de devenir moins dépendant des importations de pétrole. Un certain nombre de sociétés et d'organismes gouvernementaux ont entrepris des recherches sérieuses pour surmonter les obstacles à la commercialisation généralisée des piles à combustible [29]. Tout au long des années 1970 et 1980, un important effort de recherche est consacré à la mise au point des matériaux nécessaires, à l'identification de la source d'énergie optimale et à la réduction drastique du coût de cette technologie. Au cours des années 1980, la technologie des piles à combustible a commencé à être testée par les services publics et les constructeurs automobiles. Au cours de la décennie, des percées techniques sont le développement du premier véhicule à pile à combustible commercialisable en 1993 par la société Canadienne Ballard [30].

1.4 Description de la pile à combustible

Les piles à combustible fonctionnent via une réaction électrochimique qui convertit l'énergie chimique stockée dans un combustible directement en électricité. Cette conversion implique une étape de transfert d'énergie, où l'énergie de la source de carburant est transmise

aux électrons constituant le courant électrique [31]. Ce transfert à un taux fini et doit se produire au niveau d'une interface ou d'une surface de réaction. Il est clair que la quantité d'électricité produite dépend de la surface de réaction ou de la surface interfaciale disponible pour le transfert d'énergie. Les plus grandes surfaces entraînent des courants plus importants. Pour fournir de grandes surfaces de réaction, les piles à combustible sont transformées en structures planes minces et les électrodes utilisées sont très poreuses [32]. Un côté est approvisionné en carburant (Côté anode) et l'autre en oxydant (Côté cathode). Une fine couche d'électrolyte sépare le combustible et les électrodes oxydantes et assure que les deux demi-réactions se produisent isolées les unes des autres. Il existe une variété de types de piles à combustible qui utilisent différentes réactions électrochimiques, mais le processus général est toujours le même. La figure 1.3 montre une vue en coupe transversale d'une pile à combustible générale illustrant les principales étapes de la production d'électricité [33].

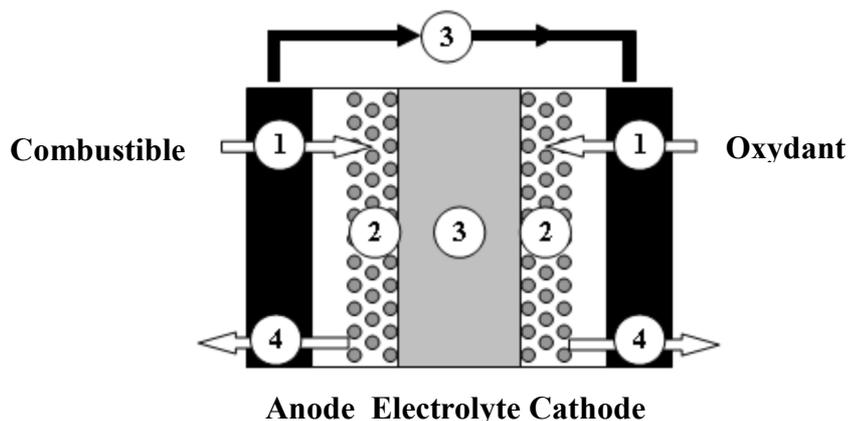


Figure 1.3 – Coupe transversale de la pile à combustible générale.

Dans l'étape 1, les réactifs, combustible et oxydant, sont délivrés dans la pile à combustible. Bien que cette étape semble simple, elle peut être assez complexe, car pour qu'une pile à combustible produise de l'électricité, elle doit être continuellement alimentée en combustible et en oxydant et lorsqu'elle est utilisée à des densités de courant élevées, la demande de réactifs est très élevée [34]. La distribution des réactifs est plus efficace en utilisant des plaques de champ d'écoulement qui ont de nombreux canaux ou rainures fines pour acheminer le flux de gaz et le répartir sur la surface de la pile à combustible. La forme, la taille et les canaux d'écoulement du modèle peuvent influencer sur les performances de la pile à combustible [35].

Dans l'étape 2, les réactions électrochimiques ont lieu au niveau des électrodes. Le courant généré par la pile à combustible est directement lié à la rapidité avec laquelle les

réactions électrochimiques se déroulent. Des réactions électrochimiques rapides entraînent une sortie de courant élevée de la pile à combustible [36]. Pour augmenter la vitesse et l'efficacité des réactions électrochimiques, des catalyseurs sont utilisés. Les réactions électrochimiques survenant à l'étape précédente produisent ou consomment des ions et des électrons. Les ions et les électrons produits dans une électrode doivent être consommés à l'autre [37].

Dans l'étape 3, les ions sont conduits à travers l'électrolyte et les électrons à travers le circuit externe. En plus de l'électricité, toutes les réactions des piles à combustible génèrent au moins un produit et de la chaleur. Si ces produits ne sont pas éliminés, ils s'accumuleront au fil du temps, empêchant le nouveau combustible et l'oxydant de réagir [38].

A l'étape 4, les produits formés dans les réactions électrochimiques sont retirés de la pile à combustible. Une pile à combustible idéale fournirait n'importe quelle quantité de courant tout en maintenant une tension constante déterminée par la thermodynamique. Dans les piles à combustible réelles, cependant, la sortie de tension réelle est inférieure à la tension prédite thermodynamiquement idéale en raison de pertes irréversibles. Il y a trois types principaux de pertes (activation, région de transport ohmique et de masse) chacune de celles-ci est associées à l'une des étapes de base mentionnées ci-dessus [39]. Chaque type de perte peut être le facteur de perte prédominant en fonction de la tension de la cellule et de la densité de courant. La perte d'activation est due à la réaction électrochimique car les réactions prennent plus d'énergie au catalyser que dans le cas idéal [40]. La barrière d'activation est le principal facteur contribuant à l'inefficacité lors de l'exploitation d'une cellule à haute tension et faible densité de courant. Au milieu de la plage de fonctionnement, la perte prédominante est la perte ohmique et est due à la conduction ionique et électronique. À des densités de courant très élevées, la perte majeure est la perte de concentration due au transport de masse. Un exemple d'une courbe de polarisation de pile à combustible avec les trois pertes est montré à la Figure. 1.4 .

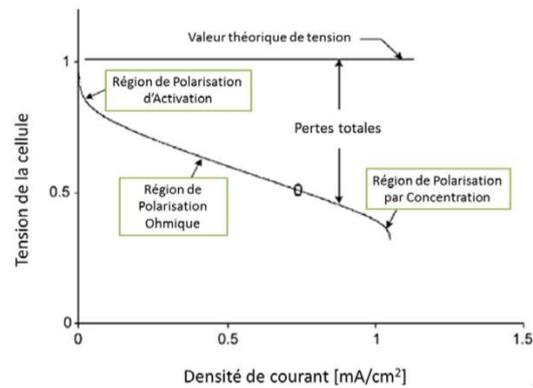


Figure 1.4 – Schéma Représente la courbe de polarisation des piles à combustible.

1.5 Types de piles à combustible

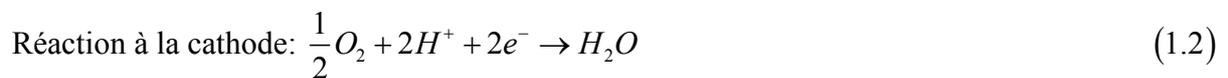
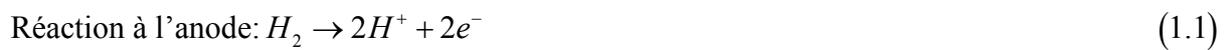
Les piles à combustible sont classées par leur matériau électrolytique. Actuellement il existe plusieurs types des piles à combustible qui sont développées pour différentes applications. Bien que tous les types de piles à combustible sont basés sur les mêmes principes électrochimiques sous-jacents, ils fonctionnent tous à des températures différentes, incorporent des matériaux différents et ils diffèrent souvent par leur tolérance au carburant et leurs caractéristiques de performance, comme le montre le tableau 1.1 [41].

Tableau 1.1 – Les caractéristiques principales des différents types des piles à combustible.

Type de pile à combustible	Électrolyte	La charge transportée	Température de fonctionnement	Compatibilité carburant
PEMFC	Membrane polymère	H ⁺	20-80°C	Hydrogène
DMFC	Membrane polymère	H ⁺	20-80°C	Méthanol
AFC	Hydroxyde de potassium liquide	OH ⁻	60-220°C	Hydrogène
PAFC	Acide phosphorique liquide	H ⁺	200°C	Hydrogène
MCFC	Carbonate fondu	CO ₃ ²⁻	650°C	Hydrogène et Méthane

1.5.1 Pile à combustible à membrane d'électrolyte de polymère (PEMFC)

Les piles à combustible à électrolyte polymère utilisent une membrane polymère comme électrolyte. Ce polymère est perméable aux protons qui sont les porteurs de charge ioniques. Le combustible utilisé dans ce type de piles à combustible est l'Hydrogène et l'Oxygène pur oxydant ou de l'air. Au niveau de l'anode, la molécule d'Hydrogène est divisée en ions Hydrogène (protons) et électrons [42]. Les protons passent à travers l'électrolyte jusqu'à la cathode pendant que les électrons circulent à travers un circuit externe et produisent de l'énergie électrique. L'Oxygène est fourni à la cathode et se combine avec les électrons et les protons pour produire de l'eau. Les réactions aux électrodes sont les suivantes [43]:



Par rapport aux autres types de piles à combustible, les PEMFC génèrent plus de puissance pour un volume ou un poids de pile à combustible donné, ce qui les rend compacts et légers. La température de fonctionnement est inférieure à 100°C, ce qui permet un démarrage rapide. Comme ce type de pile à combustible utilise un matériau solide comme électrolyte, l'étanchéité des gaz d'anode et de cathode est plus simple et donc moins coûteuse à fabriquer. L'électrolyte solide présente moins de problèmes de corrosion, ce qui entraîne une durée de vie plus longue des piles et des piles. En raison de leurs avantages, les PEMFCs sont considérés comme le meilleur type de pile à combustible en tant que source d'énergie pour les moteurs à combustion interne Otto et Diesel [43].

1.5.2 Pile à combustible au méthanol direct (DMFC)

La pile à combustible au Méthanol direct est similaire à la PEMFC car l'électrolyte est un polymère et le porteur de charge est l'ion Hydrogène (proton). Cependant, la DMFC extrait de l'Hydrogène du Méthanol liquide, éliminant ainsi le besoin d'un reformeur. Dans ce point, aucune autre information n'est donnée sur la DMFC puisque le chapitre 2 est consacré à une explication détaillée de ce type de pile à combustible .

1.5.3 Pile à combustible alcaline (AFC)

Les Piles à combustible Alcalines utilisent un électrolyte qui est une solution aqueuse d'Hydroxyde de Potassium (KOH) retenue dans une matrice poreuse stabilisée. La concentration de la solution peut varier avec la température de fonctionnement de la Pile à combustible, qui varie de 65 à 220°C. Le porteur de charge pour un AFC est l'ion Hydroxyle (OH⁻) qui traverse l'électrolyte de la cathode à l'anode où il réagit avec l'Hydrogène pour produire de l'eau et des électrons. L'eau formée à l'anode migre vers la cathode pour régénérer les ions Hydroxyles [44]. Les réactions dans ce type de pile à combustible produisent de l'électricité et de la chaleur. Les réactions qui se produisent du côté de l'anode et de la cathode sont:



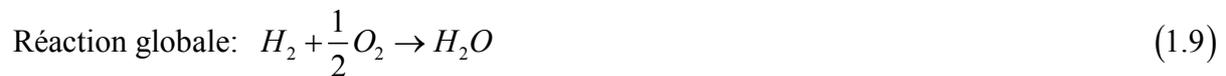
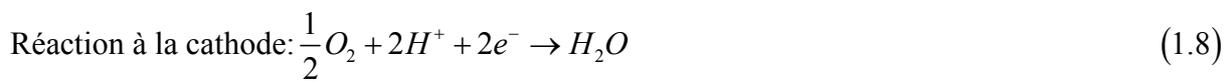
Les Piles à combustible alcalines sont l'une des technologies les plus développées et, comme il est mentionné plus haut, elles sont utilisées depuis le milieu des années 1960 par la NASA dans le cadre des programmes Apollo et de la navette spatiale.

Les AFC sont les piles à combustible les moins chères à fabriquer car le catalyseur requis au niveau des électrodes peut être l'un quelconque d'un certain nombre de matériaux différents qui sont relativement peu coûteux par rapport aux catalyseurs requis pour d'autres types de piles à combustible. Leur sensibilité à l'empoisonnement, qui nécessite l'utilisation d'Hydrogène pur, est un obstacle insurmontable. À l'inverse, les AFC fonctionnent à des températures relativement basses et sont parmi les piles à combustible les plus efficaces, leurs caractéristiques qui permettraient une source d'énergie de démarrage rapide et un rendement énergétique élevé [46].

1.5.4 Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)

Les piles à combustible acide Phosphorique (PAFC) utilisent comme électrolyte l'acide Phosphorique qui peut atteindre des concentrations élevées. La conductivité ionique de l'acide Phosphorique est faible à basse température, tandis que les PAFC fonctionnent à des

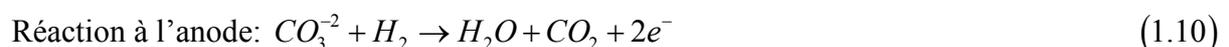
températures plus élevées. Le porteur des charges dans ce type de pile à combustible est l'ion Hydrogène (proton). Similaire à la PEMFC, l'Hydrogène introduit à l'anode est divisé en protons et électrons. Les protons migrent à travers l'électrolyte et se combinent avec l'Oxygène, habituellement de l'air, à la cathode pour former de l'eau. Les électrons sont acheminés à travers un circuit externe où ils peuvent effectuer un travail utile. Ces réactions produisent de l'électricité et de la chaleur en tant que produit. Les réactions qui se produisent du côté de l'anode et de la cathode sont [47]:

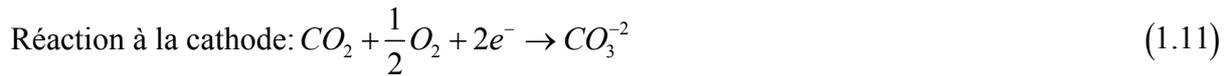


Le rendement élevé du PAFC en fonctionnement en cogénération est un avantage de ce type de pile à combustible. En outre, le CO₂ (Dioxyde de Carbone) n'affecte pas l'électrolyte de la cellule et peut donc être facilement utilisé avec un combustible fossile réformé. Une construction simple, une faible volatilité électrolytique et une stabilité à long terme sont des avantages supplémentaires. De telles caractéristiques ont fait du PAFC un bon candidat pour les applications stationnaires précoces [48].

1.5.5 Cellule de combustible de carbonate fondu (MCFC)

Les piles à combustibles de carbonate fondu (MCFC) fonctionnent différemment des autres piles à combustible car elles utilisent un électrolyte composé d'un mélange fondu de sels de carbonate. Les deux mélanges qui pouvaient être utilisés sont le carbonate de Lithium et le Carbonate de Potassium. Pour faire fondre les sels de Carbonate et atteindre une grande mobilité ionique à travers l'électrolyte, les MCFCs fonctionnent à des températures élevées. Lorsqu'ils sont chauffés, ces sels fondent et deviennent conducteurs d'ions Carbonate (CO₃⁻²). Ces ions s'écoulent de la cathode à l'anode où ils se combinent avec l'Hydrogène pour donner de l'eau, du Dioxyde de Carbone et des électrons. Ces électrons traversent un circuit externe vers la cathode, générant de l'électricité et de la chaleur. Les réactions qui se produisent du côté de l'anode et de la cathode sont les suivantes [48]:



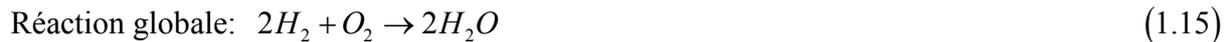


La pile à combustible de Carbonate fondu (MCFC) appartient à la catégorie des Piles à Combustible à haute température. À la température de fonctionnement plus élevée, le reformage de carburant du gaz naturel peut se produire à l'interne, éliminant le besoin d'un transformateur de carburant externe. Des avantages supplémentaires comprennent la possibilité d'utiliser des matériaux standard pour la construction, tels que des tôles en acier inoxydable, et permettent l'utilisation de catalyseurs à base de Nickel sur les électrodes. La chaleur produite par un sous-produit provenant d'un MCFC peut être utilisée pour générer de la vapeur à haute pression qui peut être utilisée dans de nombreuses applications industrielles et commerciales. Cependant, la température élevée nécessite un temps important pour atteindre les conditions de fonctionnement et répond lentement aux demandes d'énergie changeantes. Ces caractéristiques rendent les MCFC plus adaptés aux applications à puissance constante. L'électrolyte carbonate peut également causer des problèmes de corrosion de l'électrode. De plus, comme le CO₂ est consommé à la cathode et transféré à l'anode, l'introduction du CO₂ et son contrôle dans le flux d'air devient un problème important pour obtenir une performance optimale [49] [50] [51].

1.5.6 Pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

La pile à combustible à oxyde solide (SOFC) est actuellement la pile à combustible à plus haute température qui est en développement. Pour fonctionner à de telles températures élevées, l'électrolyte est un matériau céramique mince et solide (Oxyde Solide) qui est conducteur aux ions oxygène (O²⁻), le porteur de charge dans la SOFC. À la cathode, les molécules d'Oxygène de l'air sont divisées en ions d'oxygène avec l'addition de quatre électrons. Les ions d'Oxygène sont conduits à travers l'électrolyte et se combinent avec l'Hydrogène à l'anode, libérant quatre électrons. Les électrons parcourent un circuit externe fournissant de l'énergie électrique et produisant de la chaleur [51].





Le fonctionnement à haute température de la SOFC leur permet de tolérer des combustibles relativement impurs, tels que ceux obtenus à partir de la gazéification du Charbon ou des gaz provenant de procédés industriels et d'autres sources. Cependant, les températures élevées exigent des matériaux de construction plus coûteux et entraînent un temps considérable nécessaire pour atteindre la température de fonctionnement et une réponse lente aux changements de la demande d'électricité [52].

Les SOFC sont donc considérées comme un candidat de premier plan pour les applications de haute puissance, y compris les centrales électriques industrielles et à grande échelle.

1.6 Avantages et inconvénients

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

- Faible émission - Les piles à combustible fonctionnant à l'Hydrogène génèrent zéro émission puisque les seuls produits sont l'eau et l'air inutilisé. Si du Méthanol est utilisé à la place de l'Hydrogène, certaines émissions sont générées, y compris le Dioxyde de Carbone. Bien que ces émissions soient beaucoup plus faibles que celles des technologies de conversion d'énergie conventionnelles comparables.
- Rendement élevé - Les piles à combustible n'utilisant pas la combustion, leur efficacité n'est pas liée à leur température de fonctionnement maximale. En conséquence, l'efficacité de l'étape de conversion de puissance (la réaction électrochimique réelle par opposition à la réaction de combustion réelle) peut être significativement plus élevée que celle des moteurs thermiques.
- Temps de ravitaillement - Les systèmes à pile à combustible ne nécessitent pas de recharge. Au contraire, les systèmes de piles à combustible doivent être ravitaillés, ce qui est plus rapide que la charge d'une batterie et peut fournir une plus grande autonomie en fonction de la taille du réservoir de stockage.

- Pas de pièce mobile et longue durée de vie - Comme les piles à combustible n'ont pas de pièces mobiles, on peut s'attendre à ce qu'elles aient une longue durée de vie.
- Modulaire - les piles à combustible sont modulaires, donc plus de puissance peut être générée simplement en ajoutant plus de cellules. Les piles à combustible produites en série peuvent être nettement moins chères que les centrales électriques traditionnelles.
- Taille et poids - les piles à combustible peuvent être faites dans une variété de tailles qui les rend utiles dans une variété d'applications, de l'alimentation des dispositifs électroniques pour alimenter des bâtiments entiers.

Malgré leurs nombreux avantages, les piles à combustible présentent certains inconvénients:

- Hydrogène - L'Hydrogène qui présente de tels avantages pour l'environnement lorsqu'il est utilisé dans une pile à combustible, est également sa plus grande responsabilité, car il est difficile à fabriquer et à stocker. Les procédés de fabrication actuels sont coûteux et consomment beaucoup d'énergie, et proviennent souvent des combustibles fossiles.
- Sensibilité aux contaminants - Les piles à combustible nécessitent un combustible relativement pur, exempt de contaminants spécifiques. Ces contaminants peuvent désactiver le catalyseur de la pile à combustible en détruisant efficacement sa capacité à fonctionner.
- Catalyseur à coût élevé- Les piles à combustible adaptées aux applications automobiles nécessitent généralement l'utilisation d'un catalyseur au Platine pour favoriser la réaction de génération d'énergie et le Platine est un métal rare et coûteux.
- Nouvelle technologie - Les piles à combustible sont une technologie émergente. Les réductions de coût, de poids et de taille ainsi que l'augmentation de la fiabilité et de la durée de vie sont donc nécessaires.

1.7 Applications

Au fur et à mesure que la compréhension et la technologie des piles à combustible augmentent et que les réserves pétrolières mondiales et l'impact environnemental de leur

combustion augmentent, les piles à combustible apparaissent comme l'une des solutions possibles pour produire de l'énergie propre. Puisque les piles à combustible peuvent être empilées pour augmenter la production d'énergie en fonction de la demande, elles ont un large éventail d'utilisations. Il existe trois principaux secteurs d'application où les piles à combustible pourraient jouer un rôle important à l'avenir: le transport, l'énergie stationnaire et l'énergie portable (Figure 1.5) [53].



Figure 1.5 - Exemples d'applications des piles à combustible (Courtoisie de Honda, Ballard, Samsung, Shell, Jadoo, Motorola, Suzuki, Compagnie XX25, Pearl Hydrogen, Yamaha, Daimler Chrysler et Plug Power Inc.)

1.7.1 Transport

L'application commerciale Une clé des piles à combustible et c'est de remplacer éventuellement le moteur à combustion interne dans les applications de transport. Une grande partie de l'excitation et du potentiel réside dans les opportunités de marché pour les véhicules à pile à combustible. Aujourd'hui, tous les grands constructeurs automobiles et plusieurs entreprises liées développent des prototypes des véhicules à pile à combustible pour étudier cette possibilité. Certaines des entreprises impliquées dans la région sont Daimler Chrysler, Ford, General Motors, Honda, Hyundai, Mazda, Mitsubishi Motors, Nissan, PSA Peugeot, Citroën, Renault et Toyota Motor Corporation. Il existe de nombreux véhicules à divers stades de démonstration et de développement. Depuis que Ballard a révélé le premier autobus à pile à combustible au monde en 1993, environ vingt-cinq autobus à pile à combustible ont été

construits et exploités dans le monde entier. Les piles à combustible peuvent également être utilisées dans les camions, les scooters, les bicyclettes, les véhicules utilitaires (fauteuils roulants), les voiturettes de golf, les avions, les navettes spatiales, les orbiteurs spatiaux et les locomotives. Dans la zone d'expédition, des travaux de développement sont en cours dans les domaines de la propulsion et de l'énergie auxiliaire pour les navires de croisière, les barges motorisées, les transbordeurs, les bateaux de ravitaillement, les remorqueurs, les sous-marins et même les sous-marins. Les piles à combustible ont également été suggérées pour être utilisées comme sources d'énergie pour les ports, les plates-formes pétrolières offshore, les installations sous-marines et pour la réfrigération des porte-conteneurs. Pour les applications de transport de piles à combustible, l'un des développements les plus importants concerne la manutention du combustible et le traitement du combustible. Par exemple, la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), qui est considérée comme le principal candidat pour les applications de propulsion de transport, a besoin d'un combustible à Hydrogène pur et propre. Par conséquent, des exigences strictes doivent être imposées au traitement des carburants de transport comme l'essence et le Méthanol pour éliminer les composés qui pourraient empoisonner les cellules. Le développement d'une technologie de reformeur compacte, efficace, rentable et de grande pureté produisant de l'Hydrogène est une exigence clé. Le stockage et l'utilisation directe de l'Hydrogène constituent une autre stratégie pour alléger la nécessité de reformer les carburants de transport liquides à bord. Cette approche nécessitera des avancées significatives dans le stockage de l'Hydrogène à l'aide d'Hydrures métalliques, de nanotubes de carbone ou d'une technologie de réservoir d'Hydrogène à haute pression. Un développement important de l'infrastructure d'approvisionnement en Hydrogène serait également nécessaire [60] [61].

1.7.2 Puissance stationnaire

Les piles à combustible pourraient potentiellement produire de l'électricité pour les maisons, les commerces, les institutions et l'industrie grâce à des centrales électriques fixes. Les tailles vont de 1 kilowatt à plusieurs mégawatts (assez pour alimenter les institutions ou les usines). Certains développeurs de piles à combustible pour applications stationnaires sont Avista Labs (PEMFC), Ebara Ballard (PEMFC), Fuel Cell Energy (MCFC), Fuel Cell Technologies (SOFC), GE Microgen (PEMFC), General Motors (PEMFC), H Power (PEMFC), Idotech (PEMFC), Matsushita Electric Industrial Co Ltd (PEMFC), Nuvera (PEMFC), Plug Power, Inc (PEMFC) et UTC Fuel Cells (PEMFC). Dans les applications résidentielles, de petites centrales à piles à combustible pourraient être installées pour la

production d'électricité et de chaleur ou d'eau chaude pour l'utilisation habitats. Les applications industrielles faisant référence à un groupe général d'applications à grande échelle qui comprennent généralement plusieurs bâtiments comprennent les universités et les collèges, les prisons, les installations gouvernementales ou militaires. Dans ces applications, la capacité de produire de l'électricité et du chauffage sur le site présente de multiples avantages, y compris l'utilisation de la chaleur pour le refroidissement par air, les installations de buanderie, les installations de cafétéria et le préchauffage des chaudières sur place. L'application commerciale fait référence aux applications qui sont connectées à une entreprise. Les exemples incluent un immeuble ou un complexe d'appartements, un immeuble de bureaux, un centre commercial ou un hôtel. Les applications de puissance stationnaire des piles à combustible nécessiteront le développement d'onduleurs à faible coût, fiables et efficaces et d'une technologie d'interface de réseau. Une inversion de puissance est nécessaire pour convertir la puissance en courant continu produite habituellement par la pile à combustible en courant alternatif sur le réseau de distribution. En outre, la technologie de contrôle est nécessaire pour réaliser un fonctionnement fiable et rentable des piles à combustible et pour produire une énergie de haute qualité. L'équilibre des considérations d'usine telles que les pompes, les vannes, la tuyauterie, le contrôle électronique de puissance nécessite des progrès en termes de fiabilité, de coût et d'optimisation pour les applications de piles à combustible [60] [61].

1.7.3 La charge des portables

Les piles à combustible vont changer le monde des télécommunications, en alimentant les téléphones cellulaires, les ordinateurs portables et les pilotes de paume plus longtemps que les batteries. Les entreprises ont déjà démontré que les piles à combustible pouvant alimenter les téléphones portables pendant 30 jours sans les recharger et des ordinateurs portables pendant 20 heures. D'autres applications pour les piles à combustible comprennent des téléavertisseurs, des magnétoscopes, des outils électriques portatifs et des dispositifs distants à faible puissance tels que des appareils auditifs, des détecteurs de fumée, des alarmes antivol, des serrures d'hôtels et des lecteurs de compteurs. La plupart des applications portables ont utilisés les PEMFC bien que dans nos jours les piles à combustible Méthanol directes soit un domaine de recherche et de développement intense. Certaines entreprises impliquées dans le domaine des piles à combustible portables sont Casio, Direct Méthanol Fuel Cell Corporation, Hitachi, MTI Micro Piles à combustible, Motorola, Panasonic, Samsung Advanced Institute of Technology, Sanyo, Smart Fuel Cells et Toshiba [60] [61].

Conclusion

Dans ce premier chapitre, une présentation générale des systèmes des piles est abordée. L'importance d'une Pile à combustible dans la société a été décrite. Une perspective historique des piles à combustible est également fournie, après une description détaillée de la structure des éléments qui constituent une cellule de pile à être présentée. Un bref aperçu des différents types des piles à combustible, des principales caractéristiques, avantages et inconvénients est présenté. Et à la fin de ce chapitre, les applications. Et des perspectives de marché pour les piles à combustible sont également présentes.

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

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

2.1 Introduction

Au cours des dernières années, le besoin aux piles à combustible est devenu plus importante, en raison des rendements élevés, de l'absence de polluants gazeux (dioxyde de soufre et oxydes d'azote), de la simplicité et l'absence des pièces mobiles comme le cas pour les moteurs à combustion interne. Une vision particulière a été consacrée aux piles à combustible à membrane électrolyte polymère (PEMFCs). L'Hydrogène émerge comme un facteur énergétique et un des meilleurs combustibles pour la cellule en termes de fonctionnement de la pile à combustible elle-même, Bien que la production, le stockage et la distribution de ce carburant soient devenus des problèmes complexes. En totalité, les piles à combustible direct (DFCs) qui utilisent des combustibles (Sous forme liquide ou vapeur) directement sans l'étape de reformage ont acquis une importance croissante. Les carburants liquides les plus couramment utilisés dans les piles à combustible direct sont le Méthanol, l'Ethanol et l'acide Formique. Bien que l'Hydrogène puisse être utilisé comme combustible direct, ces combustibles liquides ont généralement une densité d'énergie volumétrique beaucoup plus élevée et sont beaucoup plus faciles à stocker, à transporter et à distribuer. Les DFCs ont généralement une conception compacte et peuvent potentiellement offrir jusqu'à 10 fois la densité énergétique des batteries rechargeables. De plus, les DFCs peuvent être conçus pour fonctionner à température ambiante, ce qui réduit considérablement les problèmes de gestion thermique des petits systèmes. Ces avantages rendent la technologie attrayante face au besoin croissant des sources d'énergie portatives qui devraient inclure des micros et petites DFCs. Les inconvénients majeurs de l'utilisation des piles à combustible direct sont la cinétique d'anode lente résultant d'un processus d'oxydation de carburant à plusieurs étapes à l'anode, et le passage de carburant de l'anode à la cathode. Le croisement réduit non seulement l'utilisation du carburant, mais dégrade également la performance de la cathode et génère de la chaleur supplémentaire. La cinétique de l'anode lente entraîne des surpotentiels anodiques plus élevés. Parmi les différentes options de carburant, le Méthanol est séduisant parce qu'il

est liquide à température ambiante, à une toxicité limitée, une densité énergétique élevée, est facile à manipuler, relativement facile à distribuer et à faible coût puisqu'il peut être produit à partir de gaz naturel, de Charbon ou biomasse. En raison de ses caractéristiques importantes, les piles à combustible à Méthanol direct (DMFCs) ont reçu au cours des dernières années l'attention et les efforts les plus étendus par rapport à d'autres types de piles à combustible.

2.2 Principe de fonctionnement de la DMFC

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

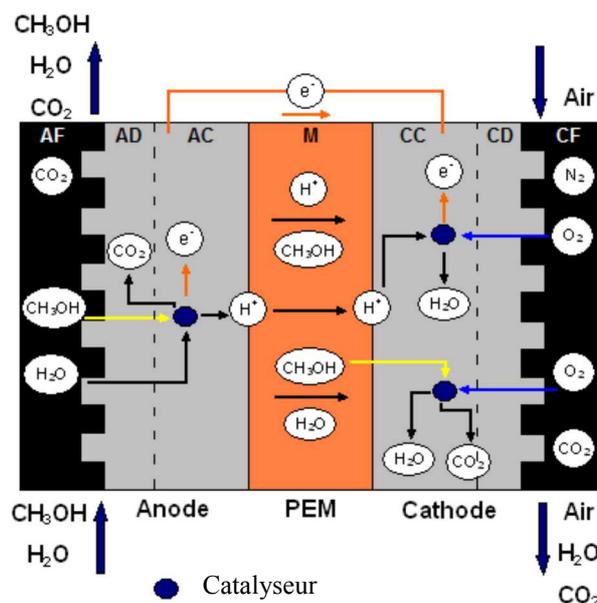


Figure 2.1 - Principe de fonctionnement d'un DMFC.

Le cœur d'un DMFC est l'assemblage d'électrode et membrane (MEA), formé en prenant en sandwich une membrane d'électrolyte polymère (PEM) entre une anode et une cathode. Après hydratation, la PEM montre une bonne conductivité protonique. Dans les deux côtés de la membrane on a les couches de catalyseur où se déroulent les réactions et de chaque côté de celles-ci, deux couches de diffusion sont mises en place pour assurer la collecte du courant et optimiser la répartition des différentes espèces vers les couches de catalyseur.

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



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



L'eau produite se déplace vers le canal d'écoulement de la cathode via les couches de diffusion et de catalyseur de la cathode, et également dans certaines conditions de fonctionnement, par rétrodiffusion vers l'anode.

Les deux réactions électrochimiques qui se produites dans les deux côté (anode et cathode) sont combinées pour former une réaction globale comme:



La température de fonctionnement d'un DMFC est inférieure à 100°C, ce qui permet un démarrage rapide.

2.3 Principes de base d'un DMFC

Dans cette partie on va traitais les processus de transport fondamentaux du méthanol, de l'eau et de la chaleur, dans les DMFCs. Les phénomènes de base de transport, ainsi que la cinétique électrochimique sont essentiels pour répondre aux quatre défis techniques dans un

DMFC. I) faible taux de cinétique d'oxydation du Méthanol sur l'anode, II) passage du Méthanol à travers la membrane, III) gestion de l'eau et IV) gestion de la chaleur.

2.3.1 Composants cellulaires

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

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

Dans cette présentation de l'état de l'art je me concentrerai particulièrement sur la membrane électrolyte polymère (PEM) qui doit avoir une conductivité protonique relativement élevée, et une perméabilité aux combustibles la plus basse possible, en outre elle doit être stable chimiquement et mécaniquement dans l'environnement de la pile à combustible. Typiquement, les membranes pour DMFC sont faites d'ionomère d'acide perfluorocarbon-sulfonique qui résulte de la combinaison du tétrafluoroéthylène avec des monomères perfluorosulfonates. Les membranes Nafion sont les plus disponibles au marché en plusieurs épaisseurs et sont marquées d'une lettre N, suivie d'un nombre 3 ou 4 chiffres. Le dernier ou les deux derniers chiffres représentent l'épaisseur de la membrane en millièmes, par exemple N117 a 7 millièmes (0,178 mm). Comme déjà mentionné, de chaque côté de la membrane sont placés la couche de catalyseur anodique et cathodique. Dans les réactions qui se produisent dans un DMFC, des réactifs gazeux et liquides, des électrons et des protons sont présentés. Les réactions ont lieu dans une partie de la surface du catalyseur où les trois espèces ont accès. Les électrons déplacent à travers les solides (conducteurs électriques), les protons à travers l'ionomère et les réactifs à travers les vides. Par conséquent, l'électrode doit être poreuse pour permettre aux réactifs de se déplacer vers les sites de réaction. En même temps, les produits formés dans les réactions électrochimiques doivent être efficacement éliminés pour permettre l'accès des réactifs.

Les catalyseurs les plus couramment utilisés dans les DMFC sont Pt / Ru du côté de l'anode et Pt du côté de la cathode. La microstructure de la couche de catalyseur est très importante pour la cinétique de la réaction électrochimique et pour la diffusion des espèces.

Les couches entre la couche de catalyseur et la plaque de champ d'écoulement sont appelées, comme déjà mentionné, des couches de diffusion. Ces couches ne participent pas directement aux réactions électrochimiques mais ont les fonctions importantes suivantes:

- Permettre l'accès des réactifs à la zone active du catalyseur;
- Assurer l'élimination des produits de la couche de catalyseur;
- Relier électriquement la couche de catalyseur à la plaque de champ d'écoulement;
- Permettre l'évacuation de la chaleur;

Selon ces fonctions, les propriétés requises des couches de diffusion sont les suivantes:

- Suffisamment poreux pour permettre l'écoulement des réactifs et des produits;
- Électriquement et thermiquement sont des bons conducteurs;
- Le poreux faisant face à la couche de catalyseur ne doit pas être trop grand puisque la couche de catalyseur est constituée des petites particules discrètes;
- Suffisamment rigide pour supporter le MEA délicat, mais doit avoir une certaine flexibilité pour maintenir de bons contacts électriques.

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

2.3.2 Thermodynamique et courbe de polarisation

Le potentiel d'équilibre thermodynamique d'un DMFC peut être calculé comme suit [10]:

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

Où n représente le nombre d'électrons impliqués (égal à 6), F est la constante de Faraday, les valeurs ΔG , ΔH et ΔS à 25 (°C) et 1(atm) sont respectivement de -704 (kJ/kg),

-727 (kJ/kg) et -77 (kJ/kgK). Pour la DMFC, le potentiel de la cellule thermodynamique est de 1,21 V.

L'efficacité thermodynamique d'une pile à combustible est définie comme le rapport entre le travail électrique maximal possible et l'énergie chimique totale:

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

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

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

Où E_{Cell} est la tension de la cellule à un courant de I. Si la cellule fonctionne à 0,5 V, alors le rendement voltaïque est de 41%. Ce faible rendement est causé par des surtensions substantielles dans l'anode et la cathode d'un DMFC.

Le rendement énergétique, dû au méthanol croisé, est défini comme suit:

$$\eta_{fuel} = \frac{I_{celle}}{I_{celle} + I_{CH_3OH}} \times 100 \quad (2.7)$$

Où I_{celle} est le courant cellulaire et I_{CH_3OH} est le courant provoqué par le Méthanol crossover.

L'efficacité énergétique totale d'un DMFC est donnée par:

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

L'efficacité énergétique de la PEMFC est relativement plus élevée en raison de son croisement de carburant négligeable et de la surtension pour l'oxydation de l'Hydrogène sur

l'anode. Afin d'atteindre une efficacité énergétique plus élevée dans DMFC, il est nécessaire de contrôler le passage du Méthanol.

La chaleur résiduelle produite dans la DMFC est donnée par:

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

Où le premier terme, sur le côté droit, représente l'énergie chimique résultantes de la consommée de Méthanol par croisement et le seconde est l'énergie électrique générée.

Comme il a été mentionné, le potentiel d'équilibre thermodynamique de la cellule pour une DMFC est de 1,21 (V), bien que la tension réelle en circuit ouvert soit beaucoup plus faible, en raison du croisement de Méthanol.

La figure 2.2 montre une courbe de polarisation (tension (V) en fonction de la densité de courant (A/cm²)) d'une DMFC typique.

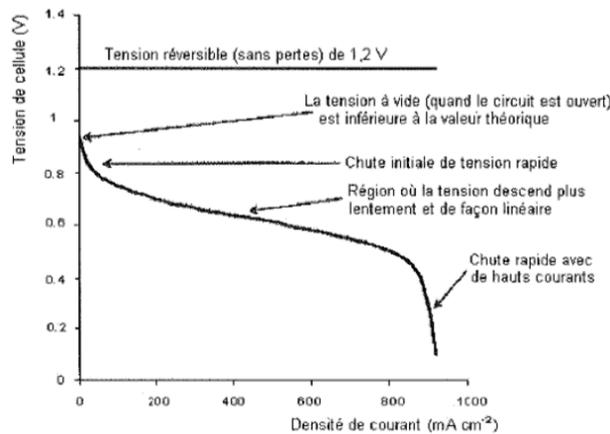


Figure 2.2 - Schéma Représentatif d'une courbe de polarisation d'une cellule de DMFC typique.

La région d'activation ou lieux des réactions électrochimiques est assuré par une cinétique lente d'oxydation du Méthanol de l'anode ainsi que par une cinétique lente de réduction de l'Oxygène à la cathode. La zone où la tension de la cellule diminue presque linéairement est reconnue comme la région ohmique. Comme la membrane de la DMFC est généralement bien hydratée, la perte de tension dans cette région est minimale. La dernière partie de la courbe est appelée région du transport de masse, où le transport du Méthanol du

côté de l'anode entraîne un courant, et l'apport d'Oxygène à la cathode devient une étape limitante.

2.3.3 Cinétique des réactions d'oxydation de méthanol et de réduction de l'oxygène

L'oxydation du Méthanol à l'anode qui se passe très lentement, et avec un accroissement de Méthanol important cela conduit à une densité de puissance décroissante, et provoque une perte de tension importante à l'anode, donc un rendement plus faible trois à quatre fois que celui d'une pile à Hydrogène. Alors que l'oxydation anodique de l'Hydrogène est une réaction rapide bien comprise que l'oxydation anodique du Méthanol est plus compliqué. Sachant que les caractéristiques thermodynamiques sont similaires à la réaction de l'Hydrogène, la réaction électro-oxydation du Méthanol est un processus plus lent et implique le transfert de six électrons à l'électrode pour une oxydation complète en dioxyde de carbone.

De nombreuses études sur l'oxydation de Méthanol à basse température ont été réalisées [13]. La plupart de ces études ont été réalisées expérimentalement sur des surfaces d'électrodes lisses, afin d'établir la meilleure composition d'électrocatalyseur. Ces études ont été combinées avec des techniques spectroscopiques afin d'élucider le mécanisme d'oxydation et d'étudier les espèces irréversiblement adsorbées sur la surface de l'électrode. Au cours de ces études, il a été conclu que presque toutes les réactions d'électro-oxydation impliquant des molécules organiques de faible poids moléculaire, telles que CO (Monoxyde de Carbone) et CH₃OH (Méthanol), et nécessitent des matériaux à base de Platine ou la stabilité et l'activité sont attrayantes en tant que catalyseurs. Un deuxième aspect commun à ces molécules est que toutes ces réactions d'électro-oxydation donnent lieu à la formation d'espèces de CO fortement adsorbées sous forme linéaire. Comme cela a été mentionné précédemment, l'électro-oxydation du Méthanol en Dioxyde de Carbone nécessite le transfert de six électrons, mais il est hautement improbable que ces électrons puissent être transférés simultanément. Il est également improbable qu'un transfert partiel d'électrons conduise à la formation d'une gamme d'intermédiaires de solution stables. Clairement, il doit y avoir des espèces adsorbées en surface de l'électrocatalyseur de Platine à travers sa plage de potentiel utile, et ce sont ces espèces qui sont responsables de la faible activité catalytique de l'électro-oxydation du Platine vers le Méthanol.

Les mécanismes supposés pour l'oxydation du Méthanol sur un catalyseur à base de Pt ont été passés en revue par Parsons et al. [14] et peuvent être divisés en deux étapes majeures: i) adsorption du Méthanol suivie de plusieurs étapes de déshydrogénation / déprotonation et ii) dissociation de l'eau pour fournir de l'Oxygène permettant aux intermédiaires adsorbés contenant du carbone de générer du Dioxyde de Carbone.

En conséquence, un catalyseur actif pour l'oxydation du Méthanol devrait donner lieu à une décharge d'eau à faible potentiel, à une chimisorption de CO instable et devrait également catalyser l'oxydation du Monoxyde de Carbone. Les additions des matériaux secondaires pouvant se combiner avec le Platine sont considérées comme un moyen d'améliorer le comportement électrocatalytique des électrodes, soit en minimisant la réaction d'empoisonnement, soit en améliorant la réaction d'oxydation principale.

De nombreux efforts de recherche sont en cours sur les catalyseurs pour en trouver un qui puisse éviter l'effet d'empoisonnement des espèces CO [16,17]. L'un des matériaux secondaires les plus importants et les plus étudiés est le Ruthénium (Ru). Un alliage bimétallique constitué de Pt et Ru supporté sur du carbone a jusqu'à présent été l'un des principaux intérêts de recherche sur le catalyseur pour les piles à combustible à Méthanol direct. D'autres matériaux tels que Sn (Étain), Os (Osmium), W (Tungstène), Mo (Molybdène) et d'autres métaux ont également été étudiés pour l'oxydation du Méthanol et l'intoxication au CO [18,23] et pour avoir un effet promoteur sur l'activité catalytique de l'oxydation du Méthanol.

Pour toutes ces espèces, on a trouvé que le facteur déterminant pour la promotion est la formation des espèces adsorbées contenant l'Oxygène nécessaire à l'oxydation sont les adsorbats intermédiaires, et qu'ils ont des potentiels inférieurs à ceux du Platine. Selon ce mécanisme, il est admis que les sites de Pt dans les alliages Pt/Ru sont impliqués à la fois dans l'étape de déshydrogénation du Méthanol et dans la chimisorption forte de Méthanol. Aux faibles potentiels d'électrode, l'eau se décharge sur les sites Ru avec la formation de groupes Ru-OH à la surface du catalyseur:



La nature du support du catalyseur, la taille des particules du catalyseur et le rapport atomique entre le Platine (Pt) et le Ruthénium (Ru) sont des facteurs importants qui affectent sur la performance du catalyseur anodique. Arico et al. [24] et Ren et al. [25] ont trouvé que

des couches de support plus minces et même un catalyseur non supporté conduisent à des meilleures performances. Les auteurs ont également constaté que des particules plus petites et des surfaces plus élevées sont bénéfiques pour le processus. Au contraire, le rapport atomique entre le platine et le Ruthénium semble avoir une moindre influence.

Dans la cathode, la réduction de l'Oxygène en formant de l'eau se fait généralement sur des catalyseurs au Platine pur ou supportés en Carbone noir. Bien que ces catalyseurs soient les plus largement utilisés dans les piles à combustible à basse température, en raison de leur activité intrinsèque et de leur stabilité, il existe toujours un grand intérêt pour le développement d'électrocatalyseurs plus actifs, sélectifs et moins coûteux pour la réaction cathodique. Cependant, il existe quelques options qui peuvent être étudiées pour réduire les coûts et améliorer l'activité électrocatalytique du Pt, en particulier en présence de Méthanol croisé. L'un d'entre eux est d'augmenter l'utilisation de Pt, ceci peut être réalisé soit en augmentant sa dispersion sur le Carbone et la région interfaciale avec l'électrolyte. Une autre approche qui apparue réussite c'est d'améliorer l'électrocatalyse de la réduction de l'Oxygène (O_2) consiste à allier Pt avec des métaux de transition. Cette amélioration de l'activité électrocatalytique a été interprétée de différentes manières, et plusieurs études ont été menées pour faire une analyse en profondeur des propriétés de surface des combinaisons d'alliages proposées [27-30].

La réaction électrochimique de l'Oxygène a été largement étudiée dans les dernières années accompagnant le développement des PEMFC [31,32]. Dans ce type de pile à combustible, la réaction de réduction de l'Oxygène est beaucoup plus faible que l'oxydation anodique de l'Hydrogène, il est donc très important d'optimiser la réaction cathodique. Au contraire, dans les DMFC, l'oxydation anodique du méthanol est beaucoup plus lente que la réduction d'Oxygène cathodique.

Dans la DMFC, une seconde réaction a lieu au niveau du catalyseur au Platine cathodique, la réaction d'oxydation du Méthanol, résultant du passage du Méthanol à travers la membrane du côté de l'anode au côté de la cathode. Ainsi, l'oxydation du Méthanol et la réduction de l'Oxygène sont en concurrence pour les mêmes sites produisant un potentiel mixte qui réduit le potentiel de la cellule. Bien que tous les intermédiaires réactionnels de l'oxydation et du Méthanol qui puissent être trouvés sur la couche de catalyseur, aucun d'eux n'est trouvé dans les gaz d'échappement de la cathode d'une DMFC. Ceci est dû au fait que la stœchiométrie de l'Oxygène est habituellement très élevée, permettant une oxydation

complète du Méthanol en Dioxyde de Carbone. Pour obtenir de meilleures performances dans un DMFC, une réduction significative du passage de méthanol est souhaitée. Ceci peut être réalisé en utilisant des matériaux de membranes moins perméables au Méthanol, en optimisant les stratégies d'alimentation en Méthanol (alimentation dynamique possible) ou en utilisant de faibles concentrations d'alimentation en Méthanol.

Une autre possibilité consiste à utiliser différents matériaux catalytiques cathodiques ou éléments promoteurs pour la réduction de l'Oxygène, ce qui empêche simultanément la chimisorption du Méthanol tout en conservant les caractéristiques de catalyseur appropriées (structure et taille des particules).

2.4 Phénomènes d'écoulement à bi-phasique

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

2.4.1 Dioxyde de carbone gazeux dans l'anode

Du côté de l'anode d'un DMFC, le Dioxyde de Carbone CO_2 est produit à la suite de la réaction d'oxydation du Méthanol. Si le Dioxyde de Carbone CO_2 ne peut pas être éliminé efficacement de la surface de la couche de diffusion gazeuse (AD), alors il reste en recouvrant cette surface et il induit par conséquent une diminution de la surface de transfert de masse effective. En outre, il en résulte un blocage du débit, en particulier dans les canaux de petites dimensions requis pour les DMFCs micro portables. Par conséquent, la gestion du gaz du côté anode est un problème important et critique dans la conception de DMFC. Argyropoulos et al.

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

champs de collecteur et de flux peuvent être testés. Lu et al. [37] ont mis au point un DMFC transparent soigneusement conçu pour visualiser au site le flux des bulles dans l'anode d'un DMFC. La Figure 2.7 montre une image de la pile à combustible transparente utilisée dans leur travail.

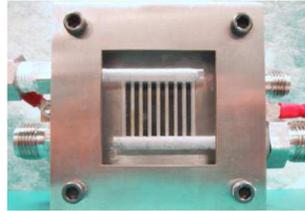


Figure 2.3 - Photo d'un DMFC transparent, tiré de la référence [37]

Les cellules transparentes utilisées dans les études de visualisation sont construites avec une paire de plaques en Acier inoxydable couplées à une plaque de Polycarbonate, formant une fenêtre permettant l'observation directe du comportement de l'écoulement. La plaque en Polycarbonate est de conception concave tandis que la plaque en Acier inoxydable a un motif convexe pour éviter les fuites de flux. Les canaux sont usinés à travers la plaque en acier inoxydable et la surface en contact avec le MEA est recouverte de Cr (Chrome) et Au (Or) afin de minimiser la résistance de contact.

Ils ont utilisé deux types de MEA basés sur Nafion 112 pour étudier les effets de la structure des pores dorsaux et de la mouillabilité sur la polarisation cellulaire et la dynamique des écoulements à bi-phasique. Un matériau de support en papier Carbone hydrophobe a été utilisé et l'autre tissu en carbone hydrophile. Pour le papier Carbone hydrophobe, ils ont observé que les bulles de Dioxyde de Carbone se nucléon à un certains endroits et forment des limaces à bulles de grande taille dans le canal (voir Fig. 2.8 a)). Pour le tissu de Carbone hydrophile, il a été montré que les bulles sont produites de manière plus uniforme et de plus petite taille (voir Fig. 2.4, b)).

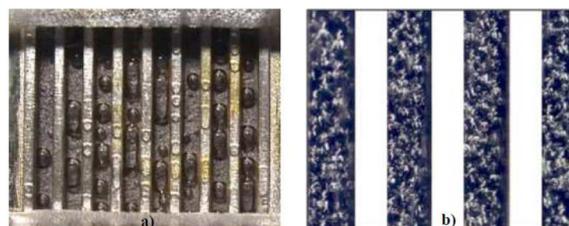


Figure 2.4 - Comportement des bulles côté anode à l'aide du papier carbone hydrophobe (a) et du tissu carbone hydrophile (b), tiré de la référence [37].

Yang et al. [38, 39] ont utilisé un DMFC transparent pour étudier expérimentalement l'effet du serpentin simple (SFF) et des champs d'écoulement parallèles (PFF) sur la performance des cellules et sur le comportement des bulles de Dioxyde de Carbone. Ils ont constaté que les DMFC équipés de SFFs entraînaient de meilleures performances que ceux avec les PFFs. Il a également été constaté que des bulles de gaz bloquaient les canaux d'écoulement dans le PFFs à des débits de solution de Méthanol faibles et à des densités de courant élevées. Étant donné que les piles à combustible avec PFFs ont eu des performances médiocres, ils se sont concentrés sur l'étude des effets de divers paramètres pour la conception du SFFs, notamment le rapport d'ouverture et la longueur du canal, sur la performance des cellules.

Plus récemment, Liao et al. [40] ont présenté une étude dans laquelle un DMFC transparent a été construit pour visualiser l'écoulement bi-phasique d'une solution aqueuse de Méthanol et de bulles de Dioxyde de Carbone en utilisant une caméra vidéo à grande vitesse. Le comportement dynamique des bulles de Dioxyde de Carbone, y compris la croissance, la coalescence, a été enregistré et des courbes de polarisation ont été obtenues pour comprendre la relation entre le comportement des bulles de Dioxyde de Carbone et la performance des cellules. Une série d'études paramétriques, y compris le débit de solution aqueuse de Méthanol, la température, la concentration et la différence de pression cellulaire entre l'anode et la cathode ont été présentées afin d'évaluer les effets de ces paramètres sur le comportement des bulles de Dioxyde de Carbone et la performance des cellules. On a observé que des bulles de gaz émergent d'abord autour du coin de la couche de diffusion poreuse et des nervures du canal et forment de grandes limaces de gaz par croissance et coalescence dans le canal. Les performances de la cellule ont été améliorées avec l'augmentation des débits de Méthanol aqueux, de la température d'alimentation, de la concentration d'alimentation et du gradient de pression entre l'anode et la cathode.

L'observation expérimentale dans une petite cellule de test DMFC réalisée par Lundin et al. [41] ont indiqué que le taux de formation des bulles peut être réduit en augmentant le débit de carburant car il y a plus de liquide disponible pour la dissolution du Dioxyde de Carbone. Les auteurs ont également constaté que l'hydroxyde de Potassium et l'hydroxyde de Lithium ajoutés au carburant éliminent la formation de Dioxyde de Carbone à des faibles concentrations, en raison de la solubilité considérablement accrue qui en résulte. Ils ont présentés un modèle qui explique le taux de formation de gaz carbonique à l'anode d'une

DMFC, en fonction du courant de sortie des cellules, de la température de fonctionnement, de la pression de fonctionnement et du débit de carburant.

Une meilleure compréhension des phénomènes de transport de base du Dioxyde de Carbone du côté de l'anode grâce à des études combinées de visualisation des flux et des simulations de transport est essentielle pour surmonter ce défi et inspirer de nouveaux concepts.

2.4.2 Transport d'eau liquide dans la cathode

Un autre aspect important du DMFC est la possibilité d'inondation de l'eau au niveau des pores de la cathode et de la structure du canal, dû au transport de l'eau à travers la membrane et à la production d'eau par la réaction à la cathode. La formation d'eau dans la couche de catalyseur de cathode et son transport à travers la couche de diffusion cathodique ajoutent une autre résistance au transport de masse pour l'Oxygène vers la zone de réaction et réduisent donc le courant de cellule limite par rapport aux réactions cathodiques. L'importance de l'inondation du côté de la cathode dans les PEMFCs a été soulignée dans la littérature [42-44]. De même, l'inondation d'eau du côté de la cathode d'un DMFC a été identifiée comme un problème critique par Mench et al. [45]. Un niveau d'eau correct du côté de la cathode est nécessaire pour Hydrater la membrane Polymère, augmentant ainsi la conductivité du proton. Cependant, une grande quantité d'eau du côté de la cathode entraîne une inondation d'eau au niveau des pores, ce qui diminue les performances de la cathode. Afin de prédire avec précision les conditions critiques de fonctionnement pour éviter les inondations, la visualisation du côté de la cathode est essentielle pour obtenir un phénomène physique fondamental à l'origine des inondations. Comme décrit ci-dessus, Lu et al. [37] ont développé un DMFC transparent soigneusement conçu (Fig. 2.4) pour visualiser, le flux des bulles dans l'anode d'un DMFC et l'inondation de la cathode. Les auteurs ont utilisé deux types de couches de diffusion gazeuse (GDLs), le papier carbone et le tissu carbone ELAT (formé de tissu en carbone de type A et traité avec du Pt sur un côté). La visualisation de l'écoulement de l'inondation de la cathode indique que plus des gouttelettes d'eau apparaissent sur la surface GDL du papier carbone que sur la GDL ELAT à simple face, principalement en raison de l'hydrophobicité plus élevée de ce dernier matériau à des températures élevées, comme le montre la Figure.2.5.

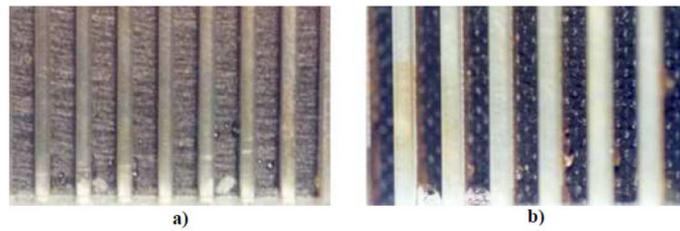


Figure 2.5 - Comportement de la gouttelette d'eau du côté de la cathode à l'aide de papier carbone (a) et d'un tissu en carbone ELAT (b), tiré de la référence [37].

Chen et al. [46] ont présenté des modèles simplifiés basés sur des équilibres de force macroscopiques et des approximations géométrie des gouttelettes pour prédire le début de l'instabilité conduisant à l'élimination des gouttelettes d'eau à l'interface de la couche de diffusion / canal d'écoulement. Ils ont effectué des expériences de visualisation pour observer la formation, la croissance et l'élimination ou l'instabilité des gouttelettes d'eau à l'interface d'une cathode de pile à combustible à électrolyte polymère.

En dépit de ces études, il reste beaucoup à comprendre sur le processus fondamental d'inondation et sa relation avec le matériau de la couche de support.

2.5 Phénomènes de transport de masse

2.5.1 Accroissement de méthanol

Dans les piles à combustible à Méthanol direct, le croisement du Méthanol se produit en raison de l'incapacité des membranes Nafion qui empêche ce dernier de pénétrer dans sa structure polymère. La diffusion et la traînée électro-osmotique sont les principales forces motrices du transport du Méthanol à travers la membrane. Comme déjà mentionné, le Méthanol qui atteint le côté de la cathode réagit avec les sites de catalyseur au Platine sur la cathode, conduisant à un potentiel mixte, ce qui provoque une diminution de la tension de la cellule. Le Méthanol atteignant la cathode entraîne également une diminution de l'efficacité énergétique, réduisant ainsi la densité énergétique du système. Afin d'améliorer les performances du DMFC, il est nécessaire d'éliminer ou de réduire la perte de carburant à travers la membrane. Dans cette section, vue à l'importance de ce phénomène, nous allons présenter les études trouvées dans les littératures et qui se déroulent sur le croisement du Mméthanol et son influence sur les performances d'un DMFC. Certaines solutions possibles pour résoudre ce problème sont présentées.

Il existe quelques Méthodes expérimentales pour déterminer le croisement du Méthanol de l'anode du côté de la cathode. Verbrugge [47] a mesuré la diffusivité du Méthanol de Nafion équilibrée avec de l'acide sulfurique à température ambiante en utilisant un procédé par traceur radioactif. Kauranen et Skou [48] ont développé une approche pour la mesure de la perméabilité du Méthanol dans les membranes échangeuses de protons équilibrées avec un électrolyte liquide à des températures élevées. Les réponses temporelles des courants de crête anodiques sur deux électrodes de travail ont permis d'estimer la perméabilité d'une membrane à Nafion 117 Perfluorosulfate. Tricoli et al. [49] ont étudié la conductivité des protons et le taux de croisement du Méthanol dans deux membranes partiellement fluorées disponibles dans le commerce. Le taux de croisement du Méthanol a été contrôlé en mesurant le courant à l'état d'équilibre à la cathode lorsque du Méthanol a été introduit dans l'anode. Hikita et al. [50] ont déterminé les taux de croisement du Méthanol en mesurant de façon continue la concentration de Méthanol, de Monoxyde de Carbone et de Dioxyde de Carbone dans les gaz d'échappement de la cathode.

Une méthode courante pour mesurer le croisement du Méthanol dans une DMFC est l'analyse de la teneur en Dioxyde de Carbone de l'échappement de la cathode. Cependant, il est nécessaire de souligner que pendant le fonctionnement d'un DMFC, une grande quantité de Dioxyde de Carbone est produite dans la réaction anodique et qu'une partie peut diffuser partiellement du côté de la cathode. Dans ce cas, la quantité de Dioxyde de Carbone présente dans l'échappement de la cathode est une contribution du Dioxyde de Carbone résultant de l'oxydation du Méthanol de croisement du côté de la cathode et du Dioxyde de Carbone qui traverse la membrane vers le côté de la cathode. Dans leurs travaux, Dohle et al. [51] décrivent une méthode pour séparer les deux contributions dans des conditions de fonctionnement réelles de la DMFC et définissent clairement la quantité de Dioxyde de Carbone due à l'oxydation du Méthanol du côté de la cathode. Ramya et Dhathathreyan [52] ont directement mesuré les taux de flux de Méthanol dans les membranes de Nafion par une méthode électrochimique, comme la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie. La perméabilité de la membrane a été mesurée par cette technique pour diverses concentrations de Méthanol. Les auteurs ont constaté que la perméabilité du Méthanol dépend de la concentration en Méthanol, la perméabilité augmente avec une augmentation de la concentration en Méthanol.

La nécessité d'évaluer le croisement du Méthanol par une méthode plus simple et plus rapide que la méthode classique d'analyse du Dioxyde de Carbone est devenue significative.

Une méthode potentiométrique a été rapportée par Munichandraiah et al. [53], montrant que la pente (dE / dt) de la courbe E_{Cell} en fonction de t (temps) est proportionnelle au taux de croisement. Le taux de croisement du méthanol a été calculé à partir du temps nécessaire pour atteindre la concentration d'équilibre du Méthanol de chaque côté de la membrane électrolytique polymère.

Jiang et Chu [54] ont estimé plus précisément la quantité de Méthanol croisé avec une méthode de détermination gravimétrique du carbonate de Baryum pour analyser la quantité de Dioxyde de Carbone. Le courant équivalent du croisement du Méthanol a été calculé à partir du courant de décharge de la pile à combustible et de la somme du précipité de Carbonate de Baryum sec recueilli à l'anode et à l'échappement de la cathode. Avec la méthode proposée par les auteurs, la déviation expérimentale qui résulte de la mesure du croisement du Méthanol provoquée par la perméation du Dioxyde de Carbone à travers la membrane électrolytique polymère peut être corrigée. Dans le travail présenté par Kin et al. [55], le taux de croisement du Méthanol du PEM et l'efficacité du DMFC ont été estimés en mesurant la tension transitoire et le courant au DMFC lorsque le Méthanol était introduit dans l'anode. La méthode proposée nous permette d'avoir tout simplement une estimation du taux de croisement du Méthanol du PEM et l'efficacité d'un DMFC. Han et Liu [56] ont déterminé le taux de croisement du Méthanol dans une DMFC en mesurant la concentration de Dioxyde de Carbone à la sortie de la cathode en temps réel, à différentes concentrations de Méthanol à l'entrée et dans diverses conditions de fonctionnement. Park et al. [57] ont présenté un moyen pratique pour caractériser les phénomènes de transport de masse des assemblages d'électrodes à membrane (MEA) ont se basent sur le bilan massique dans les systèmes DMFC. Cette méthode pourrait être utilisée pour mesurer l'efficacité d'utilisation du Méthanol, le coefficient de transport de l'eau et le taux de conversion du Méthanol en électricité d'un MEA dans les DMFC. La recherche sur la conception du DMFC MEA a été réalisée dans le but de réduire les croisements de Méthanol et d'eau tout en maintenant des caractéristiques de puissance élevées. En variant les propriétés des matériaux, les paramètres de conception critiques, on a constaté que l'utilisation élevée du Méthanol, améliore la densité et la puissance de courant.

En raison de l'impact du croisement du Méthanol sur les performances du DMFC, ses effets ont été étudiés dans la littérature dans diverses conditions de fonctionnement, telles que la concentration en Méthanol, la pression atmosphérique de la cathode, la température, le débit de carburant, l'épaisseur de la membrane et le poids équivalent et la morphologie du catalyseur.

Dans leurs travaux, Kauranen et Skou [48] ont étudié l'influence de la température sur la perméabilité au Méthanol et ont constatées une augmentation du taux de croisement avec la température. Ravikumar et Shukla [58] ont constaté que malgré l'augmentation de la température qui augmente le croisement du Méthanol, l'augmentation de la température entraîne également une amélioration des performances des cellules, puisque la résistance ohmique et la polarisation diminuent. Les auteurs ont également constaté que les performances de l'électrode cathodique étaient significativement plus faibles lorsque la concentration de Méthanol était élevée, entraînant une diminution des performances des cellules, car des concentrations plus élevées de Méthanol entraînaient des taux plus élevés de transport du Méthanol à travers la membrane.

Dans leurs travaux, Cruickshank et Scott [59] ont étudié les effets de la concentration en Méthanol et de la pression d'Oxygène sur la performance des cellules et ont constaté que des concentrations plus élevées en Méthanol réduisaient les performances des cellules et les attribuaient aux phénomènes de croisement. Ils ont également constaté que la pressurisation de l'Oxygène réduisait le croisement du Méthanol, entraînant une augmentation des concentrations de méthanol. Küver et Vielstich [60] ont étudié les effets de la concentration en Méthanol, de la température de la pile à combustible et de la charge du catalyseur dans la performance des cellules. Un nouveau support de catalyseur s'est révélé performant avec une charge de métal noble plus faible. Scott et al. [61] ont étudié l'effet de la température des cellules, de la pression de la cathode de l'air et de la concentration en Méthanol sur la performance énergétique d'un DMFC à petite échelle. Des densités de puissance plus élevées ont été obtenues à des températures et des pressions d'air de cathode plus élevées. Ils ont conclu que le choix de la concentration en Méthanol pour obtenir une densité de puissance maximale dépend de la densité de courant. Gurau et Smotkin [62] ont mesuré le recouplement du Méthanol par chromatographie en phase gazeuse en fonction de la température, du débit de carburant et de la concentration en Méthanol. Gogel et al. [63] ont présenté des études visant à déterminer la dépendance de la performance des piles à Méthanol directes et du taux de croisement du Méthanol sur les conditions de fonctionnement, pour la structure des électrodes avec la charge en métaux nobles. Il a été démontré que la performance et la perméation du Méthanol dépendent fortement de la température de la cellule et du débit d'air de la cathode.

De même, la perméation du Méthanol peut être réduite de manière significative en faisant varier la structure de l'anode, mais la structure modifiée de l'électrode conduit également à des densités de puissance quelque peu inférieures. La charge de métal a été

modifiée au niveau de l'anode et de la cathode, affectant les performances de la cellule. En outre, les différences entre les catalyseurs supportés et non supportés ont été comparées. Ils ont également discuté des conditions optimales pour l'opération du DMFC en tenant compte des divers facteurs importants. Du et al. [64] ont mis au point une demi-cellule composée d'une cathode de pile à combustible à Méthanol direct (DMFC) et d'une membrane en contact avec une solution du Méthanol pour étudier l'effet du croisement de ce dernier sur le comportement de la cathode. Les potentiels de circuit ouvert, les profils de voltamétrie cyclique, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, résultant de la réaction de réduction de l'Oxygène avec / sans effet de la réaction d'oxydation du Méthanol, ont été mesurés.

Les résultats à l'état d'équilibre ont confirmé que la présence de Méthanol à la cathode entraînait un effet d'empoisonnement important sur la réaction de réduction de l'Oxygène, en particulier lorsque la DMFC fonctionne avec des concentrations et des rejets de Méthanol plus élevés elle aura des potentiels plus faibles. Ramya et Dhathathreyan [65] ont étudié la perméabilité au Méthanol lorsque la membrane était traitée à haute température. Leurs travaux ont pris en compte la conductivité de la membrane et la perméabilité au Méthanol étudiée en fonction de la température de traitement de la membrane. Une perméabilité au Méthanol réduite a été observée lorsque les membranes ont été traitées à des températures très supérieures à la température de transition vitreuse mais inférieures à la température de dégradation des membranes. La perméabilité du Méthanol diminuait malgré l'épaisseur de la membrane lors du traitement. Récemment, Park et al. [57] ont effectué des investigations paramétriques pour révéler les effets des conditions de fonctionnement des systèmes de piles à combustible, tels que la concentration en Méthanol, la stœchiométrie carburant / air, le courant de fonctionnement et la température des cellules. L'efficacité d'utilisation du Méthanol et le taux de conversion du Méthanol en électricité ont été fortement influencés par la température, la densité de courant, la concentration en Méthanol et la stœchiométrie du carburant et de l'air.

Étant donné que le crossover du carburant entraîne des pertes de tension considérables dans la DMFC, différentes approches ont été adoptées pour minimiser ou éliminer les croisements de Méthanol à partir des différents points de vue. Une alternative est la technologie de la membrane qui tente d'obtenir un nouvel électrolyte polymère imperméable au Méthanol [66].

Pu et al. [66] ont étudié un électrolyte composite dans lequel un film de conducteur protonique imperméable au Méthanol, tel qu'un hybride métallique, était pris en sandwich entre des isolateurs électroniques perméables aux protons. Ils ont étudié différents systèmes électrolytiques où la membrane était Nafion 115 avec un hybride métallique Pd (Palladium), et l'influence de la modification des interfaces avec Pt via diverses techniques. Les résultats obtenus ont montré que le croisement du Méthanol était plus faible que dans le polymère Nafion et que la performance supérieure était obtenue avec le système (N/Pt/Pd/Pt/N), où N est la membrane Nafion 115 traitée par palladisation et suivie par platinisation à l'aide de méthodes électrochimiques communes.

Wainright et al. [67] ont étudié la conductivité, la teneur en eau et la perméabilité à la vapeur de Méthanol du Polybenzimidazole (PBI) dopé à l'acide Phosphorique. Les résultats expérimentaux ont confirmé le faible croisement du Méthanol dans une pile à combustible PEM utilisant une membrane de Polybenzimidazole dopée. Un an plus tard, Wang et al. [68] ont utilisé les mêmes membranes et ont étudié le croisement du Méthanol et les performances d'un DMFC. Ces auteurs ont constaté que le croisement du Méthanol augmente avec l'augmentation de la densité de courant et diminuait lorsque la température augmente. Ils présentent dans leurs travaux l'influence de l'augmentation des paramètres de fonctionnement sur le croisement du Méthanol et sur la performance des DMFC en utilisant des membranes PBI dopées à l'acide.

Küver et Kamloth [69] ont étudié le croisement du Méthanol dans les membranes POP substituées et réticulées (polyoxiphénylènes à substitution sulfonate) en utilisant la spectrométrie de masse électrochimique différentielle. Ils ont comparé les résultats avec ceux obtenus avec différentes membranes commerciales et il a été constaté que la supériorité des membranes POP était évidente en ce qui concerne la perméation du Méthanol et particulièrement intéressante car le film POP n'avait qu'une épaisseur de 0,2 à 0,3 mm.

Dans ces travaux, Tricolly [70] a étudié l'influence des membranes de poly (Acide Perfluorosulfoné) dopantes avec le Cesium à plusieurs degrés sur la perméabilité au Méthanol à température ambiante et il a constaté que la perméabilité membranaire pouvait être considérablement réduite par des ions de dopage appropriés.

Choi et al. [71] ont rapporté une nouvelle méthode de réduction du croisement du Méthanol par une gravure au plasma et une pulvérisation au Palladium sur la surface de la

membrane de Nafion. La gravure au plasma de la membrane Nafion augmente la rugosité de la surface de la membrane et diminue la perméabilité au Méthanol. La pulvérisation de Palladium sur la membrane gravée au plasma diminue le croisement du Méthanol.

Hobson et al. [72] ont introduit une couche fine comme barrière de PBI à la surface de Nafion 117 par sérigraphie ou une réduction de la perméabilité au Méthanol a été démontrée tout en maintenant la conductivité des protons à un niveau comparable à celui du matériau de base. Uchida et al. [73] ont présenté une nouvelle membrane d'électrolyte polymère dans laquelle les nanocristaux de platine étaient hautement dispersés dans un film de Nafion 117 pour catalyser l'oxydation du croisement du Méthanol avec l'Oxygène. Une augmentation du potentiel de la cathode a été observée résultant de la quantité réduite de Méthanol atteignant la cathode.

Afin de réduire le passage du Méthanol de l'anode vers la cathode dans les piles à combustible à Méthanol direct (DMFC), Yang et al. [74] ont fabriqué et caractérisé des membranes multicouches contenant une couche mince de poly (Etheréthercétone) sulfoné (SPEEK) avec différents niveaux et épaisseurs de sulfonation et deux couches extérieures de Nafion refondues. Avec une perte de polarisation comparable dans le DMFC, les membranes multicouches présentent une réduction significative du croisement du Méthanol par rapport aux membranes Nafion car la couche intermédiaire mince de SPEEK bloque efficacement la perméation du Méthanol sans augmenter de manière significative la résistance des cellules.

Bettelheim et al. [75] rapportent une étude sur l'utilisation du tétra (orthoaminophényl) Porphyrine comme barrière au Méthanol lors d'une électropolymérisation de la cathode à pile à combustible au méthanol direct. En utilisant des techniques de microbalance à cristal de quartz électrochimique et de microscopie à force atomique, les auteurs ont montré une réduction de la perméabilité au Méthanol.

Lee et al. [76] ont incorporé des hydroxydes doubles en couches (LDH) dans des membranes de polyélectrolytes afin d'étudier les processus de réaction électrochimique affectés par les taux de transport du Méthanol et des protons dans les applications des piles à Méthanol direct. En fonction des différentes capacités d'échange d'ions et de leurs compositions en LDH, les membranes de polyélectrolytes ont des coefficients de diffusion du Méthanol et des conductivités protoniques différents. En diminuant le coefficient de diffusion

du Méthanol, la tension en circuit ouvert a augmenté et la performance globale du DMFC a été améliorée en incorporant des nanoparticules de LDH.

Dans leurs travaux, Tang et al. [77] ont préparé des membranes Nafion à auto-assemblage multicouche (membranes MLSA Nafion) en assemblant en alternance des particules de Pd et des ionomères Nafion chargés sur des membranes Nafion. La diminution drastique du croisement de Méthanol a démontré la faisabilité du procédé proposé, en particulier si 3 doubles couches de particules de Pt et d'ionomères de Nafion étaient auto-assemblées. Dans cette condition, des effets légèrement néfastes sur la conductivité protonique de la membrane originale de Nafion se sont produits, mais le passage du Méthanol a considérablement diminué.

Mu et al. [78] ont préparé des nanoparticules d'Or chargées en portant à reflux une solution d'Hydrogène tétrachloroaurate trihydraté et d'agents cationiques protecteurs dans de l'Ethanol/eau. Les nanoparticules chargées sont assemblées sur la surface de la membrane Nafion 212 en tant que barrières au Méthanol. Tous les PEMs auto-assemblés présentent des performances supérieures à celles de la membrane Nafion 212 d'origine en raison de la diminution de la densité du courant, de perméation au Méthanol et des résistances acceptables à la surface de la membrane.

Liang et al. [79] ont synthétisé des microparticules de silicate modifiées organiquement, appelées Diphénylesilicate (DPS), et ont montré que le DPS synthétisé avait une microstructure à couches nanométriques. Les auteurs ont utilisé ce matériau comme agent de remplissage pour la fabrication de membranes composites Nafion/DPS pour atténuer le problème du croisement du Méthanol dans les piles à méthanol direct. Les tests de performance DMFC ont montré que l'utilisation des membranes composites Nafion / DPS entraînait un taux de croisement inférieur du Méthanol, une tension en circuit ouvert plus élevée et des meilleures performances de la cellule que la membrane Nafion pure, en particulier quand la concentration en Méthanol était élevée.

Jung et al. [80] ont examiné le croisement du Méthanol à travers des membranes composites Pt / Ru / Nafion pour la pile à Méthanol direct. La membrane composite a été caractérisée par une spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif et une analyse thermo-gravimétrique. La perméabilité au Méthanol et la conductivité protonique des membranes composites ont été mesurées par chromatographie en phase gazeuse et

spectroscopie d'impédance, respectivement. La conductivité protonique de la membrane composite diminuait avec l'augmentation du nombre de particules de Pt/Ru incorporées dans la membrane de Nafion pure, tandis que le niveau de perméation du Méthanol était retardé. Les particules de Pt/Ru incorporées dans la membrane de Nafion agissent comme une barrière au croisement du Méthanol par oxydation chimique du Méthanol sur ces particules Pt/Ru et en réduisant la voie de conduction des protons.

Higuchi et al. [81] ont mis au point une nouvelle membrane de Polyimide Sulfoné réticulé SPI (c-SPI) en tant qu'électrolyte pour les piles à combustible à Méthanol direct (DMFCs). Le SPI réticulé (c-SPI) présente un taux de perméation au méthanol assez faible avec une conductivité protonique suffisamment élevée en tant que membrane électrolytique pour les DMFC.

Yamauchi et al. [82] ont comparé les performances de l'assemblage d'électrodes à membrane pour les piles à Méthanol direct (DMFCs) composées d'une membrane d'électrolyte polymère (membrane PF) avec celle composée d'une membrane commerciale Nafion 117. L'utilisation d'une membrane PF permet d'appliquer une solution hautement concentrée au Méthanol en tant que carburant sans diminuer les performances du DMFC ou la densité de courant. De plus, la réduction du croisement de Méthanol dans le MEA à l'aide de la membrane PF permet d'utiliser moins de catalyseur cathodique avec une faible électroosmose ou le débit du gaz cathodique diminue sans inonder la cathode lui-même.

Gosalawit et al. [83] ont proposé Nafion et Montmorillonite (MMT) fonctionnalisés avec une membrane nanocomposite Krytox (Krytox-MMT-Nafion) pour les applications DMFC. Comparée aux membranes Nafion normales, la nouvelle membrane présente une réduction du taux de croisement du Méthanol.

Zhong et al. [84] ont concentré leurs travaux sur la modification de la poly(étheréthercétone) sulfonée (SPEEK) en enrobant une couche de chitosane (CS) réticulée sur la surface de la membrane SPEEK, afin de diminuer le croisement du Méthanol. Comparativement aux membranes SPEEK et Nafion 117 pures, les membranes composites présentent une propriété de barrière au Méthanol nettement plus élevée.

Wu et al. [85] ont mis au point une série des membranes conductrices des protons pour les applications des piles à combustible à Méthanol direct (DMFC) via la sulfonation de membranes Bromométhylées de poly (2,6-diméthyl 1,4-phénylène oxyde) (BPPO). Outre le

faible coût de fabrication, les membranes présentent un excellent contrôle du croisement et du gonflement du Méthanol et un équilibre sonore avec des conductivités protoniques élevées.

Étant donné que le croisement du Méthanol est l'un des problèmes majeurs de la DMFC, il est intéressant de disposer des modèles simples décrivant ce phénomène pour vérifier que les nouveaux matériaux membranaires réduisent le temps et le travail expérimental. Au cours des dernières années, des travaux ont été réalisés afin de développer des modèles capables de décrire et d'estimer le flux de Méthanol à travers la membrane dans la DMFC [59, 86, 87].

Cruick shank et Scott [59] ont présenté un modèle simplifié pour décrire la perméation du Méthanol de l'anode vers le côté de la cathode, à travers les membranes Nafion 117. Le modèle a également été utilisé pour prédire les caractéristiques de tension des cellules DMFC en fonction des certains paramètres clés obtenus à partir de la mesure des taux de perméation du Méthanol et de l'eau à travers la membrane.

Barragán et Heinzl [86] ont décrit un modèle simple pour estimer facilement le coefficient de diffusion du Méthanol à travers la membrane d'une DMFC à partir des mesures de tension en circuit ouvert utilisant des membranes Nafion comme électrolyte.

Dans leurs travaux, Sandhu et al. [87] ont développé un modèle de flux massique des piles à combustible à Méthanol direct (DMFC) pour prédire la vitesse superficielle de la phase fluide, les flux molaires de Méthanol et de l'eau et les profils de concentration sans dimension des espèces chimiques (Méthanol et eau) dans la membrane électrolytique Polymère, Nafion 117, d'un DMFC. Ils ont conclu que le flux croisé de Méthanol diminuait avec une diminution de la concentration de Méthanol du côté de l'anode. Cette diminution de la concentration en Méthanol du côté anodique du DMFC peut résulter d'une faible concentration en Méthanol dans le carburant introduit dans le canal anodique ou d'une vitesse de réaction plus élevée à une température plus élevée entraînant une densité de courant plus élevée.

Malgré le travail effectué pour comprendre les phénomènes de croisement du Méthanol, ce mécanisme n'est toujours pas clair. Certaines corrélations sont utilisées en supposant que l'eau et le Méthanol sont entraînés par les protons. Plus de travail est nécessaire pour clarifier ce problème. Les études trouvées dans la littérature montrent que le Méthanol est facilement transporté à travers les membranes Nafion et afin de minimiser les effets du croisement du Méthanol, des matériaux de membrane alternatifs ont été recherchés.

Les membranes Nafion sont toujours les plus utilisées comme électrolyte polymère solide dans les DMFC, car elles sont disponibles dans le commerce et ont un coût inférieur à ceux qui sont nouveau.

Une alternative qui est la nouvelle technologie des membranes, afin de minimiser le taux de croisement du Méthanol, consiste à améliorer l'activité des catalyseurs d'électro-oxydation au Méthanol, par l'utilisation des différentes charges de catalyseur et des différents matériaux pour les couches de diffusion.

2.5.2 Gestion de l'eau

Pour concurrencer les batteries traditionnelles, l'exigence la plus importante d'un système DMFC portable doit être une densité d'énergie supérieure. Des études récentes [87-96] indiquent que la gestion de l'eau constitue un défi majeur pour les DMFC_S afin d'atteindre les niveaux d'énergie souhaitables. La quantité et la disposition de l'eau dans la pile à combustible affectent fortement l'efficacité et la fiabilité. Comme cela a été décrit dans la dernière section, un autre défi important à surmonter dans les DMFC qui utilisent des membranes Nafion est le croisement du Méthanol, qui entraîne une perte de carburant et diminue la tension globale de la cellule en raison d'un potentiel mixte à la cathode. Pour résoudre ce problème, la solution de carburant anodique doit être très diluée, cela nécessitant le transport d'une grande quantité d'eau dans le système et réduisant ainsi la teneur énergétique du mélange carburé. La présence d'une grande quantité d'eau inonde la cathode et réduit ses performances. Ainsi, un problème d'ingénierie important consiste à éliminer l'eau de la cathode pour éviter de graves inondations et, par la suite, à fournir de l'eau à l'anode pour compenser la perte d'eau due au passage de l'eau à travers la membrane. Un faible flux d'eau à travers la membrane est souhaitable pour les DMFC, car l'anode ne nécessite pas une quantité excessive de remplissage en eau et la cathode est moins sensible aux inondations graves.

Formellement, le flux d'eau à travers la membrane, causé par la diffusion et l'électroosmose, peut être quantifié en termes de coefficient de transfert d'eau net (valeur α - alfa). La valeur idéale de ce coefficient de transfert d'eau net est une valeur négative [90], ce qui signifie qu'aucune quantité d'eau n'est nécessaire à partir de la source d'anode et que l'eau nécessaire à l'oxydation du Méthanol provient aussi de l'eau produite du côté de la cathode.

Izenson et Hill [88] ont présenté les relations de conception de base qui régissent le bilan hydrique dans une pile à combustible PEM. Des calculs spécifiques ont été présentés,

basés sur des données provenant des piles à combustible Hydrogène / air et Méthanol direct et ils ont montré comment le point de fonctionnement du bilan hydrique dépend des paramètres de fonctionnement de la cellule et de la sensibilité aux conditions de conception.

Lu et al. [89] ont rapporté une nouvelle conception de DMFC basée sur une couche de diffusion de gaz cathodique recouverte d'une couche microporeuse pour augmenter la pression hydraulique du côté de la cathode et sur une membrane mince, Nafion 112, pour favoriser le reflux de l'eau sous cette différence de pression hydraulique. L'importance du travail expérimental rapporté par les auteurs et c'est que des membranes Nafion et des matériaux MEA qui sont disponibles dans le commerce ont été utilisés et que la cellule fonctionne avec de l'air ambiant sans pressurisation.

Sandhu et al. [87] ont développé un modèle de flux de masse pour prédire la vitesse superficielle de la phase fluide, les flux molaires de Méthanol et d'eau et les profils de concentration des espèces chimiques (Méthanol et eau) dans la membrane électrolytique polymère, Nafion 117, d'un DMFC. Ce modèle peut être utilisé pour gérer les données numériques en fonction des différentes variables, telles que la différence de pression à travers la membrane, la concentration en Méthanol, la température dans la membrane.

Dans leurs travaux, Liu et al. [90] ont décrit une nouvelle conception de MEA destinée à atteindre, simultanément, un croisement faible en eau, un croisement faible en Méthanol et une densité de puissance élevée. Ils ont effectué des études paramétriques expérimentales approfondies pour élucider les effets des propriétés des matériaux, des procédés de fabrication des MEA et les conditions opératoires. Ils ont observé que les propriétés importantes du matériau sont l'épaisseur de la membrane et la structure du milieu de diffusion du gaz cathodique. Les auteurs suggèrent que les principaux paramètres de fonctionnement sont le croisement du Méthanol et la stœchiométrie de la cathode, la température de la cellule et la densité de courant.

Dans leurs étude Liu et Wang [91]. ont basés sur un modèle 3D et bi-phasique , ils ont étudié numériquement un modèle de couverture interfacial de liquide appliqué à l'interface entre la couche de support de la cathode et le canal d'écoulement et ses effets sur la distribution des coefficients de transport d'eau nette dans une DMFC explorés dans des conditions de fonctionnement typiques pour les applications portables. Les auteurs ont montré que la couverture interfaciale de liquide avait un effet profond sur le coefficient de transport

net de l'eau à travers la membrane en affectant la diffusion de l'eau et la perméation hydraulique.

Shi et al. [92] ont analysé le phénomène de transport de l'eau dans les PEMs et le mécanisme d'apparition et de développement d'un écoulement à contre-courant bi-phasique avec le phénomène de transport correspondant dans le PEM. Un modèle unidimensionnel en régime permanent de transfert de chaleur et de masse dans un système de milieux poreux avec chauffage ohmique volumétrique interne a été développé et simulé numériquement pour analyser les caractéristiques du transport de l'eau dans le PEM.

Xu et Zhao [93] ont proposé une méthode de mesure permettant une détermination en site du flux traversant la membrane dans un DMFC. Avec cette méthode, les auteurs ont étudié les effets de divers paramètres de conception géométriques, ainsi que les conditions de fonctionnement, comme les propriétés de la couche de diffusion du gaz cathodique, l'épaisseur de la membrane, la densité de cellules, la concentration de Méthanol et le débit d'Oxygène, etc. ., sur l'eau traversant la membrane dans un DMFC.

Le transport de l'eau et le degré d'inondation de la cathode dans les DMFCs semblent être sensiblement différents de ceux qui se produisent dans les PEFCs. Par conséquent, il est essentiel d'optimiser la microporosité de la cathode (MPL) pour les DMFCs de sorte que la perte d'eau de l'anode puisse être réduite et que les performances de la cellule puissent être améliorées. Dans leurs travaux, Xu et al [94] ont étudié expérimentalement les effets à la fois de la charge en PTFE dans la couche support de la cathode, de la couche microporeuse (MPL) et de la charge en carbone dans le transport et la performance des cellules. Les données expérimentales ont montré qu'avec la présence d'un MPL hydrophobe dans la couche de support de la cathode, le flux d'eau qui travers la membrane diminuait légèrement avec une augmentation de la charge de PTFE dans la couche de support. Cependant, une charge en PTFE plus élevée dans la couche de support a non seulement réduit les performances de la cellule, mais a également entraîné un processus de décharge instable. Il a été constaté que la charge de PTFE dans le MPL avait un faible effet sur le flux de croisement d'eau, mais son effet sur les performances des cellules était considérable. Les résultats expérimentaux ont également montré que l'augmentation de la charge de carbone dans la MPL réduisait de manière significative le flux de croisement d'eau, mais qu'une charge de carbone trop élevée diminuerait la performance de la cellule en raison de la résistance accrue au transport

d'Oxygène [94]. Les GDL les plus courants disponibles dans le commerce n'ont pas de couches MPL.

Xu et al. [95] ont mis au point un modèle de transport de masse à bi-phasique isothermique unidimensionnel pour étudier le transport de l'eau à travers le MEA. Le transport de masse bi-phasique liquide et gazeux dans l'anode et la cathode poreuses a été formulé sur la base de la théorie classique de l'écoulement multiphase dans des milieux poreux. Au niveau des couches catalytiques anodique et cathodique, le transport simultané de l'eau a été envisagé et le changement de phase de l'eau encore a été modélisé. Ce modèle permet de quantifier le flux d'eau correspondant à chacun des trois mécanismes de transport de l'eau à travers la membrane, tels que la diffusion, la traînée électro-osmotique et la convection. Ce modèle nous permet d'avoir une étude numérique des effets des paramètres de conception MEA sur le croisement de l'eau et la performance de la cellule dans diverses conditions de fonctionnement.

Liu et al. [96] ont étudié expérimentalement divers milieux de diffusion anodique pour réduire le croisement de l'eau dans un DMFC. Un modèle de transport de l'eau bi-phasique a également été utilisé pour étudier théoriquement les effets de ces structures sur le transport de l'eau et le niveau de saturation dans une anode de DMFC. Ils ont constaté que la mouillabilité de la couche microporeuse anodique (MPL) avait un effet considérable sur le croisement de l'eau ou sur le coefficient de transport de l'eau (α) à travers la membrane. Sous différentes densités de courant, les valeurs (α) de MEA avec une anode hydrophobe MPL étaient systématiquement faibles, plusieurs fois plus faibles que celles avec un MPL hydrophile ou sans anode MPL. Une étude de modélisation du transport de l'eau anodique a révélé que la saturation du liquide dans l'anode était significativement réduite avec l'augmentation de l'angle de contact MPL de l'anode, qui est considérée comme un paramètre clé pour minimiser le croisement de l'eau dans une DMFC.

L'analyse de la littérature concernant la gestion de l'eau dans un DMFC indique que des efforts ont été faits pour étudier le transport de l'eau à travers les membranes de type Nafion utilisées dans les DMFCs. Cependant, la plupart des études précédentes se sont généralement limitées dans des cas sans tenir compte des effets de la conception des MEA et des paramètres géométriques ainsi que des conditions de fonctionnement. Une compréhension générale du croisement de l'eau à travers la membrane intégrée à l'MEA pour les DMFCs est

beaucoup moins bien comprise. Afin d'évaluer l'effet du transport de l'eau sur les performances des DMFCs, il est nécessaire d'utiliser différentes structures MEA, avec différentes épaisseurs de membrane, matériaux et épaisseurs des couches de diffusion et propriétés des couches de catalyseur. Le développement d'un modèle mathématique décrivant le transport par voie d'eau est également fondamental pour mieux évaluer ses effets sur la performance des piles à combustible.

2.6 Performance de cellule unique et comportement de polarisation

La pile à Méthanol direct est un système à plusieurs phases impliquant un transfert simultané de masse, de charge et d'énergie. Tous ces processus sont liés intimement, d'où la nécessité de rechercher une conception optimale des cellules, comme la conception du champ d'écoulement et les conditions de fonctionnement (Température des cellules, concentration en Méthanol, pression de la cathode et débit de Méthanol et d'air). Une bonne compréhension de ces phénomènes complexes et interactifs est donc essentielle et peut être réalisée par une modélisation mathématique combinée et une approche expérimentale détaillée.

2.6.1 Conditions de fonctionnement

La compréhension de l'interdépendance des conditions d'exploitation apparaît comme un rôle important dans l'optimisation des performances d'un DMFC. En fait, des travaux ont été effectués pour obtenir des performances optimales [97-105].

➤ Concentration en méthanol

L'effet de la concentration en Méthanol sur la performance du DMFC reflète généralement deux phénomènes. L'augmentation de la concentration en Méthanol entraîne une augmentation de la couverture des sites d'électrocatalyseur par les espèces méthanoliques, mais augmente également le gradient de concentration entre le côté anodique et le côté cathodique, ce qui entraînant en même temps une augmentation du croisement à travers la membrane Nafion. Cela nécessite un équilibre délicat entre les effets de la cinétique d'oxydation du Méthanol et du croisement du Méthanol afin d'améliorer les performances d'un DMFC. Un autre point à prendre en compte est le fait que le comportement de polarisation dans la région de transfert de masse est directement lié à la concentration en Méthanol, de sorte qu'une augmentation de la densité de courant limite est obtenue avec une augmentation de la concentration en Méthanol. En général, presque toutes les études expérimentales

rapportées dans la littérature [97, 99] ont montré une augmentation générale du courant de limitation avec une augmentation de la concentration, alors qu'à faibles densités de courant, des concentrations plus élevées en Méthanol entraînent une réduction de la tension à une densité de courant fixe.

Comme indiqué précédemment, la tension en circuit ouvert est beaucoup plus faible que la tension de la cellule d'équilibre thermodynamique résultant du croisement du Méthanol. Aux faibles densités de courant et aux concentrations élevées en Méthanol, les performances de la cellule sont plus faibles. Cela est dû au fait que des concentrations plus élevées en Méthanol entraînent des valeurs plus élevées du croisement du Méthanol. Du côté de la cathode, le Méthanol réagit avec l'Oxygène pour former un potentiel mixte. Par conséquent, une concentration plus élevée en Méthanol conduit à un potentiel mixte plus élevé, entraînant ainsi une baisse des performances des cellules. Il est également rapporté dans la littérature que la meilleure performance est obtenue avec une concentration de (1 à 2 (M)) de Méthanol, car les concentrations de Méthanol supérieures à ces valeurs génèrent généralement des valeurs plus élevées de croisement de Méthanol.

➤ **Température de la pile à combustible**

La plupart des études expérimentales ont été réalisées avec des températures élevées [97-100], car des températures plus élevées entraînent une augmentation des performances cellulaires, ou la cinétique électrochimique à l'anode et à la cathode est favorisée par l'augmentation de la température. Cependant, les températures plus élevées des cellules ont également des effets négatifs: le taux de croisement du Méthanol et la perte d'eau de l'anode à la cathode augmentent avec la température et la stabilité de la membrane ou la pression partielle d'Oxygène diminuent avec la cette augmentation. L'influence effective de la température sur la cellule résulte ainsi à la fois de l'effet positif de la température sur la cinétique de l'électrode et des effets négatifs combinés.

L'augmentation de la température augmente également la tension en circuit ouvert et réduit la surtension d'activation en fonction de la relation d'Arrhenius, ce qui se traduit par des performances plus élevées. Cependant, si la température de fonctionnement est similaire à la température d'ébullition de la solution, la performance de la cellule diminue, car des petites bulles de vapeur formées dans la couche de catalyseur et la couche de diffusion peuvent gêner le transport de carburant [99,103].

➤ Débit de méthanol et d'air

Les bulles de Dioxyde de Carbone et de l'eau liquide produite respectivement du côté de l'anode et de la cathode doit être éliminées pour permettre aux réactifs d'atteindre les sites de catalyseur. L'élimination des limaces de Dioxyde de Carbone et la prévention de l'inondation de la cathode peuvent être obtenues en augmentant les débits. Cependant, l'augmentation des débits nécessite plus de puissance de pompage. Un débit très élevé à la cathode dessèche la membrane polymère, ce qui diminue la conductivité du proton et donc la performance des cellules.

Selon plusieurs études expérimentales [104,105], la tension et la puissance de la cellule augmentent légèrement avec le débit anodique jusqu'à une certaine valeur, après quoi une diminution progressive du courant limite est observée lorsque le débit augmente. Cela est dû à l'augmentation du débit anodique est, dans certaines conditions, accompagnée d'une augmentation de la pression statique dans le champ d'écoulement. Une pression statique plus élevée tend à augmenter le croisement du Méthanol vers la cathode, entraînant une diminution des performances de la cellule [105].

Les performances et la puissance de la cellule augmentent également avec le débit d'air jusqu'à une certaine valeur. À partir de cette valeur optimale, toute augmentation supplémentaire du débit d'air n'a pas d'impact significatif sur les performances et la puissance de la cellule. Lorsque la cellule fonctionne avec un débit d'air plus faible, la concentration en Oxygène diminue le long des canaux d'écoulement de la cathode, ce qui entraîne une baisse de la tension et de la puissance de la cellule. Lorsque le débit d'air est suffisamment élevé, toute augmentation supplémentaire ne modifiera que légèrement le profil de concentration en Oxygène, avec un effet négligeable sur la performance de la cellule [103, 104].

➤ Pression de l'air

Dans la plupart des études expérimentales réalisées au cours des dernières années, le fonctionnement à haute pression [100,102] a été choisi afin d'obtenir des performances élevées. Une réduction de la pression d'air dans la cathode d'un DMFC réduira les performances de la cellule en raison d'une réduction du potentiel de la cathode, qui peut être accentuée par l'effet du croisement du Méthanol de la cathode. Le croisement du Méthanol peut être, légèrement réduit par une pression d'air élevée de la cathode. Cependant, certains travaux [103, 105] ont suggéré une haute performance même à la pression atmosphérique en

optimisant les structures et les compositions des électrodes. Cette condition moins sévère est favorable notamment pour les applications portables.

2.6.2 Paramètres de configuration

Pour améliorer les performances des DMFCs, il existe un intérêt accru pour la réduction des limitations du transport de masse, et des limitations cinétiques et ohmiques. À cet égard, des travaux ont été réalisés afin d'améliorer la conception des champs d'écoulement des réactifs [106,107], la charge du catalyseur [99,103], et les caractéristiques de la couche de support en termes de composition et d'épaisseur [108, 109].

➤ Conception de champ de flux

Une fois que les réactifs entrent dans la cellule, ils doivent être répartis sur toute la zone active. Ceci est généralement accompli par un champ d'écoulement, qui peut être sous une forme de canaux couvrant toute la zone dans certaines structures. Leur tâche principale est de garantir la distribution du combustible et de l'oxydant sur la surface de réaction ainsi que l'élimination des produits de la cellule. Différents types de champs d'écoulement pour les DMFC ont été présentés dans la littérature [39, 106 et 107]. Les canaux les plus couramment utilisés sont les canaux parallèles, serpentins, ponctuels (ou à grille) et interdigités, comme le montre la Figure. 2.6.

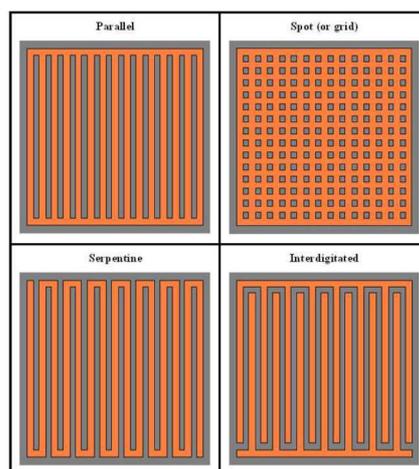


Figure 2. 6 - Représentation des champs de flux du DMFC.

Le champ d'écoulement le plus largement utilisé dans les piles à Méthanol direct est basé sur la configuration en serpentin. Dans une telle configuration, le réactif ne peut pas bien circuler en zigzag le long des canaux parallèles usinés dans une plaque de graphite. En

général, les différentes conceptions de champs d'écoulement présentent des avantages et des inconvénients liés à leur application. Une sélection appropriée à des champs de flux en fonction des conditions d'exploitation et d'application des DMFC_s peut aider à atteindre les objectifs de coût et de performance. La conception du champ parallèle et du champ d'écoulement ponctuel donne généralement des performances comparables, bien qu'à des densités de courant plus élevées, on aura une tension de cellule plus élevée [98]. Cela peut être dû en partie à une résistance accrue des cellules résultant d'un contact réduit avec le MEA dans la conception de la grille. Bien que l'utilisation d'une conception ponctuelle montre de bons résultats, il existe certaines limitations pratiques avec cette conception, telles que la fabrication qui est plus difficile et donc plus coûteuse. En fonctionnement, il existe un risque de perforation du MEA qui se produit plus fréquemment si les points ne sont pas alignés avec précision sur les côtés cathode et anode.

Dans le champ d'écoulement en serpentin, le réactif est contraint pour s'écouler le long des canaux parallèles et les molécules de réactif ont accès aux sites catalytiques par diffusion à travers les couches de diffusion / support. Dans la conception interdigitée, le réactif est forcé d'entrer dans les pores de l'électrode et d'en sortir sous un gradient de pression. De cette façon, le flux n'est plus régi par un mécanisme de diffusion mais devient un mécanisme de convection forcée. Selon Aricò et al. [106] le champ d'écoulement interdigité améliore considérablement le transport de masse et l'humidification de la membrane, dans un DMFC, permettant des puissances de sortie maximales plus élevées par rapport au champ d'écoulement en serpentin. Le DMFC équipé d'un champ d'écoulement en serpentin a cependant montré un croisement plus faible du Méthanol, une utilisation plus importante du carburant et une efficacité légèrement supérieure à de faibles densités de courant. En comparant le champ serpentin et parallèle, les résultats présentés dans la littérature [39,107] ont montré qu'un DMFC équipé du champ d'écoulement en serpentin présentait une meilleure performance que ceux avec le champ d'écoulement parallèle. On a également constaté que des bulles de gaz bloquaient les canaux d'écoulement dans le champ d'écoulement parallèle à des débits de Méthanol plus faibles et des densités de courant plus élevées. Ce phénomène n'a jamais été trouvé dans les conditions de champ de serpentine testées dans les travaux de Yang et al. [39]. Étant donné que le champ d'écoulement en serpentin présentait une meilleure performance que le champ d'écoulement parallèle, ils ont étudié les effets du taux d'ouverture et de la longueur de canal du champ d'écoulement en serpentin sur la performance et la perte de charge. Les études ont montré que le rapport d'ouverture et la longueur du canal

d'écoulement ont des effets importants sur la performance de la cellule et la perte de charge. Lors de la conception d'un champ d'écoulement en serpentin, il faut veiller à garantir un rapport d'ouverture et une longueur de canal d'écoulement optimal.

Le tableau 2.1 présente une comparaison de ces différents domaines d'écoulement, en termes d'avantages et d'inconvénients.

Tableau 2.1 - Comparaison des différents champs de flux utilisés dans les DMFC_S.

Champ d'écoulement	Avantages	Inconvénients	Références
Parallèle	Chutes de basse pression	Distribution inhomogène des réactifs et élimination difficile des produits	[39,98,107]
grille	Similaire au champ d'écoulement parallèle	Semblable au champ d'écoulement parallèle et à la résistance élevée des cellules en raison d'un contact réduit avec le MEA	[98]
Serpentin	Utile pour éliminer les produits de réaction et améliorer le transport de masse en deux phases	Haute pression entre l'entrée et la sortie	[39,107]
Interdigitated	Transport de masse amélioré et humidification membranaire	Croisement élevé de méthanol et différence de pression élevée entre les canaux	[106]

➤ **Chargement du catalyseur**

Comme il a été mentionné dans la section 2.3.3, les couches de catalyseur communes utilisées dans la DMFC sont constituées de Pt / Ru du côté de l'anode et de Pt du côté de la cathode. Afin d'obtenir des densités de puissance élevées dans un DMFC, des travaux ont été réalisés afin d'évaluer l'influence de la charge du catalyseur anodique et cathodique sur les performances de la cellule [63, 99 et 103]. Il existe également des rapports dans la littérature sur des compositions catalytiques supportées et non supportées par du carbone [63].

Il convient de noter que l'électrode peut avoir deux propriétés essentielles pendant la charge du catalyseur: conductivité électronique et épaisseur des électrodes.

Selon les références [63, 99 et 103], les performances de la cellule augmentent avec le chargement de Pt/Ru jusqu'à une certaine valeur, après toute augmentation supplémentaire de la charge on aura un réduit léger des performances de la cellule. A des densités de courant faibles, la surtension d'activation est une partie importante de la surtension totale à l'anode, donc l'augmentation de la charge en Pt/Ru réduit la surtension d'activation à l'anode, augmentant les performances de la cellule. Avec l'augmentation de Pt / Ru, l'épaisseur de la couche de catalyseur augmente et, par conséquent, la résistance au transfert de masse à travers cette couche devient plus grande. Malgré cela, la performance de la cellule augmente avec la charge de métal, car la couche de catalyseur anodique aura une épaisseur de plus qui a été créée pendant le chargement cela permet de d'avoir une plus grande résistance au transport du Méthanol, Et c'est ainsi nous pouvons contrôler le taux de méthanol atteignant la membrane et réduisant le croisement de Méthanol. Cela conduit à une réduction du courant parasite formé, due à l'oxydation du Méthanol du côté de la cathode et par conséquent la performance de la cellule augmente. À des densités de courant élevées et avec une charge supérieure à une valeur critique, la performance de la cellule diminue, suggérant que la surtension résultants de la concentration provoquée par le transfert de masse du Méthanol à travers la couche de catalyseur au niveau de l'anode augmente de manière significative.

Du côté de la cathode, une réduction de la charge en métal noble entraîne une diminution des performances de la cellule [63]. La réduction de la couche catalytique de cathode entraîne une réduction de la surface active, une augmentation de la résistivité et par conséquent une diminution de la conductivité électronique. Une augmentation de la charge du catalyseur entraîne également une augmentation de l'épaisseur de l'électrode. Une électrode

plus épaisse conduit à une plus grande résistance au transport de masse mais, par ailleurs, elle peut également être avantageuse à la cathode, car la formation de potentiels mixtes peut être évitée dans une certaine mesure. Dans une électrode plus épaisse, toutes les particules de catalyseur ne peuvent pas être atteintes par le flux de Méthanol perméable, ce qui nous permette d'avoir des sites non actifs à la réaction de réduction de l'Oxygène.

Avec les matériaux supportés par le Carbone, la charge peut être réduite sans diminution de la conductivité électronique de l'électrode. Cependant, l'utilisation d'un catalyseur à base de carbone avec une densité apparente beaucoup plus faible est associée par une épaisseur plus élevée de la couche active, ce qui est un paramètre important pour la performance de la cellule. Une électrode plus épaisse peut conduire à une résistance plus grande au transport de masse du Méthanol, ce qui entraîne une diminution des performances de la pile à combustible. D'autre part, cette résistance peut également être un avantage du côté de la cathode, car la formation d'un potentiel mixte peut être évitée dans une certaine mesure. Ainsi, l'utilisation de catalyseurs à base de carbone et leur optimisation dans la structure de l'électrode pourraient réduire considérablement la charge de métal, ce qui contribuerait à la réduction des coûts des DMFC [63].

➤ Couches de diffusion

Le fonctionnement du DMFC nécessite que le Méthanol ait un bon accès à l'anode tandis que le gaz carbonique généré peut s'écarter librement des sites de catalyseur. Idéalement, ces flux doivent être isolés l'un de l'autre de manière qu'il existe des chemins distincts pour le flux de gaz et pour le débit de liquide, plutôt cet écoulement liquide et bi-phasique rentre en collision avec l'écoulement des bulles de gaz de CO₂ déplaçant de la couche catalyseur vers la couche de diffusion induite par la réaction anodique et le transport électroosmotique de l'eau et du Méthanol. La manière la plus simple d'aborder cet idéal consiste à rendre la surface du Carbone hydrophobe en ajoutant du Téflon à la couche de diffusion. La cathode du DMFC peut être affectée par des problèmes d'inondation, mais pour l'anode, il s'agit d'un problème moins critique. Des travaux ont été réalisés afin d'explorer l'effet de la teneur en téflon (PTFE) sur la performance des cellules [63, 98, et 109]. Selon les travaux réalisés dans ce domaine, les DMFCs utilisant des couches de diffusion d'anodes non traitées produisent les performances les plus faibles. La teneur en PTFE diminue le croisement du Méthanol, entraînant une augmentation de la tension en circuit ouvert et des performances de la cellule. La présence de PTFE augmente également la résistance interne de

la cellule, ce qui entraîne une diminution des performances de la cellule pour des teneurs en PTFE supérieures à 30% [98,108].

Dans leurs travaux, Xu et al. [94] ont utilisé du papier carbone comme couche de diffusion anodique et ont étudié l'effet de l'épaisseur de la couche de diffusion anodique sur la performance de la cellule. L'augmentation de l'épaisseur du papier Carbone entraîne une augmentation de la performance de la cellule et le papier carbone d'épaisseur moyenne (Toray-090 (TGPH090), 0,26 mm) donne les meilleures performances dans toute la zone de densité de courant. A des faibles densités de courant, une augmentation supplémentaire de l'épaisseur du papier carbone (TGPH120, 0,35 mm) conduit à une performance de cellule similaire à celle du TGPH090, tandis qu'à des densités de courant élevées, les performances des cellules ont rapidement diminué. Les résultats expérimentaux présentés par les auteurs ont montré que, lorsqu'un papier Carbone trop mince était utilisé, les tensions générées par la Pile à combustible étaient faibles dans toute la région de densité de courant. Par contre, lorsqu'un papier carbone trop épais était utilisé, la pile à combustible produite une faible densité de courant limite. Par conséquent, on peut conclure qu'il existe une épaisseur de papier carbone optimale qui se traduit par les meilleures performances. Lorsque les couches de diffusion de gaz seront plus épaisses cela entraînent une concentration plus faible de Méthanol vers la surface de la couche de catalyseur d'anode, car le chemin de diffusion sera plus long. Comme la densité de courant dépend de la concentration en surface du Méthanol, des performances plus faibles sont obtenues pour les anodes plus épaisses. Cependant, des couches de diffusion de gaz plus épaisses limitent également la quantité de Méthanol qui traverse la membrane, entraînant une augmentation des performances de la pile à combustible. Des travaux supplémentaires devraient être effectués pour évaluer ces deux effets opposés sur la performance de la DMFC.

La puissance et la tension des cellules du DMFC ont été considérablement augmentées ces dernières années, mais il faut les augmenter en améliorant l'activité du catalyseur anodique et la structure de l'électrode. De même, la stœchiométrie de l'air a été sensiblement réduite, mais elle est encore trop élevée pour les systèmes pratiques en termes de pertes d'énergie pour la gestion de l'air. Des débits élevés sont nécessaires pour éliminer les grandes quantités d'eau et de Méthanol diffusant à travers la membrane, en particulier pour les concentrations élevées en Méthanol et les valeurs élevées des densités de courant. Des débits élevés sont nécessaires pour éliminer les grandes quantités d'eau et de méthanol diffusant à travers la membrane, en particulier pour les concentrations élevées en Méthanol et les valeurs

élevées des densités de courant. Par conséquent, le développement spécifique d'un assemblage d'électrodes/membrane en modifiant la charge de la couche de catalyseur, les propriétés de la couche de diffusion gazeuse et l'épaisseur de la membrane, avec un faible croisement de méthanol et de l'eau, sera la question clé pour le développement raisonnable d'un système DMFC. Ces paramètres pourraient augmenter la tension de la cellule et réduire la stœchiométrie de l'air nécessaire aux applications portables.

On a constatés dans cette section que la majorité des études sur la pile à combustible à basse température type DMFC sont des études expérimentaux, ou la plus part sont faits pour la préparation des nanocomposites à fin d'obtenir des alliages avec des paramètres physiques (conductivité protonique, conductivité mécanique, thermique, et perméabilité) plus appropriés aux conditions de fonctionnement de cette pile. L'augmentation de la conductivité protonique et la diminution du phénomène d'accroissement d'eau et de Méthanol sont les facteurs les plus importants à étudier pour des différentes nanocomposites, et à partir de Tableau 2.2, on pourra choisir un composite avec la plus grande conductivité et la plus faible perméabilité au Méthanol. Les propriétés structurales de la membrane et les morphologies de surface d'habitude sont caractérisés par MEB (microscope électronique à balayage) et leurs performances ont été examinées en termes de conductivité protonique et la perméabilité au Méthanol. Il a été constaté que la conduction des protons conduit à la fois à une forte absorption d'eau [95].

Tableau 2.2 – Conductivité et accroissement de Méthanol pour des différentes membranes composites.

Ref.	nanocomposites	phénomène de croisement (cross-over) de Méthanol	Conductivité protonique S/cm.	Densité puissances mAcm ⁻²
[96]	sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (SPPEK)	1.3×10^{-7} A 9.7×10^{-8}	1.3×10^{-2} à 3.0×10^{-2}	
[97]	polyéther-éther-cétone sulfoné à l'acide tungstosilicique supporté sur silice- l'aluminium oxydé	perméabilité de méthanol plus faible	6.1×10^{-2} (s/cm)	
[98]	sulfone Poly (arylène éther sulfone)-	1.35×10^{-5})	0.1	234.8

	silice SPAES–SiO ₂ .			
[99]	poly-(vinylidene fluorid-hexa fluoropropylene) (PVdF - HFP)/nafion inomere/aluminium oxy hydroxyde	1.4×10(-7) 6.2×10(-8)	5 × 10 ⁻³	
[100]	Organic silica/Nafion® composite membrane	abaissement de 50% Nafion117	1.57×10 ⁻²	20 à 65
[101]	Sulfonated polyimide (SPI) membranes	Reduced Methanol crossover 0.03—0.075 par rapport au Nafion	la conductivité protonique de la SPI est comparable à celle du Nafion ®.	>0.1
[102]	Nafion-polybenzimidazole	<3.6×10 ⁻⁶ >10(-7)	<0.11 >0.015	>0.8 V
[103]	Quaternized poly(vinylalcohol) /alumina (QPVA/Al ₂ O ₃)	> 5.68×10 ⁻⁷ <4.42×10 ⁻⁶	< 10 ⁻³ > 10 ⁻²	28.33 (mw/cm ²)
[104]	poly(vinyl alcohol)/titanium oxide nanotubes/poly(styrene sulfonic acid)	<8.40×10 ⁻⁷ >3.66×10 ⁻⁷	10 ⁻³	12.85 (mw/cm ²)
[105]	Crosslinked PVA/SSA		(0.0419 à 0.0573	4.13 (mWcm ⁻²)
[106]	composite silica/nafion	réduction de phénomène de cross-over pour le méthanol	0.069-0.028	300 (A/cm ²) 64 (mW/cm ²)
[107]	(aluminophosphates triethylamine) (APO-TE)	0.15 × 10 ⁻⁶	2.4 × 10 ⁻³	
[108]	poly(alcool vinylique) hydroxyapatite (PVA/HAP)	perméabilités de méthanol faible	0.0182 à 0.0542	1148 (mw/cm ²) 20–40

[109]	zéolithes (DEZ 25-5)	2.125×10^{-6} 2.6×10^{-6}	$1.5 \cdot 10^{-2}$ $2.135 \cdot 10^{-2}$	1600 à 2000 mAcm^{-2}
[110]	polyamides sulfones (SPI)	2.85×10^{-7} (cm^2/s)	7.9×10^{-3} 7.2×10^{-2} (S/cm)	Faible densité
[111]	sulfonés poly (éther éther cétone) (SPEEKs) nitrés S63N17	$4,29 \times 10^{-7}$ à 5.34×10^{-7} (cm^2s^{-1})	~ 0.085 (s cm^{-1})	23–25 (mWcm^{-2})
[112]	sulfonés poly (éther éther cétone) (SPEEKs) nitrés S63N38	4.72×10^{-7} (cm^2s^{-1}) à $77,11 \times 10^{-7}$ (cm^2s^{-1})	~ 0.085 (s cm^{-1})	24–29 (mWcm^{-2})
[113]	Nafion117	($2.07 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).	($0.1 \text{ S}/\text{cm}$)	Faible densité
[114]	poly sulfoné réticulé (arylène éther sulfone)	$1.59 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ à $4.14 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$	0.1 à 0.093	Faible densité
[115]	polyimides sulfonés de naphthalène	$< 2.85 \cdot 10^{-7}$	$7.9 \cdot 10^{-3}$ à $7.2 \cdot 10^{-2}$	Faible densité
[116]	The crosslinked sulfonated poly (ether ether ketone)/2-acrylamido-2- methyl-1-propanesulfonic acid (SPEEK/AMPS) blend membranres	3.12×10^{-7} à 8.89×10^{-7} ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	0.013 à 0.05	Faible densité
[117]	sulfated zirconia/Nafion®115 nanocomposite membrane		5.0×10^{-3} Scm^{-1}	(5 à 35)
[118]	polyaniline/Nafion	0.0099	1.66×10^{-6}	70 (mWcm^{-2})
[119]	poly(vinylidene fluoride)- <i>graft</i> - poly(styrene sulfonic acid) (PVDF-g- PSSA)	3.3×10^{-9} à 130×10^{-9} ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)	8.0 Sm^{-1}	250-1100 (A/m^2)
[120]	PVA/TiO2 composite polymer membrane	($1.3-1.4 \times 10^{-7}$)	0.0181 à 0.0310	7.54 20 (mAcm^{-2})
[121]	Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers	$6.1 * 10^{-3}$	$6.0 * 10^{-3}$ S/cm	

[122]	sulfonated poly(ether ether ketone)s (C-SPEEKs)	0.09 – 2.38	0.007 - 0.08	
[123]	perfluorosulfonic acid (PFSA)	2.14×10^{-7}	0.088	
[124]	Nafion®/nitrated sulfonated poly(ether ether ketone)	4.72×10^{-7} – $7.11 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	~0.085 Scm-1.	and 24–29 mWcm^{-2}
[125]	(PVA)/poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA MA)	8.45×10^{-7} à 3.4×10^{-7}	0.0386 to 0.053	190-250 mA/cm^2
[126]	sulfonated poly(styrene-ranethylene) (SPSE) infiltrated	0.091 at 0.105	1.25×10^{-7} à 2.80×10^{-6}	50.2 mA/cm^2
[127]	Nafion 1135	0.062	2.46×10^{-6}	40.8
[128]	PVA/PAMPS [poly(vinyl alcohol)/poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)]	$(1/3 \times 1.15 \times 10^{-6})$,	0.06-0.1	15.8 à 42.9
[129]	sulfonated-sulfinated poly(oxa-p-phenylene-3,3-phthalido-p-phenylene-oxa-p-phenyleneoxy-phenylene) (SsPEEK-WC)	1.6×10^{-7}	2.9×10^{-2}	
[130]	Nafion_ 117	1.15×10^{-6}	6.2×10^{-2}	52.9
[130]	benzimidazolecontaining sulfonated poly(ether ether ketone) SPEEK-BIm	1.47×10^{-6} à 31.15	2.3×10^{-3} 0.032	

Conclusion

À partir de cette étude on a constatés que la membrane composite en Poly (Vinylidene Fluoride-Hexafluor Opropylene) (PVdF-HFP)/Nafion ionomer/ aluminium oxy hydroxide (Le PVdF-HFP est principalement utilisé dans des applications critiques qui nécessitent une excellente résistance chimique, une haute pureté et d'excellentes propriétés mécaniques. PVdF-HFP a une très bonne résistance à la dilatation, supérieure à celle des autres polymères fluorés), cité dans l'article [14] est le bon choix à cause de ces performances importantes en ce qui concerne la perméabilité au Méthanol qui est une valeur moyenne acceptable, l'accroissement de Méthanol avec ça valeur très faible et la conductivité protonique importante. Avec ces paramètres qu'on va les rentrées dans notre code de calcul, ce nanocomposite deviendra promoteur au future.

2.7 Modélisation mathématique

Les modèles mathématiques offrent un outil notable et indispensable afin de mieux comprendre les phénomènes qui se produisent dans la cellule DMFC au cours de la dernière décennie. Différents types d'approches sont disponibles dans la littérature [77], [78]. Les modèles analytiques décrivant des phénomènes physiques et chimiques présentent une échelle micro [6, 9 et 11] et d'autres une échelle macro [5, 10 et 14], ainsi que de comprendre l'effet des paramètres sur la performance de la pile à combustible. De nombreuses hypothèses simplificatrices ont été proposées pour développer une tension analytique approximative en fonction de la corrélation de densité de courant. Les modèles semi-empiriques permettent aux concepteurs et aux ingénieurs de prédire la performance de la pile à combustible en fonction des différentes conditions de fonctionnement (telles que la pression, la température ou la concentration en carburant) en utilisant des équations empiriques simples. Les modèles de transport mécaniques régissant les phénomènes qui se produisent dans ces cellules. Ces équations sont résolues numériquement par différentes méthodes. Ces modèles, impliquant des calculs approfondis, prédisent avec précision le flux et la concentration de plusieurs espèces dans la cellule. Les modèles mécaniques ou théoriques peuvent être classés en plusieurs domaines (ensembles d'équations pour chaque région de la DMFC) ou modèles à domaine unique (toutes les régions sont combinées dans un seul domaine unique).

Les modèles à pile à combustible unique visent à décrire quantitativement les interactions entre les différents phénomènes physiques et électrochimiques produisant le long des différentes couches et peuvent être classés dans l'un des trois types énoncés (analytique, semi-empirique et mécanique).

2.7.1 Modèles analytiques

Les modèles décrits dans les références [59, 112 et 120] sont des exemples de modélisation analytique. Ils reposent sur de nombreuses hypothèses simplificatrices, comme ils sont utiles pour des calculs rapides dans ces systèmes. Certains de ces modèles ne sont pas «purement analytiques» car ils intègrent une ou plusieurs corrélations empiriques.

Scott et al. [112] ont développé un modèle simple pour évaluer la performance des cellules décrivant le transport de masse dans les structures d'électrodes poreuses et les distributions de potentiel et de concentration dans les régions d'électrodes. Le modèle

incorpore également l'influence du croisement du Méthanol de l'anode à la cathode sur la base d'une combinaison de diffusion, de traînée électroosmotique et de pression.

Cruickshank et Scott [59] présentent un modèle simplifié pour prédire les caractéristiques de tension des cellules DMFC en fonction de certains paramètres clés obtenus à partir des taux de perméation mesurés du Méthanol et de l'eau à travers les membranes Nafion 117.

Sundmacher et Scott [113] ont mis au point un modèle cellulaire isotherme en régime permanent, qui tient compte des processus essentiels de transfert de masse et de transport de charge dans les différentes couches de la pile à combustible.

Kulikovsky [114-116] a présenté des modèles analytiques, mais en utilisant une approche semi-empirique pour tenir compte du comportement limitant actuel. L'expression générale de la courbe tension-courant est basée sur la solution exacte des équations dans la couche de catalyseur on inclut le potentiel dû au transport de masse dans la couche support de diffusion et celui dû au croisement du Méthanol. Certains paramètres du modèle sont obtenus en adaptant des données expérimentales.

Scott et Argyropoulos [117, 118] ont présenté un modèle unidimensionnel pour prédire la distribution actuelle et potentielle dans une électrode poreuse d'un DMFC, ce qui explique les limites internes du transport de masse. Certaines difficultés surviennent lorsque l'on tente de mettre en œuvre ce modèle car les résultats obtenus par les auteurs ne peuvent être reproduits. Il y a une erreur sur le développement du modèle (équation 33 de référence [118]) comme cela a été souligné par Kulikovsky [129].

Guo et Ma [119] ont présenté un modèle analytique bidimensionnel pour décrire les réactions électrochimiques sur l'anode et la cathode et les principaux phénomènes de transport dans la pile à combustible, notamment le croisement du Méthanol, la diffusion des réactifs dans les couches. En fait, le modèle est unidimensionnel car les auteurs négligent le transport dans la direction du canal (direction y sur la Figure 2.1). Ce modèle simple était en accord avec les données expérimentales rapportées ($T = 90\text{ °C}$, concentration en méthanol comprise entre 0,125 et 0,625 M, en particulier pour les densités de courant supérieures à $0,01\text{ A/cm}^2$).

Garcia et al. [120] ont fourni un modèle très intéressant pour la cinétique de la réaction d'oxydation du Méthanol en plusieurs étapes dans l'anode, le potentiel mixte sur la cathode et

dû au croisement du Méthanol. Certains paramètres cinétiques et diffusionnels sont estimés en ajustant le modèle aux données expérimentales. Ce modèle a le mérite d'être rapidement mis en œuvre et, par conséquent, il convient à l'inclusion dans les calculs DMFC au niveau du système en temps réel. Ce modèle «semi-analytique» a été sélectionné pour une étude plus approfondie dans la section suivante.

2.7.2 Modèles semi-empiriques

La plupart des modèles de performance empiriques combinent des équations théoriques différentielles et algébriques avec des corrélations empiriques déterminées. Le grand avantage de ces modèles est leur structure simple et leur faible effort de calcul. Cependant, les paramètres estimés à partir des données expérimentales sont normalement spécifiques à certains types de cellules et valables pour une gamme limitée de conditions de fonctionnement. Les modèles sont très utiles pour effectuer des prédictions rapides sur les conceptions existantes, mais ne permettent pas de prédire les modèles innovants.

Le nombre des modèles semi-empiriques développés pour les DMFC est limité [121-126]. Kauranen et Skou [121] ont rapporté un modèle décrivant à la fois la réduction de l'Oxygène et l'oxydation du Méthanol dans la cathode d'un DMFC et conclu que le courant de réduction de l'Oxygène est réduit en présence d'oxydation du Méthanol due à l'empoisonnement de surface.

Sundmacher et al. [122] ont observé que l'alimentation en Méthanol pouvait entraîner une augmentation significative de la tension cellulaire moyenne dans le temps et une réduction considérable de la consommation de Méthanol dans la pile à combustible. Le modèle était capable de décrire quantitativement le comportement de la cellule.

Simoglou et al. [123, 124] ont mis au point un modèle empirique utilisant des méthodes statistiques pour des prévisions rapides de la tension dynamique à partir des mesures de la tension et de la densité de courant des piles à combustible conçues par les auteurs.

Argyropoulos et al. [125] ont présenté un modèle pour prédire la tension de la cellule en fonction de la densité de courant pour une DMFC d'alimentation liquide. Le modèle est basé sur une approche semi-empirique dans laquelle la cinétique d'oxydation du Méthanol et de réduction de l'Oxygène est combinée à des coefficients de transport de masse efficaces

pour les électrodes de la pile à combustible. La mise en œuvre de ce modèle simple présente quelques difficultés car les résultats obtenus ne sont pas conformes à ceux des auteurs. Par exemple, l'effet de la température sur la courbe de polarisation est inattendu, car une augmentation de la température entraîne une diminution de la tension de la cellule pour une densité de courant donnée.

Dohle et Wiperman [126] ont mis au point un modèle permettant de prédire les courbes de polarisation et la perméabilité du Méthanol au moyen d'une DMFC à partir d'un ensemble de paramètres ajustés à partir d'expériences réalisées dans une large gamme de conditions de fonctionnement.

Ce modèle semi-empirique a été sélectionné pour une étude plus approfondie dans la section suivante.

2.7.3 Modèles mécanique

Les modèles mécanique tiennent compte des phénomènes fondamentaux détaillés tels que la chaleur, le moment, le transport de masse à plusieurs composants et les processus électrochimiques. Depuis les premiers articles de Scott et al. [1,27] et Kulikovsky et al. [1,28] des efforts considérables ont été consacrés au développement de modèles mécaniques pour les DMFC.

La plupart des modèles mécaniques développés pour les DMFC ont été résolus en utilisant l'approche multi domaine. Au cours des trois ou quatre dernières années, avec l'introduction des méthodes COMSOL 5.4 dans la modélisation des piles à combustible, l'approche à domaine unique a commencé à être utilisée [130]. L'approche à un seul domaine est appropriée pour être utilisée dans la modélisation multidimensionnelle car dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'utiliser les conditions aux limites internes ou les conditions de continuité à chaque interface qui pourraient devenir encombrantes en 2D ou 3D. L'approche à domaine unique prête donc à être implémentée dans les codes COMSOL 5.4 commerciaux.

La plupart des modèles développés sont unidimensionnels, analysant les différents phénomènes à travers la pile à combustible. Plus récemment, divers modèles bidimensionnels [80,81,82 et 83] ont été développés. Dans un modèle 2D basé sur les équations de conservation actuelles, Kulikovski [85] a conclu que, près du canal de combustible, le transport du Méthanol est principalement déterminé par un gradient de pression. Dans les

couches actives et dans la membrane, le transport domine. Des zones "ombrées", où il y a un manque de Méthanol, apparaissent devant les collecteurs actuels.

Krewer et al. [86] présentaient un modèle 3D mais uniquement concernant l'anode d'un DMFC. Les auteurs ont étudié le comportement et la distribution de la concentration dans l'écoulement anodique rhomboïdal simplifié. Les résultats de la simulation se comparent bien aux résultats expérimentaux.

Les réactions électrochimiques qui se produisent dans un DMFC sont exothermiques. La chaleur peut également être produite par des irréversibilités dans la cellule (pertes ohmiques ou d'activation). L'élimination de la chaleur est un problème critique pour les piles à combustible. Selon le profil de température qui est simulé, les modèles de piles à combustible peuvent être classés comme isothermes ou non isothermes.

Argyropoulos et al. [86] ont développé un modèle mécanique unidimensionnel d'énergie thermique pour un empilement DMFC basé sur l'équation d'énergie thermique différentielle. Le modèle permet d'évaluer l'effet des paramètres de fonctionnement tels que la température d'entrée du combustible et de l'oxydant, le débit, la pression et la densité de courant ainsi que certains paramètres de conception (zone active, propriétés du matériau et la géométrie) le long de la cheminée de la pile. Récemment, Shultz et Sundmacher [87] ont mis au point un modèle dynamique non isotherme et unidimensionnel utilisant l'approche multi-domaine. Dans ce modèle, le transport de masse dans les différentes structures poreuses du DMFC a été décrit en utilisant les équations de Stefan-Maxwell généralisées. Pour la membrane, un modèle d'activité basé sur l'approche de Flory-Huggins est utilisé pour rendre compte aux phénomènes de gonflement, et équilibres de phase entre le liquide poreux à l'intérieur du PEM et les fluides à l'intérieur des deux couches du catalyseur. Le modèle a montré une bonne concordance avec les données expérimentales obtenues par les auteurs, concernant le croisement du Méthanol et les caractéristiques de courant-tension en régime permanent.

La performance de la pile à combustible dépend fortement des effets du champ d'écoulement directement liés à une répartition non uniforme du débit dans les deux plaques de champ d'écoulement. Les principaux facteurs qui influencent sur la distribution du débit sont la résistance hydraulique, la conception de la plaque de champ d'écoulement et les profils de température. Certains des modèles examinés mécaniquement ont incorporé des effets de champ d'écoulement [90, 91 et 93]. Argyropoulos et al. [91] ont étudié la chute de pression

dans les champs d'écoulement de l'anode et de la cathode. Ils ont établi une équation pour déterminer la perte de charge de l'écoulement à deux phases.

Jusqu'à présent, aucune étude sur un modèle unique ne permettait de prendre en compte à la fois la distribution du débit et de la température, et seules les géométries simples de la plaque du champ d'écoulement ont été prises en compte.

Aux premiers stades de la modélisation des piles à combustible (modélisation des DMFCs), seul l'écoulement monophasé a été considéré. Dohle et al. [130] ont développé un modèle unidimensionnel pour un DMFC alimenté par la vapeur. Kulikovski et al. [92, 93] ont étendu leur modèle de pile à combustible à l'Hydrogène à la fois au DMFC alimenté par la vapeur et au DMFC. Dans tous ces modèles, une seule phase a été considérée. Récemment, plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des écoulements bi-phasiques dans les piles à combustible [94, 99 et 100]. Parmi ceux-ci, Wang et al. [101] constituent le modèle d'écoulement en deux phases le plus complet pour les piles à Méthanol direct. En plus des réactions électrochimiques anodiques et cathodiques, le modèle considère aussi la convection et la diffusion des phases gazeuse et liquide dans les couches de support et les canaux d'écoulement. Ce modèle utilisant l'approche multi-domaine explique pleinement l'effet potentiel mixte de l'oxydation du méthanol à la cathode à la suite du croisement du méthanol. Le modèle a été résolu numériquement en utilisant COMSOL5.4. L'une des principales contributions de ce travail est la modélisation de l'écoulement en deux phases de l'anode. Les auteurs ont considéré que la phase gazeuse à l'anode est saturée d'eau et de Méthanol et que la phase liquide est saturée de CO₂. La concentration en phase gazeuse des trois espèces et la concentration en Dioxyde de Carbone dans la phase liquide peuvent être déterminées par des relations d'équilibre thermodynamique.

Les modèles bi-phasiques actuels supposent que les phases liquide et gazeuse sont continuées. Cependant, il n'y a pas de preuve de visualisation de cette image. Des études expérimentales sont nécessaires pour visualiser le processus d'évolution de l'écoulement bi-phasiques dans les canaux d'écoulement de l'anode et de la cathode afin de développer davantage des modèles mathématiques.

Un nombre important des modèles mécaniques pour les DMFCs intègrent l'influence du croisement du Méthanol. Certains de ces modèles, tels que Dohle et al. [130] et Kulikovsky et al. [128, 130] considèrent que le Méthanol traversant la membrane est complètement consommé dans la couche de catalyseur de la cathode. Wang et al [130] ont

considéré l'oxydation complète du Méthanol à la cathode et ont supposé que la densité de courant pour le croisement du Méthanol est dictée par le flux de croisement. Les auteurs ont conclu dans leur travail que le croisement du Méthanol est entraîné par la diffusion, la convection provoquée par le gradient de pression et l'électro-osmose. Les trois contributions se produisent différemment dans différentes conditions de fonctionnement. Le transport du Méthanol est dominé par la diffusion moléculaire à zéro et aux faibles densités de courant. Pour des densités de courant élevées, le flux de croisement du Méthanol devient faible et la diffusion et l'électro-osmose contribuent toutes les deux au croisement. Le mécanisme de transport du Méthanol à travers la membrane n'est pas clair. Certaines corrélations sont utilisées en supposant que le Méthanol est entraîné par les protons comme l'eau est entraînée lui aussi par les protons. Plus de travail est toujours nécessaire pour clarifier ce problème.

Conclusion

Des modèles analytiques, semi-empiriques et mécaniques pour les piles à Méthanol direct ont été examinés. Malgré les travaux de modélisation sur les DMFC développés ces dernières années, un certain nombre de problèmes non résolus exigent des recherches intensives. L'un des domaines les plus importants à étudier est la modélisation numérique des écoulements à bi-phasique (à la fois dans l'anode et dans la cathode) et des études expérimentales parallèles sur la visualisation de ces phénomènes. Des modèles mécaniques améliorés et validés, sont nécessaires pour permettre une meilleure conception des piles à combustible. Certains modèles plus simples (analytiques ou semi-empiriques) peuvent être utilisés avec des conditions. La validité des modèles semi-empiriques est limitée avec les conditions de fonctionnement. Les modèles semi-empiriques donnent des prévisions rapides pour les conceptions existantes mais ne permettent pas de prédire les modèles innovants. Les modèles analytiques prédisent les pertes de tension pour les conceptions simples et peuvent être utiles pour des calculs rapides dans ces systèmes.

En outre, beaucoup d'efforts devraient être consacrés au développement d'un modèle couplé pour les processus de transport du Méthanol, de l'eau et de la chaleur simultanément dans un DMFC. De tels modèles sont extrêmement utiles pour la découverte des régimes de conception et d'exploitation uniques du système DMFC pour applications portables, où la haute densité énergétique implique l'utilisation de Méthanol hautement concentré (de préférence du Méthanol pur), maintenir un croisement faible en eau et en Méthanol et améliorer les performances.

3. Modèle mathématique pour une pile à combustible (DMFC)

Dans ce chapitre, la pile est segmentée en trois domaines distincts : l'anode, la cathode et la membrane. Pour décrire les phénomènes physiques dans l'AME, on utilise des lois phénoménologiques de transport et de cinétique électrochimique. Il existe un grand nombre de modèles quasi statiques pour décrire la réaction chimique présente dans une cellule de pile à combustible. Un modèle bidimensionnelle pour une pile à combustible DMFC mono cellule est modélisé dans les plans x-y et y-z. Le modèle comprend sept régions (de haut en bas, comme le montrent les figures 3.1 et 3.2: pour le plan x-y: le canal de gaz, la couche de diffusion de gaz (GDL) et la couche de catalyseur (CL) du côté de l'anode; la membrane; et la couche de catalyseur, la couche de diffusion de gaz et le canal de gaz du côté de la cathode; et comme le montre la figure 3.2, les composants de DMFC impliqués dans le plan y-z comprennent sept domaines, à savoir: côté anode, la plaque collectrice, la couche de diffusion de gaz (GDL) et la couche de catalyseur (CL); la membrane; la couche de catalyseur, la couche de diffusion de gaz et la plaque collectrice du côté de la cathode. Dans le plan y-z, les canaux de gaz anodiques / cathodiques peuvent être extraits des domaines de calcul car le flux croisé dans les canaux est insignifiant.

3.1 Hypothèses de modélisation

Les hypothèses spécifiques incluent dans cette étude sont:

- 1- Les processus de transport sont à l'état stable.
- 2- Le flux dans les canaux de distribution de gaz est laminaire.
- 3- L'effet de gravité est négligeable.
- 4- Bien que la génération de chaleur due à la réaction électrochimique soit prise en compte, les propriétés du fluide sont supposées être indépendantes de la température.
- 5- les couches de diffusion de gaz, de catalyseur et de la membrane sont tous considérées comme des milieux poreux isotropes et homogènes.
- 6- Du côté de la cathode, le mélange gazeux est constitué d'oxygène O₂, d'azote N₂ et ces deux gaz sont supposés être des gaz idéaux et incompressibles.
- 7- Aucun changement de phase d'eau n'est envisagé dans chaque sous-domaine, sauf que toute la vapeur d'eau située à chaque interface entre la couche de catalyseur et la membrane est entièrement transformée en eau liquide.

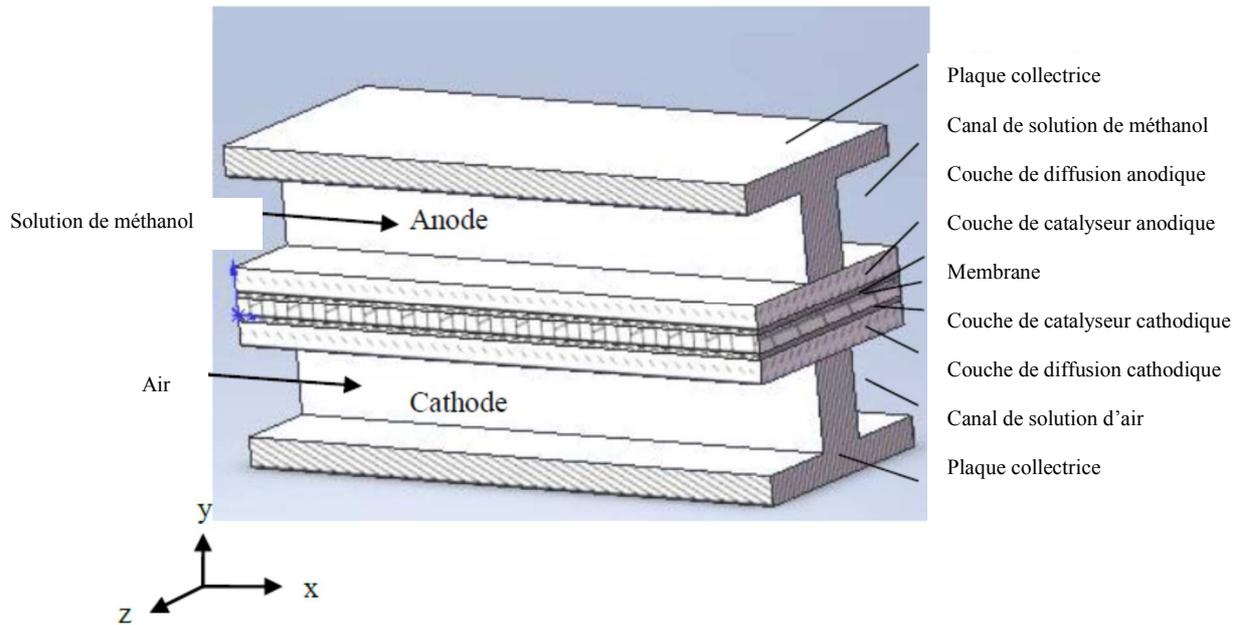


Figure 3.1– Schéma d'une Pile à combustible DMFC [77]

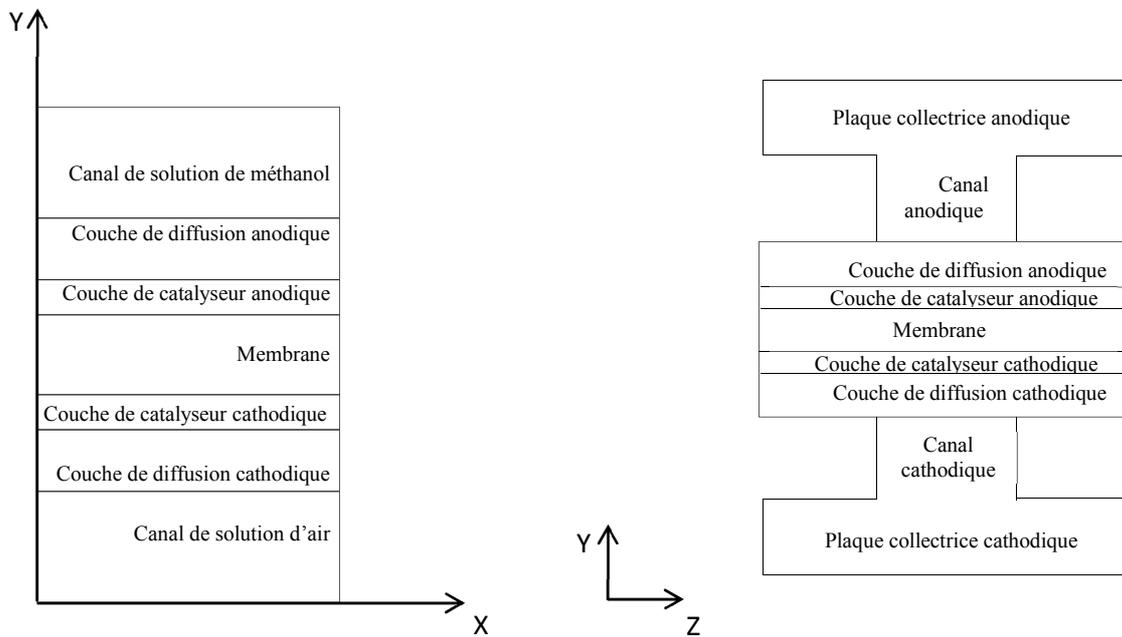


Figure 3.2 – Schéma du modèle de calcul d'une pile à combustible DMFC dans les plans x-y et y-z

3.2 Modèle mathématique

Le domaine bidimensionnel, tel qu'illustré à la Figure 3.3, représente la géométrie typique d'un ensemble membrane-électrode (MEA) constitué d'une couche de diffusion anodique (CAD), d'une couche de catalyseur anodique (CCA), d'une membrane (MEM), une couche de catalyseur cathodique (CCC) et une couche de diffusion cathodique (CDC). Le MEA est pris en sandwich entre deux plaques de champ d'écoulement parallèles. Etant donné que la largeur du canal et la largeur de la nervure dans le champ d'écoulement parallèle sont symétriques par rapport à leur point milieu. En tant que tel, le domaine de calcul est la région entourée par les lignes en pointillés.

3.2.1 Équations gouvernantes

Nous présentons maintenant les équations qui régissent le transport de masse bidimensionnel, et bi-phasique à l'état stationnaire dans les régions poreuses d'anode et de cathode de DMFC. Le modèle est développé sur la base des travaux précédents [27], dans lequel le transport de vapeur de méthanol et de vapeur d'eau n'était pas pris en compte. Pour prendre en compte le transport de ces espèces supplémentaires avec changement de phase, il convient de prendre en compte l'effet de l'évaporation et de la condensation entre les phases. Ceci contredit l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique entre les phases qui était utilisée dans les modèles précédents [22, 23 et 26]. Ainsi, dans la région poreuse anodique et cathodique, neuf variables au total sont impliquées. Ceux-ci incluent la concentration de Méthanol liquide ($C_{M,L}$), la concentration de vapeur de Méthanol ($C_{MV,g}$), saturation de eau liquide dans l'anode ($S_{L,a}$), pression de liquide dans l'anode ($P_{L,a}$), la concentration de vapeur d'eau dans l'anode ($C_{WV,g,a}$), la concentration d'oxygène gazeux dans la cathode ($C_{O_2,g}$), saturation en eau liquide dans la cathode ($S_{L,c}$), pression en phase gazeuse dans la cathode ($P_{g,c}$), et la concentration de vapeur d'eau dans la cathode ($C_{WV,g,c}$). Les équations qui décrivent la conservation de la masse de chaque espèce en différentes phases sont données ci-dessous.

➤ **Région poreuse d'anode**

Dans l'anode, le méthanol transfère à travers la couche de diffusion (CDA) vers la couche de catalyseur (CCA), où une partie du méthanol est oxydée électro-chimiquement en gaz carbonique et du courant, tandis que le reste du méthanol pénètre dans la membrane jusqu'à la cathode. le dioxyde de carbone produit sera transféré à travers la couche de diffusion vers le canal. Dans la région poreuse de l'anode, nous nous intéressons à d variables majeures, dont la concentration de méthanol liquide $C_{M,l}$ et la concentration de vapeur de méthanol $C_{MV,g}$. L'équation gouvernante correspondant à chacune de ces variables peut être donnée en étendant le modèle 2D [77 et 97].

$$C_{M,l} : \nabla \cdot \left[\left(-\frac{Kk_{rl}}{\mu_l} \nabla p_l \right) C_{M,l,a} - D_M^{eff} \nabla C_{M,l,a} \right] = \dot{R}_{M,l,a} \quad (3.1)$$

$$C_{MV,g} : \nabla \cdot \left[\left(-\frac{Kk_{rg}}{\mu_g} \nabla p_{g,a} \right) C_{MV,g,a} - D_{MV,g}^{eff} \nabla C_{MV,g,a} \right] = \dot{R}_{MV,g,a} \quad (3.2)$$

$$S_{l,a} : \nabla \cdot \left[\left(-\frac{Kk_{rg}}{\mu_g / \rho_g} \right) \underbrace{\left(\frac{dp_c}{dS} \nabla S_{l,a} + \nabla p_{l,a} \right)}_{\nabla p_{g,a}} \right] = \dot{m}_{g,a} \quad (3.3)$$

$$p_{l,a} : \nabla \cdot \left[\left(-\frac{Kk_{rl}}{\mu_l / \rho_l} \nabla p_{l,a} \right) \right] = \dot{m}_{l,a} \quad (3.4)$$

$$C_{WV,g} : \nabla \cdot \left[\left(-\frac{Kk_{rg}}{\mu_g} \nabla p_{g,a} \right) C_{WV,g,a} - D_{WV,g}^{eff} \nabla C_{WV,g,a} \right] = \dot{R}_{WV,g,a} \quad (3.5)$$

➤ **Région poreuse de cathode**

Dans la cathode, le flux d'oxygène pur dans le canal d'écoulement, transfère à travers la couche de diffusion (CDC) vers la couche de réaction (CCC), où la réaction de réduction d'oxygène (RRO) a lieu pour former de l'eau. l'eau produite, est renvoyée à travers la couche de diffusion(CDC) vers le canal (CC) et sort par le courant d'écoulement. dans la région poreuse de la cathode, deux variables majeures qui nous intéressent, dont la concentration en oxygène $C_{O_2,g}$ et la concentration en

vapeur d'eau $C_{wv,g,c}$. L'équation gouvernante correspondant à chacune de ces variables peut être donnée en étendant le modèle 2D [80 et 85].

$$C_{O_2,g} : \nabla \cdot \left[\left(-\frac{Kk_{rg}}{\mu_g} \nabla p_{g,c} \right) C_{O_2,g,c} - D_{O_2,g}^{eff} \nabla C_{O_2,g,c} \right] = \dot{R}_{O_2,g,c} \quad (3.6)$$

$$S_{l,c} : \nabla \cdot \left[\left(-\frac{Kk_{rl}}{\mu_l/\rho_l} \right) \underbrace{\left(-\frac{dp_c}{dS} \nabla S_{l,c} + \nabla p_{g,c} \right)}_{\nabla p_{l,c}} \right] = \dot{m}_{l,c} \quad (3.7)$$

$$p_{g,c} : \nabla \cdot \left[\left(-\frac{Kk_{rg}}{\mu_g/\rho_g} \right) \nabla p_{g,c} \right] = \dot{m}_{g,c} \quad (3.8)$$

$$C_{wv,g,c} : \nabla \cdot \left[\left(-\frac{Kk_{rg}}{\mu_g} \nabla p_{g,c} \right) C_{wv,g,c} - D_{wv,g}^{eff} \nabla C_{wv,g,c} \right] = \dot{R}_{wv,g,c} \quad (3.9)$$

Les taux de transfert dans les interfaces entre le liquide et la vapeur de Méthanol et d'eau dans la région poreuse de l'anode sont respectivement de [90 et 95]:

$$\tilde{R}_M = A_{lg} h_{lg} S (1-S) \frac{P_{MV}^{sat} - P_{MV}}{RT} \quad (3.10)$$

Et.

$$\tilde{R}_w = \begin{cases} k_e \frac{\varepsilon S \rho_l}{M_{H_2O}} (y_{wv} P_g - P_{wv}^{sat}) & y_{wv} P_g < P_{wv}^{sat} \\ k_c \frac{\varepsilon (1-S) y_{wv}}{RT} (y_{wv} P_g - P_{wv}^{sat}) & y_{wv} P_g > P_{wv}^{sat} \end{cases} \quad (3.11)$$

Où (P_{MV}^{sat}) et (P_{wv}^{sat}) désignent la pression de saturation de la vapeur de Méthanol et la pression de saturation de la vapeur d'eau, respectivement.

➤ Membrane

Dans la membrane, les transports du Méthanol dissous $(C_{M,N})$ et de l'eau $(C_{w,N})$ sont modélisés, car la membrane électrolytique polymère est généralement considérée comme un isolant gazeux. Le transport du Méthanol à travers les membranes dépend généralement de la

diffusion moléculaire, de la résistance électro-osmotique et de la convection. En conséquence, les équations de conservation du Méthanol dissous dans la membrane et le flux dynamique du crossover Méthanol (N_M) peuvent être respectivement écrites comme suit [100 et 115]:

$$N_{M,N}|_{MEM/CCL} = \left(-D_{M,N}^{eff} \cdot \nabla C_{M,N} + n_{d,W} x_M \frac{I_{proton}}{F} \right) \Big|_{MEM/CCL} \quad (3.12)$$

En ce qui concerne le transport de l'eau, cela dépend de la diffusion, de la traînée électro-osmotique et de la convection. Les équations générales de conservation de l'eau dissoute dans la membrane et le flux dynamique du crossover d'eau (N_W) peuvent être respectivement données par [80 et 95]:

$$N_{W,N}|_{MEM/CCL} = \left(\underbrace{-D_{W,N}^{eff} \cdot \nabla C_{W,N}}_{N_{W,Diffusion}} + \underbrace{n_{d,W} \frac{I_{proton}}{F}}_{N_{W,EOD}} - \underbrace{\frac{\rho_W}{M_W} \frac{K}{\mu_W} \frac{\Delta P_{l,CA}}{\delta_{mem}}}_{N_{W,Back-flow}} \right) \Big|_{MEM/CCL} \quad (3.13)$$

➤ **Conditions aux limites**

Comme illustré sur la figure1, le domaine de modèle est entouré de six limites. Les conditions à chaque limite sont décrites ci-dessous [91 et 99].

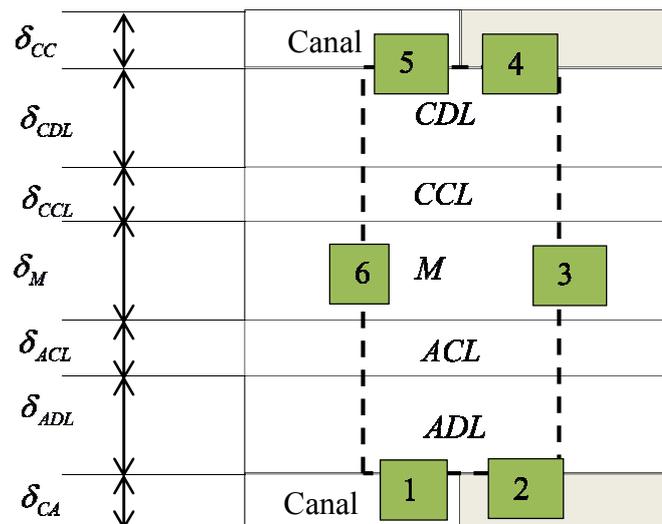


Figure 3.3– Schéma du domaine de la simulation bidimensionnelle. Les chiffres romains désignent les limites des géométries de modélisation.

Frontière 1 : est l'entrée de l'alimentation en réactif à l'anode, à laquelle les variables sont toutes spécifiées comme conditions d'entrée [100 et 101]:

$$C_{M,1} = C_M^{in}, C_{M,W} = C_{M,V}^{in}, P_l = P_l^{in}, P_g = P_g^{in} \quad (3.14)$$

Frontière 2 : est l'interface entre la couche de diffusion d'anode et le collecteur de nervures d'anode, qui est une paroi imperméable. En conséquence, tous les flux de masse et d'espèce dans la direction x sont nuls à cette limite [110 et 111]:

$$\frac{\partial C_M}{\partial x} = 0, \frac{\partial C_{M,V}}{\partial x} = 0, \frac{\partial P_l}{\partial x} = 0, \frac{\partial P_g}{\partial x} = 0 \quad (3.15)$$

Limites 3 et 6 : sont symétriques par rapport au point milieu de la largeur de la nervure et au point milieu de la largeur du canal, respectivement. Par conséquent, les gradients de toutes les variables dans la direction y sont mis à zéro [112 et 115]:

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = 0, \phi: C_{M,1}, C_{M,V}, C_{O_2}, P_l, P_g \quad (3.16)$$

Limite 4 : représente l'interface entre la couche de diffusion cathodique et le collecteur de nervures cathodiques, où tous les flux de transport masse / espèce dans la direction x sont nuls [113 et 114]:

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} = 0, \frac{\partial P_l}{\partial x} = 0, \frac{\partial P_g}{\partial x} = 0 \quad (3.17)$$

Limite 5 : représente l'entrée d'alimentation en oxygène et la sortie d'évacuation de l'eau à la cathode, pour laquelle les conditions limites suivantes sont spécifiées [115 et 116]:

$$C_{O_2} = C_{O_2}^{in}, C_{W,V} = C_{W,V}^{in}, P_l = P_l^{in}, P_g = P_g^{in} \quad (3.18)$$

➤ Cinétique électrochimique

Sur l'anode DMFC, l'expression de type Tafel est utilisée pour modéliser la cinétique de la réaction d'oxydation du Méthanol (MOR) [117 et 118]:

$$j_a = A_{v,a} j_{0,M}^{ref} \left(\frac{C_M}{C_M^{ref}} \right)^\gamma \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_a \right) \quad (3.19)$$

Où l'ordre de réaction γ est lié à la concentration en Méthanol et supposé être d'ordre zéro lorsque la concentration en Méthanol est supérieure à une valeur de référence. Sinon, la réaction de premier ordre est spécifiée [89 et 95].

En ce qui concerne la réaction d'électro-réduction de l'oxygène sur la cathode, une cinétique modifiée de type Tafel du premier ordre, basée sur un modèle d'agglomérat recouvert d'un film liquide [27], est utilisée [88 et 87].

$$j_c = A_{v,c} j_{0,O_2}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}/k_{H,O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right) \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c \right) \xi_1 \xi_2 \quad (3.20)$$

Où (C_{O_2}) représente la concentration en Oxygène dans les pores.

Trois facteurs (k_{H,O_2}) , ξ_1 , et ξ_2 désignent le facteur Henry permettant de capturer l'effet du processus de dissolution, le facteur lié à la résistance au transfert dans un film liquide et le facteur relatif à la résistance au transport dans l'agglomérat, respectivement.

➤ Courants et tension de cellule

Les protons et les électrons produits par le MOR à l'anode sont transférés vers la cathode à travers la membrane et le circuit externe, respectivement. La densité de courant des cellules peut être calculée par [90 et 95]:

$$I_{cell} = \frac{\iint_{ACL} j_a dx dy}{(w_c + w_r)/2} \quad (3.21)$$

Pour tenir compte du croisement au Méthanol, on utilise une densité de courant «parasite», (I_p) , pour exprimer le taux de croisement au méthanol [99 et 115]:

$$I_p = \frac{6F \int_0^{(w_c+w_r)/2} N_M dx}{(w_c + w_r)/2} \quad (3.22)$$

Où le flux molaire du crossover de Méthanol, (N_M), est donné par Eq. (3.12).

A la cathode, il est supposé que le courant de la cellule et le courant «parasite» sont entièrement consommés par la réaction de réduction de l'Oxygène (ORR), c'est-à-dire [82 et 86]:

$$I_{cell} + I_p = \frac{\iint_{CCL} j_c dx dy}{(w_c + w_r)/2} \quad (3.23)$$

Pour un surpotentiel d'anode donné, (η_a), la densité de courant de la cellule, (I_{Celle}) et la densité de courant «parasite» peuvent être déterminées à partir d'équations. (3.21) et (3.22), respectivement.

Ensuite, le surpotentiel mélangé cathodique, (η_c), avec l'effet du croisement de Méthanol, peut être obtenu à l'aide d'équations. (3.20) et (3.23). Enfin, la tension de la cellule peut être déterminée à partir de [116 et 120]:

$$V_{cell} = V_0 - \eta_a - \eta_c - I_{cell} \left(R_{contact} + \frac{\delta_{mem}}{k} \right) \quad (3.24)$$

Où (V_0), ($R_{contact}$) et (k) désignent la tension d'équilibre thermodynamique d'une DMFC, la résistance de contact et la conductivité protonique de la membrane, respectivement.

A partir des équations précédentes il est intéressant de tracer les densités de puissance électrique utile en fonction de la densité de courant. Cette densité de puissance est donnée par (W / cm^2) [122 et 130].

$$P_{ele} = V_{cell} \cdot I_{cell} \quad (3.25)$$

Conclusion

Au cours de ce troisième chapitre nous avons présenté un modèle mathématique régissant l'écoulement de la solution de Méthanol dans les différentes composantes (anode, membrane, cathode) de la pile à combustible type (DMFC). Dans un premier temps, nous avons présenté l'équation de transport de masse dans les cotes anodique, cathodique et la membrane, puis en a présenté la Cinétique électrochimique après nous finissons par la Tension de la cellule.

4. Développements de modèle par Comsol Multiphysics

Dans le cadre de cette thèse, tous les modèles développés sont simulés à l'aide d'un programme de logiciel sous licence, Comsol Multiphysics 5.4a et de son application Fuel Cells& Batteries. Le programme est implémenté pour résoudre les équations de transport de masse et de continuité et de transfert de chaleur et... en utilisant la méthode des éléments finis. Le modèle comprend le transport des gaz réactifs pour les côtés de l'anode et de la cathode, la diffusion dans les couches de catalyseur, le transport de l'eau et le transport des électrons dans la phase solide. Cette section résume l'algorithme de Comsol Multiphysics pour la construction d'un modèle mathématique et de modèles isothermes 3D développés dans le cadre de cette thèse. Les détails de toutes les équations, hypothèses et conditions aux limites qui gouvernent sont expliqués au chapitre 3 précédent.

4.1 Algorithme de la Comsol multiphysique

Afin de développer un modèle mathématique par Comsol Multiphysics, plusieurs outils doivent être utilisés pour un algorithme ordonné. La première étape de l'algorithme commence par la sélection de *“Model Wizard”*, comme illustré à la Figure 4.1. Cette étape est suivie de la sélection de *“Space Dimension”*. Le Comsol Multiphysics permet de construire un modèle zero-dimensional (0-D), one dimensional (1-D), axisymmetric(1-D), two-dimensional (2-D), axisymmetric(2-D) ou three-dimensional (3-D). La Figure 4.2 montre la sélection de *“Space Dimension”* dans Comsol Multiphysics.



Figure 4.1– Sélection de *“Model Wizard”* dans Comsol Multiphysics



Figure 4.2 – Sélection de la “Space Dimension”

Une fois que la dimension du modèle est sélectionnée, il convient de choisir la physique qui sera utilisée pour la simulation. Cette étape de l'algorithme est très critique car chaque phénomène physique comprend ces équations à résoudre et à valider par les modèles expérimentaux. Les principaux domaines de physique sont AC / DC, l'acoustique, le transport des espèces chimiques, l'électrochimie, les flux de fluide, le transfert de chaleur, l'optique, le plasma, les radiofréquences, les semi-conducteurs, la mécanique des structures et les mathématiques. La principale physique comprend la sous-physique, qui aide à préciser le choix de la physique la plus appropriée. La Figure 4.3 présente la liste des principales propriétés physiques dans Multiphysics Comsol.

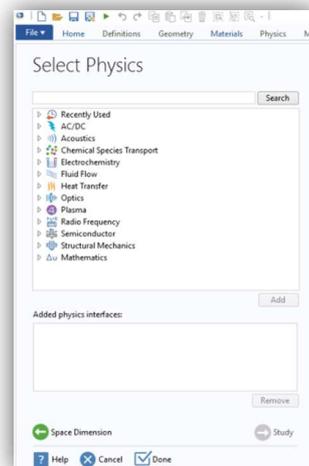


Figure 4.3 – Principale physique dans la multiphysique Comsol.

Pour la modélisation BT-DMFC, deux des principales propriétés physiques sont utilisées: l'électrochimie et le transport des espèces chimiques. La Figure 3.4 montre la sous-physique de la physique de l'électrochimie. Dans la sous-physique de l'électrochimie, la physique de “Secondary Current Distribution” qui inclut les équations de Butler-Volmer et Tafel afin d'obtenir la distribution actuelle de la cellule, est ajoutée à la modélisation BT-DMFC. De plus, cette physique utilise la loi d'Ohm pour décrire la conduction des courants.

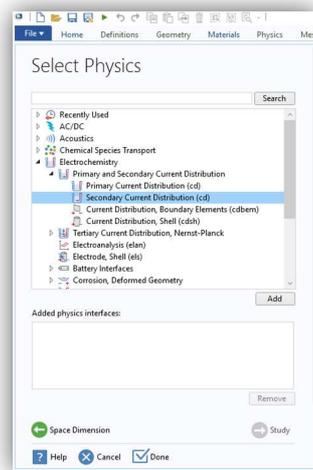


Figure 4.4 – Sous-physique de la physique électrochimique

La physique des transports des espèces chimiques comporte de nombreuses sous-physiques, notamment le flux réactif dans les milieux poreux. Cette physique est utilisée pour la description du mouvement d'un fluide à travers un milieu poreux. "Transport of Concentrated Species" la physique, qui est ajoutée pour la modélisation BT-DMFC, est placée dans les sous-sections de Flux réactif dans un milieu poreux. La physique employant l'équation de Brinkman est utilisée pour la solution de la quantité de mouvement dans les milieux poreux. Dans les régions à écoulement libre, l'équation de Navier-Stokes est remplacée pour la résolution de la quantité de mouvement. La Figure 3.5 montre la sous-physique du transport des espèces chimiques et du flux réactif dans les milieux poreux dans Comsol Multiphysics.

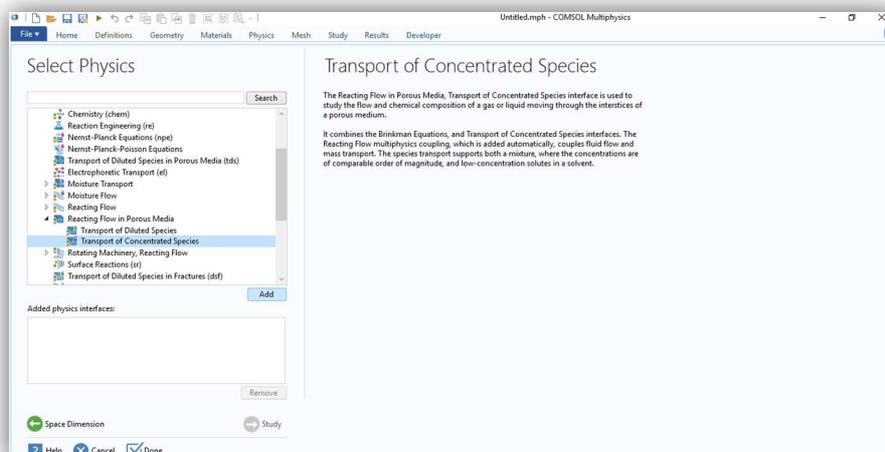


Figure 4.5 – Sous-physique de l'écoulement réactionnel dans la physique des milieux poreux

La physique “*Transport of Concentrated Species*”est ajoutée deux fois pour les compartiments anodique et cathodique, car le compartiment anodique contient de Méthanol comme fluide et le compartiment cathodique contient de l'eau et de l'Oxygène. La Figure 4.6 indique la physique ajoutée pour la modélisation BT-DMFC dans Comsol Multiphysics.

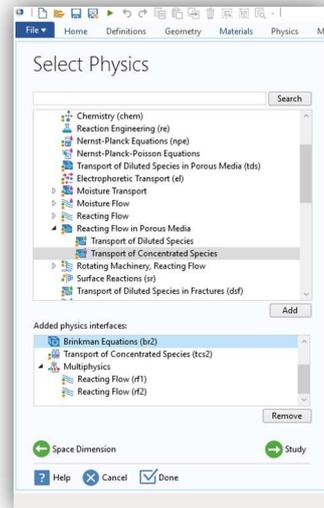


Figure 4.6 – Physique ajoutée pour la modélisation DMFC.

Une fois la dimension et les sélections de physique effectuées, la dépendance temporelle de l'étude doit être choisie comme prochaine étape de l'algorithme. L'étude peut être choisie comme étant stationnaire, ou instationnaire dépendante du temps. La Figure 4.7 présente les différents types de sélections d'études disponibles dans Comsol Multiphysics. Dans le cadre de la modélisation BT-DMFC, l'étude est choisie comme étant «stationnaire».

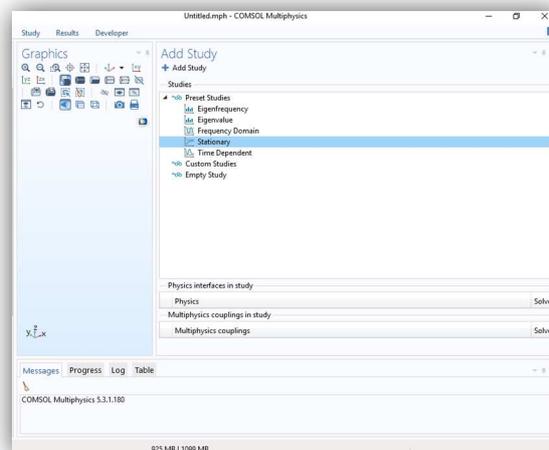


Figure 4.7– Sélection des études dans Comsol MultsPhysics

Dans Comsol Multiphysics, l'outil « *Model Builder* » est utilisé pour développer un modèle complet. L'outil « *Definitions* » est utilisé pour l'identification des paramètres, des variables et des fonctions. Dans cette section, les paramètres requis peuvent être intégrés au programme et différentes variables peuvent être définies pour le programme. De plus, les équations qui ne sont pas incluses dans le programme Comsol Multiphysics peuvent être exprimées dans cette section. La Figure 4.8 illustre l'outil « *Définitions* » et ses sous-sections.

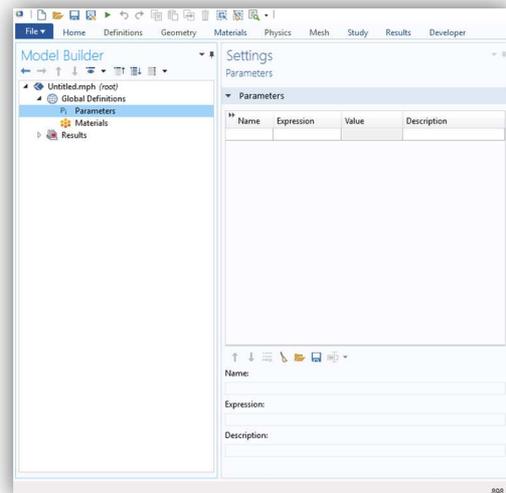


Figure 4.8 – Outil « *Définitions* » et ses sous-sections

Pour la modélisation BT-DMFC, 33 paramètres différents sont introduits dans le programme, notamment les dimensions des cellules, les propriétés des composants et des matériaux. Il n'y a pas de variable ni de fonction à introduire dans le cadre de cette étude. La Figure 3.9 montre l'interface de la section « *Paramètres* » dans Multiphysics Comsol.

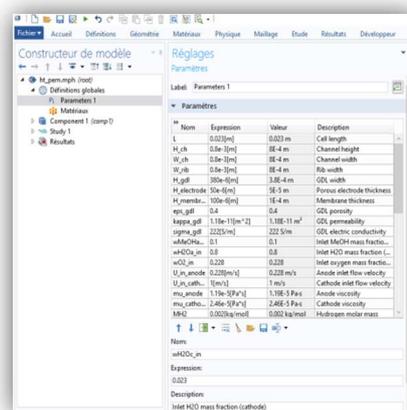


Figure 4.9 – Section « *Paramètres* » dans Multiphysics Comsol.

La prochaine étape de l'algorithme est la sélection des matériaux qui seront utilisés dans le modèle construit. De nombreuses substances chimiques, telles que les produits chimiques organiques et inorganiques, sont intégrées au programme. Cependant, Comsol Multiphysics permet aux utilisateurs de définir tout matériel non disponible dans le programme. La définition du matériau peut être réalisée en intégrant ses propriétés chimiques et physiques en tant que paramètres. Pour la modélisation BT-DMFC, les matériaux requis sont méthanol, l'Oxygène et l'eau. Bien que ces matériaux soient disponibles dans la liste des matériaux du programme, les propriétés des matériaux sont introduites en tant que paramètres tels que leurs viscosités et leurs masses moléculaires. La Figure 4.10 présente la section «*Matériaux*» du programme.

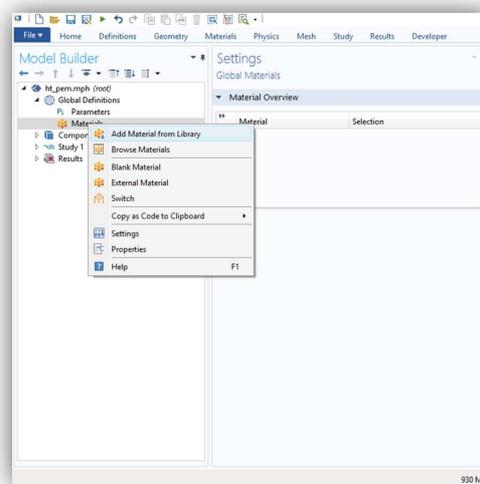


Figure 4.10 – Section «*Matériaux*» dans MultiphysicsComsol.

La section “*Component*” est la partie la plus critique de l’algorithme pour développer un modèle dans Comsol Multiphysics car elle comprend la construction de géométrie, la définition du domaine de modèle, la physique appliquée en ce qui concerne les hypothèses et les conditions aux limites. La première sous-section de la section “*Component*” est “*Définitions*”. Cet outil permet de définir chaque domaine, limite, arête ou point de la géométrie du modèle. Cependant, afin de procéder à cette identification, la géométrie du domaine devrait être développée au premier lieu. L’interface de l’outil “*Définitions*” de la section “*Component*” est illustrée à la Figure 4.11.

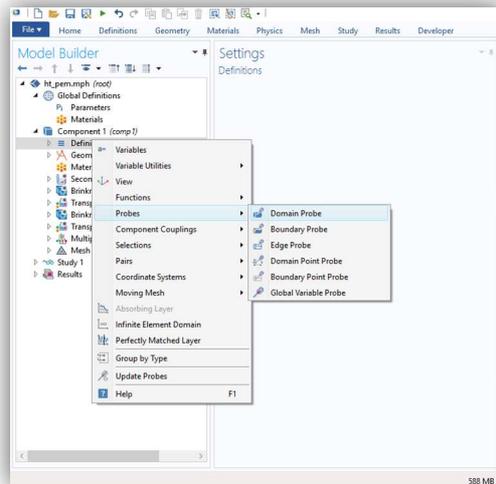


Figure 4.11– Outil «Définitions» dans la section “Component” de Comsol Multiphysics.

L'outil “Geometry” est la colonne vertébrale pour la construction du modèle dans le Comsol Multiphysics. Les composants d'un modèle peuvent être construits sous forme de bloc, cône, cylindre, sphère, etc. L'outil «Work Plane» nous permettent de construire des géométries plus compliquées en 2D. Ensuite, ils peuvent être extrudées par rapport à la hauteur du modèle pour les rendre en 3-D. La section «Géométrie» et ses sous-sections sont présentées à la Figure 4.12.

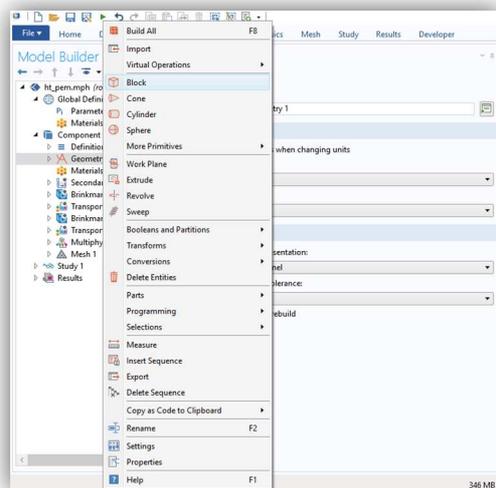


Figure 4.12 – Section “Geometry” dans Comsol Multiphysics.

Pour la modélisation BT-DMFC, les composants du MEA sont créés à l'aide des blocs. Ces blocs sont construits en tenant compte des paramètres intégrés aux programmes, y

compris les dimensions. Pour la modélisation DMFC, sept de domaine différents sont définies dans cette section: le compartiment anodique comprenant le canal anodique, l'anode GDL et catalyseur anodique CLA, ainsi que le compartiment cathodique comprenant le canal cathodique, la cathode GDL et catalyseur cathodique CLC. La Figure 4.13 indique les sondes identifiées pour la modélisation BT-DMFC.

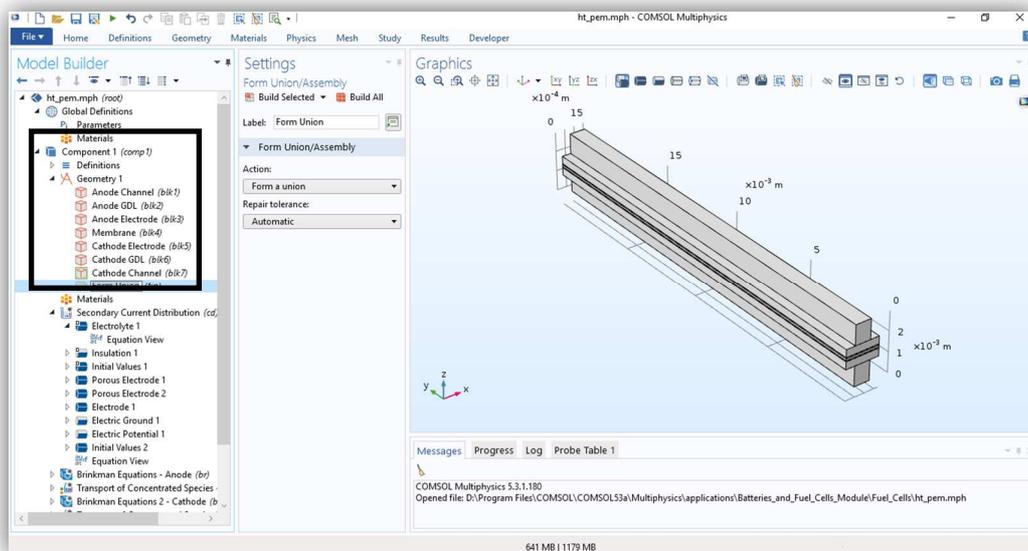


Figure 4.13 – domaine du modèle DMFC.

L’algorithme développant notre modèle doit être suivi par la définition des détails de la physique ajoutée et appropriés à ce modèle. Pour la modélisation BT-DMFC, la physique de “*Secondary Current Distribution*” est le point de départ qui commence par «électrolyte». Les équations sont données par le programme lui-même. La Figure 4.14 représente la section «Electrolyte» et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.

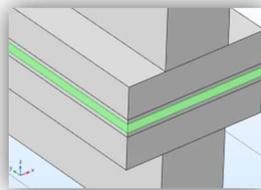
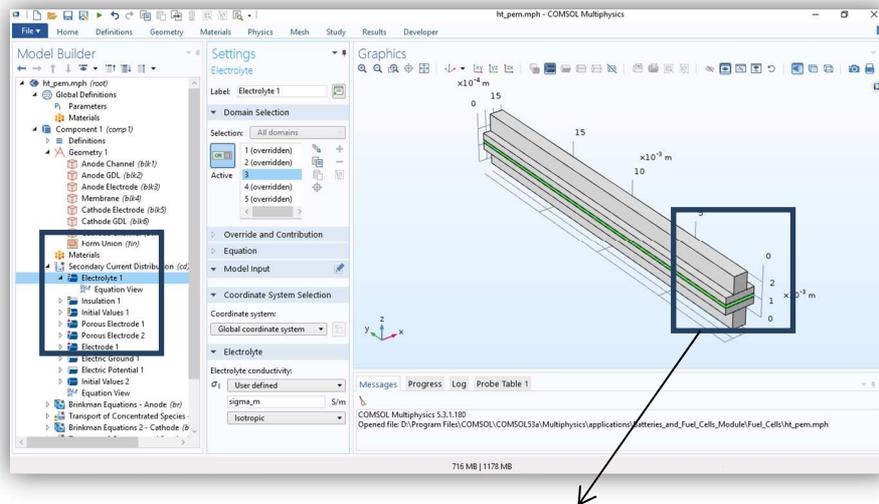


Figure 4.14 – Section «Electrolyte» et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.

« *Insulation* » est une autre sous-section de la physique de la « *Secondary Current Distribution* » avec laquelle en va déterminées les limites du notre modèle. Pour ce modèle, toutes les limites de l'AEM choisies comme isolées de l'environnement. La Figure 4.15 indique la section « *Insulation* » et son réglage dans Comsol Multiphysics.

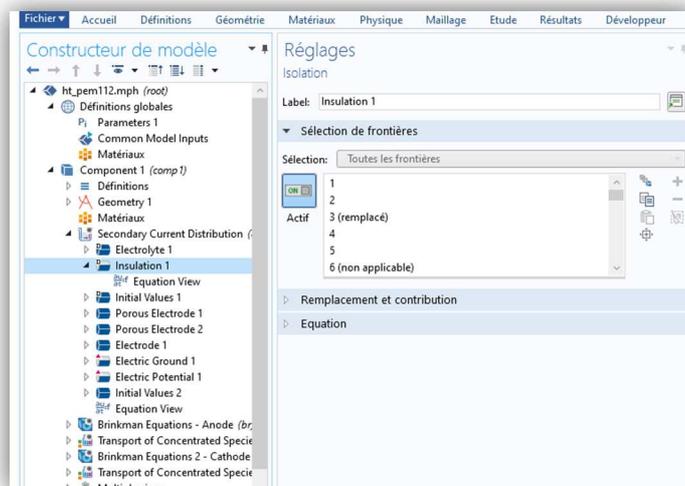


Figure 4.15 – Section « *Insulation* » et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.

Les sous-sections suivantes de la physique « *Secondary Current Distribution* » sont dans la même logique que les sous-sections précédentes. Pour la section suivante de la physique, le domaine ou la limite applicable doit être choisi afin de définir quelles parties du domaine sont résolues par les équations intégrées. Les figures suivantes, Figure 4.16 - 4.24, montrent les sous-sections et leur réglage dans la section physique « *Secondary Current Distribution* ».

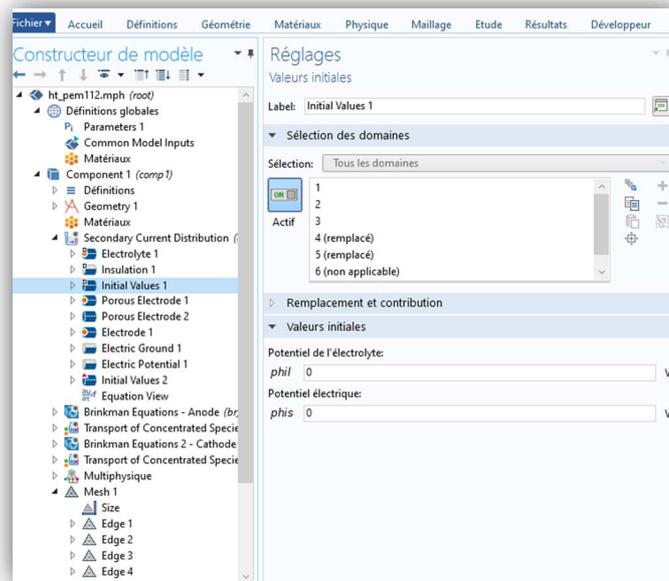


Figure 4.16 – « *Initial Values* » et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.

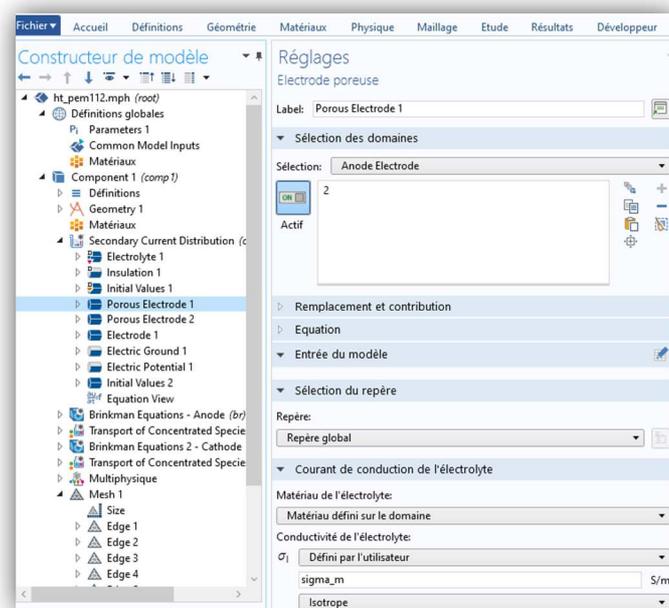


Figure 4.17 – « *Porous Electrode 1* » et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.

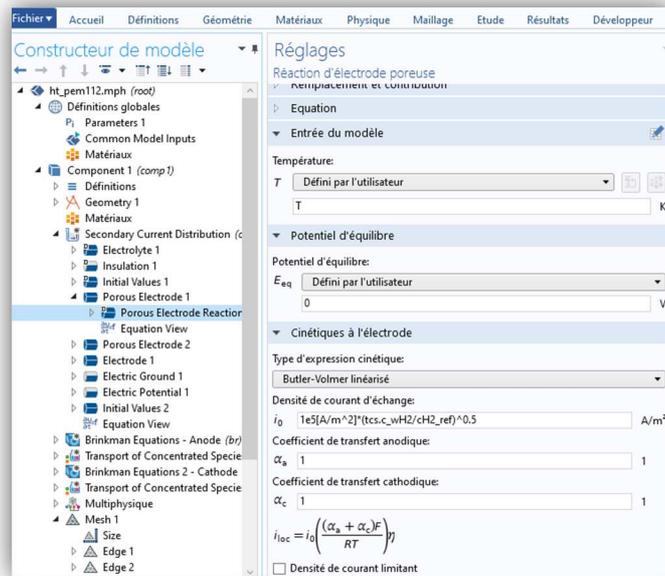


Figure 4.18 – «*Porous Electrode Reaction 1*» et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.

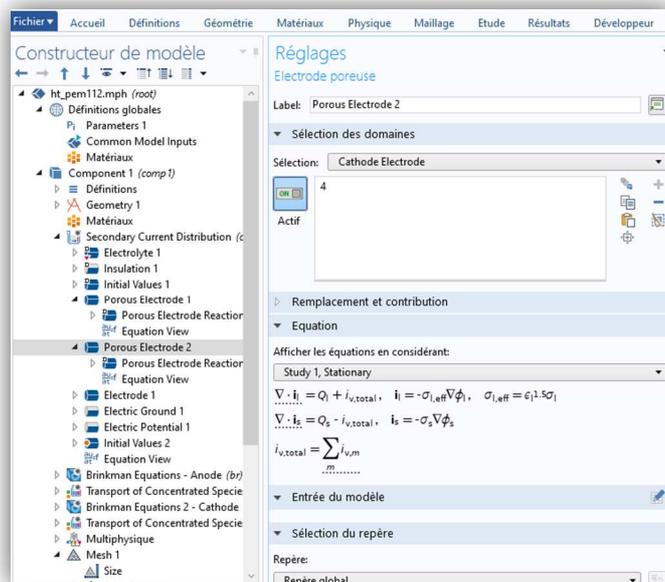


Figure 4.19 – «*Porous Electrode 2*» et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.

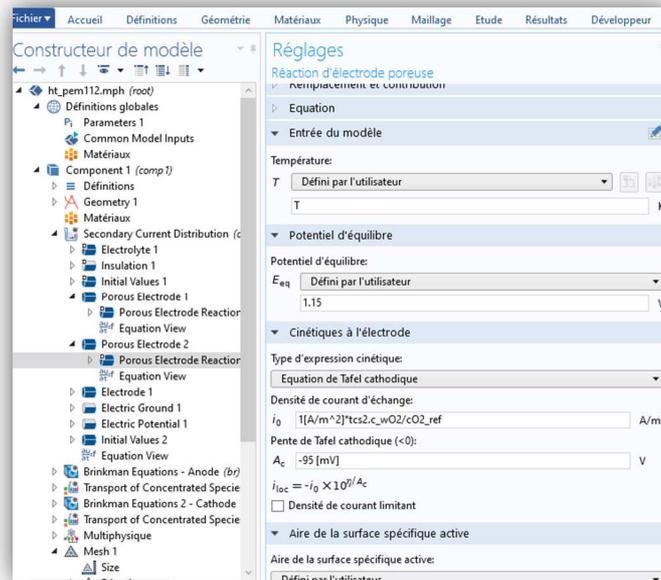


Figure 4.20 – «*Porous Electrode Reaction 2*» et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.

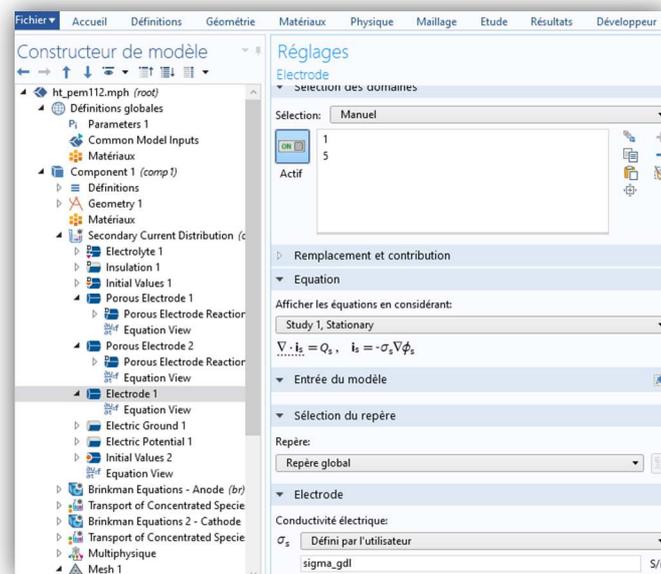


Figure 4.21 – «*Electrode 1*» et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.

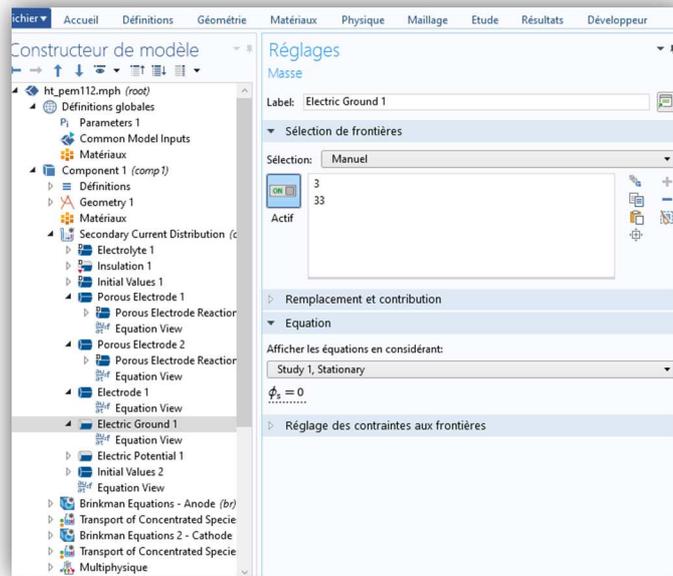


Figure 4.22 – «*Electric Ground 1*» et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.

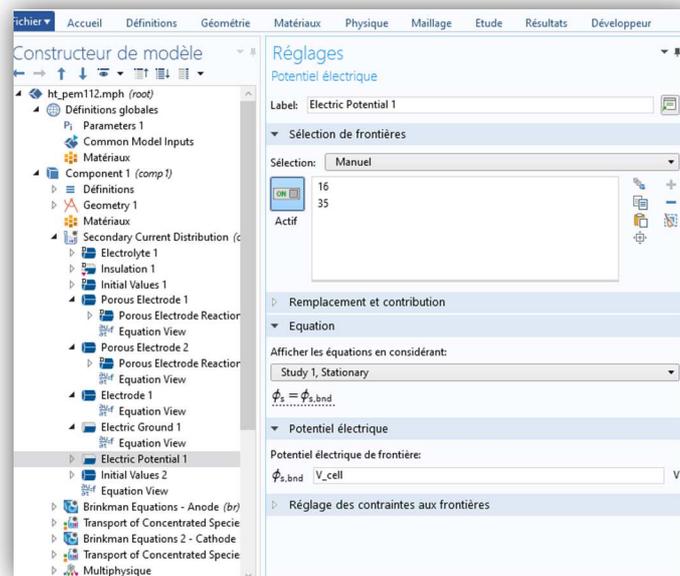


Figure 4.23 – «*Electric Potential 1*» et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.

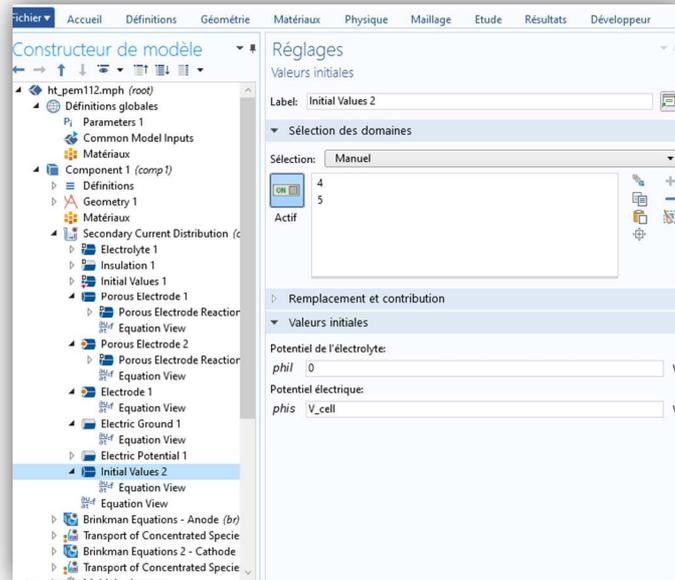


Figure 4.24 – «Initial Values 2» et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.

L'étape suivante de l'algorithme est suivie par la physique du « *Transport of Concentrated Species - Anode* » qui devait être définie de manière appropriée selon les spécifications du modèle développé. Cette physique est tout d'abord appliquée au compartiment anodique. La Figure 4.25 montre l'interface de cette section physique et les paramètres qui incluent la sélection du domaine et les équations.

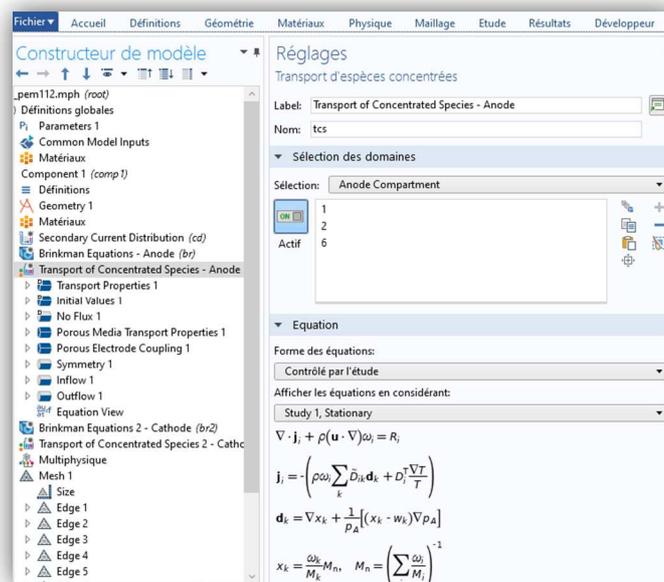


Figure 4.25 – Physique « Transport of Concentrated Species – Anode » et ses sous-sections.

« *Transport Propertie* » est la première sous-section de cette physique. Dans la section des paramètres, les entrées du modèle et les propriétés des fluides doivent être intégrées au programme en entrant des entrées mathématiques ou des noms de paramètres. La figure 4.26 illustre la section « *Transport Propertie* » et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.

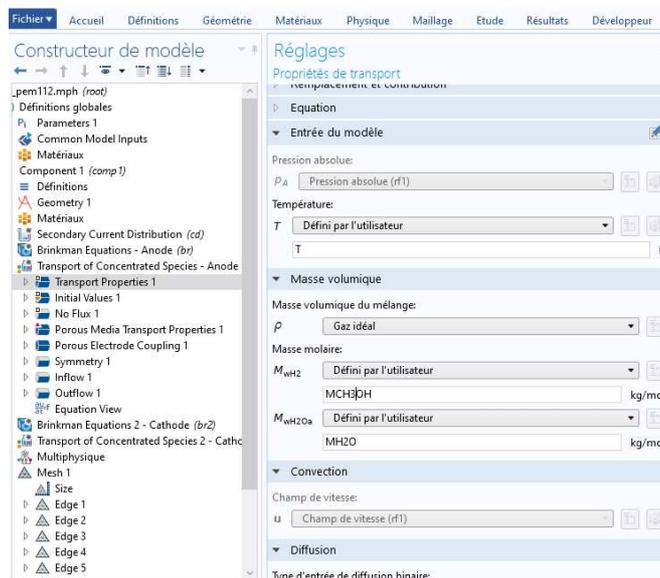


Figure 4.26 – Section «*Transport of Concentrated Species – Anode*» et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.

Les Figures suivantes, Figure 4.27 - 4.31, montrent les sous-sections restantes de la physique « *Transport of Concentrated Species – Anode* ». La sélection des limites ou des domaines est la première étape à déterminer pour ces sous-étapes.

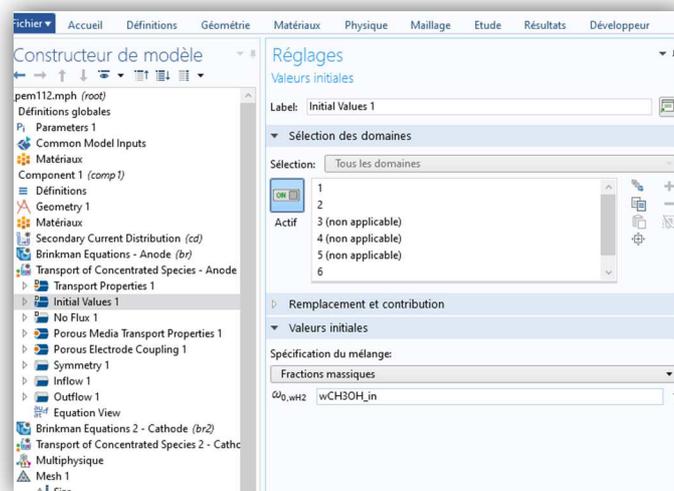


Figure 4.27 – Section « *Initial values 1* » et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.

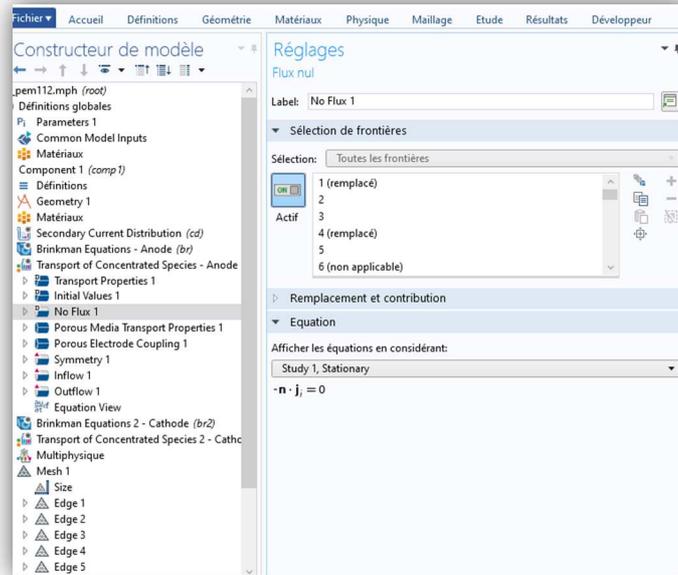


Figure 4.28 – Section « *No flux* » et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.

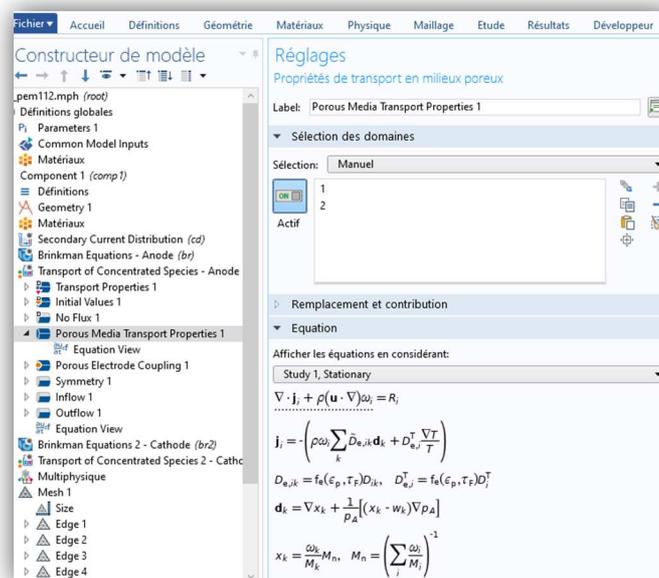


Figure 4.29 – Section « *Porous Media Transport Propriete 1* » et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.

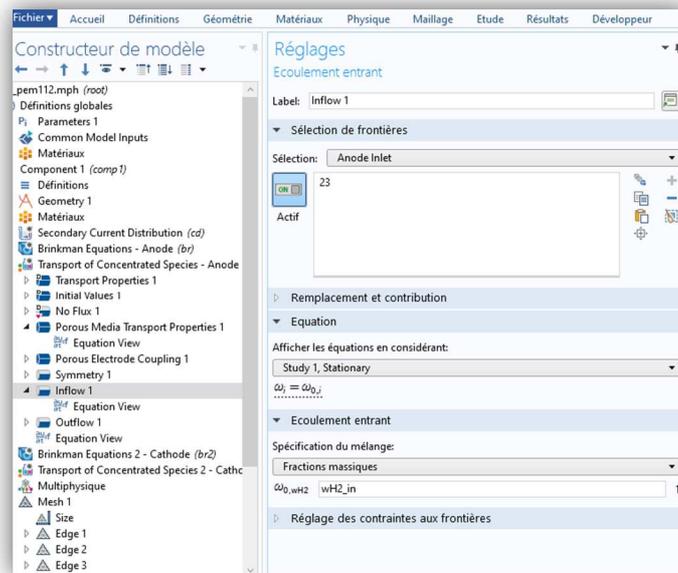


Figure 4.30 – Section « *Inflow 1* » et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.

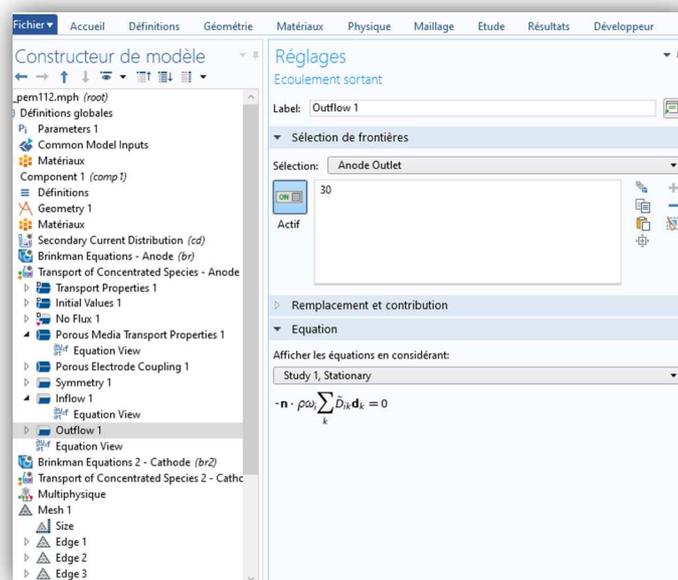


Figure 4.31 – Section « *outflow 1* » et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.

Pour le cote cathode en va suivre les même étapes sauf de remplacer les réactifs par l'oxygène O_2 et l'azote N_2 .

Dans l'outil « *Mesh* », le domaine construit est divisé en petits éléments selon la taille du maillage. La séquence du type de maillage peut être sélectionnée comme « *User controlled* » ou « *Physics controlled* », comme le montre la Figure 4.36.

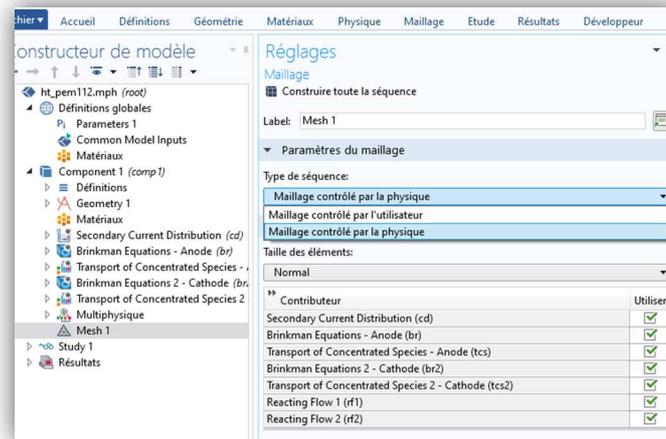


Figure 4.32 – Types de séquence de l'outil « Mesh » dans Comsol Multiphysics.

Pour les géométries complexes, le type de maillage « *User controlled* » peut être très difficile à appliquer pour chaque contour et chaque arête. Par conséquent, le type de maillage « *Physics controlled* », est sélectionné pour être exécuté pour la modélisation HT-PEMFC. Le maillage extrêmement fin divise le domaine en très petits éléments, tandis que les mailles extrêmement grossières divisent les éléments plus gros. Cependant, il convient de noter que le maillage a un impact sur la précision des résultats. Pour notre modèle BT-DMFC, l'épaisseur des composants de la cellule diffère. Alors que les canaux d'écoulement et les GDL sont plus épais, respectivement 8 E-4 et 3.8 E-4 mètres; les couches de catalyseur et la membrane sont plus minces à $2,5 \text{ E-5}$ et 1.83 E-6 mètres, respectivement. Par conséquent, même s'il serait compliqué de créer un type de maillage « *User controlled* », il est suggéré d'être préféré afin d'optimiser les mailles.

La Figure 4.33 montre le domaine maillé du modèle 3-D de BT-DMFC développé par Comsol Multiphysics. Le maillage est choisi comme «Coarse».

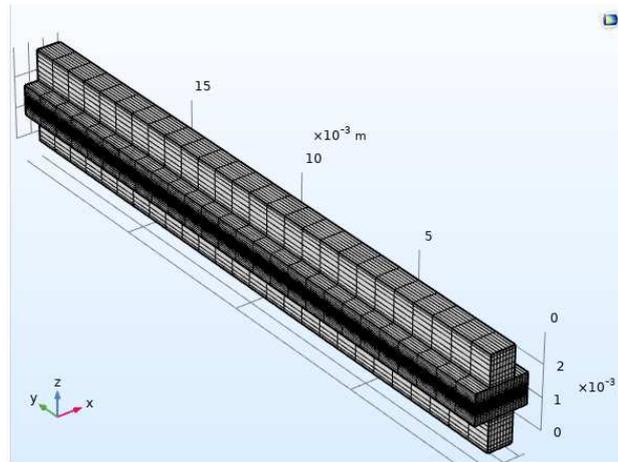


Figure 4.33 – Domaine maillé du modèle BT-DMFC.

Une fois le domaine maillé obtenu, le modèle est entièrement développé par Comsol Multiphysics. L'étape suivante de l'algorithme consiste à ajouter l'outil « Study » afin de démarrer la simulation et obtenir les résultats requis pour le modèle. Dans cette étude, le système est stationnaire, indépendant du temps car le fonctionnement est supposé en régime permanent.

Le programme a duré plusieurs heures en fonction de la complexité du modèle développé et de la physique ajoutée. Une fois la simulation du modèle terminée, les résultats peuvent être obtenus facilement en utilisant l'outil « Results ». Les résultats peuvent être tirés en 1-D, 2-D ou 3-D. Pour la modélisation BT-DMFC, le résultat de la densité de courant de la membrane est acquis en 2-D, tandis que les profils de concentration des matériaux sont obtenus en 3-D.

4.2 Géométrie et paramètres du modèle

Le choix des bons paramètres de modélisation est très important et il est difficile d'établir un modèle de calcul d'une pile à combustible entièrement PEM pour la simulation numérique. Des résultats expérimentaux très limités sont disponibles dans la littérature avec des spécifications détaillées de la géométrie cellulaire et des conditions expérimentales. La plupart des paramètres physiques présents ici et pour les conditions de fonctionnement sont tirés des travaux de modélisation de Drillet et al. [29] d'autres références originales disponibles sont citées lorsqu'elles sont utilisées.

La géométrie et les dimensions physiques de base du domaine de calcul et les conditions de fonctionnement sont présentées dans le tableau 4.1. Toutes les valeurs du tableau 3.1 se réfèrent aux côtés anode et cathode.

Les propriétés de la membrane sont nécessaires pour modéliser les divers phénomènes de transport à travers la membrane. Un bon choix des propriétés de la membrane améliorera directement la précision du travail de modélisation; Le tableau 4.2 répertorie les propriétés des électrodes et de la membrane pour notre cas. Et, le tableau 4.3 regroupe les paramètres électrochimiques choisis pour cette étude de modélisation. Le tableau 4.4 regroupe les paramètres Diffusivités binaires à 1atm et à la température de la pile.

Tableau 4.1 - Géométries et paramètres de fonctionnement.

Paramètre	Symbole	Valeur
Longueur de cellule	L	0.023[m]
Hauteur du canal	H_{ch}	0.8×10^{-3} [m]
Largeur de canal	W_{ch}	0.8×10^{-3} [m]
Largeur de nervure	W_{rib}	0.8×10^{-3} [m]
Largeur de la CDG	H_{cgd}	380×10^{-6} [m]
Épaisseur d'électrode poreuse	$H_{electrode}$	50×10^{-6} [m]
Épaisseur de membrane	$H_{membrane}$	100×10^{-6} [m]
Température de la pile	T	80 + 273.15[K]

Tableau 4.2- Propriétés des électrodes et de la membrane.

Paramètre	Symbole	Valeur	référence
Porosité CDG	ε_{gdl}	0.4	[29]
Porosité Membrane	ε_M	0.413	[29]
Perméabilité CDG	$k_{p,CDG}$	$1.18 \times 10^{-11} [m^2]$	[29]
Perméabilité à la membrane saturée N112 [A.Z. Weber, JES 152 (2005) A681]	$k_{p,M}$	$1.8 \times 10^{-7} [m^2]$	[29]
Perméabilité (électrode poreuse)	$k_{p,CL} = k_{p,GDL} / 5$	$1.8 \times 10^{-7} / 5 [m^2]$	[29]

Tableau 4.3 - Propriétés électrochimiques.

Paramètre	Symbole	Valeur	référence
densité de courant d'oxydation de méthanol à l'anode.	$i_{0_MOR_a}$	$94.5 [A/m^2]$	[29]
densité de courant d'oxydation de méthanol à la cathode.	$i_{0_MOR_c}$	$0 [A/m^2]$	[29]
Concentration de référence en oxygène	$C_{O_2_ref}$	$40.88 [mol/m^3]$	[29]
Concentration de référence en Méthanol	C_{MeOH_ref}	$100 [mol/m^3]$	[29]

Tableau 4.4 - Diffusivités binaires à 1atm et à la température de la pile.

Paramètre	Symbole	Valeur	référence
MeOH-H ₂ O Coefficient de diffusion binaire	$D_{_MeOH_H_2O}$	$9.15 \times 10^{-5} \times [T/307.1]^{1.75}$ [m ² /s]	[30]
N ₂ -H ₂ O Coefficient de diffusion binaire	$D_{_N_2_H_2O}$	$2.56 \times 10^{-5} \times [T/307.1]^{1.75}$ [m ² /s]	[30]
O ₂ -N ₂ Coefficient de diffusion binaire	$D_{_O_2_N_2}$	$2.2 \times 10^{-5} \times [T/293.2]^{1.75}$ [m ² /s]	[30]
O ₂ -H ₂ O Coefficient de diffusion binaire	$D_{_O_2_H_2O}$	$2.82 \times 10^{-5} \times [T/308.1]^{1.75}$ [m ² /s]	[30]
CO ₂ -MeOH Coefficient de diffusion binaire	$D_{_CO_2_MeOH}$	$4.75 \times 10^{-9} \times [T/293]^{3.6}$ [m ² /s]	[30]
CO ₂ -H ₂ O Coefficient de diffusion binaire	$D_{_CO_2_H_2O}$	$1.97 \times 10^{-9} \times [T/298]^{6.5}$ [m ² /s]	[30]

Conclusion

Au cours de ce quatrième chapitre nous avons présenté les étapes suivies pour développés un modèle de simulation à l'aide d'un programme de logiciel sous licence, Comsol Multiphysics 5.4a et son application au Batteries Fuel Cells. Et en termine par les paramètres des propriétés des différentes composantes de la BT-DMFC incluse dans notre programme de Comsol Multiphysics 5.4a.

5.1 Validation du modèle

Pour valider le modèle établi dans cette étude, des comparaisons doivent être effectuées entre les résultats de la simulation correspondant aux conditions de base (Tableau 2.2) et les données expérimentales obtenues par [55]; pour la courbe de polarisation, c'est-à-dire la courbe de tension de cellule en fonction de la densité de courant. Les courbes de polarisation sont étroitement liées aux diffusions de chaque espèce dans une pile à combustible DMFC et peuvent également être mesurées directement et avec précision expérimentalement.

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

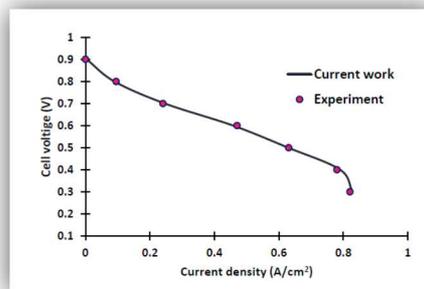


Figure 5.1.a. – Données expérimentales moyennes (Jung et al., 20005) [63]

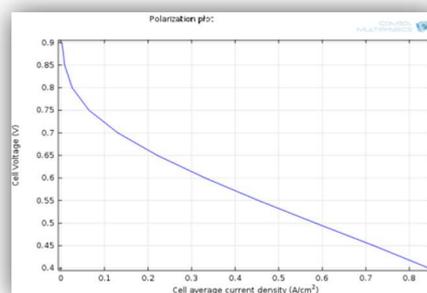


Figure 5.1.b – Résultats de modélisation

Figure 5.1 – Comparaison des résultats de modélisation avec des données expérimentales moyennes (Jung et al, 20005) [63].

5.2 Étude de cas de base pour les plans x-y et y-z

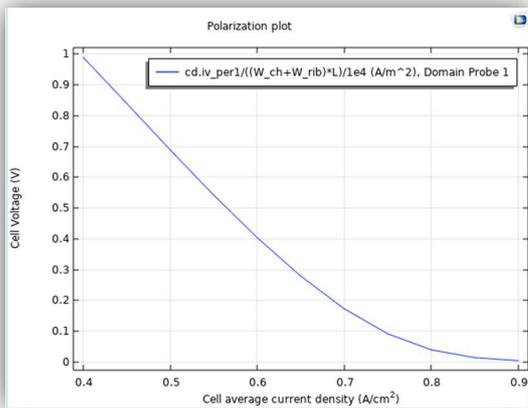
Les paramètres qu'on peut être modifiés pour améliorer les performances de la DMFC est la température, la concentration en méthanol. La température influe fortement sur les performances de la pile à combustible. La Figure 5.2 montre l'effet de différentes température ($60C^0, 70C^0, 80C^0$) sur une pile DMFC en utilisant une membrane de Nafion 112 et du méthanol à ($1(Mol/L)$). L'augmentation de la température de la pile à combustible DMFC entraîne une diminution de la performance globale de cette dernière. Notons bien que cette température augmente en raison de l'amélioration de la cinétique chimique qui résulte de l'oxydation de solution de méthanol à la couche catalyseur anodique. Ce qui diminue la conductivité protonique des protons H^+ au niveau de la membrane. Exemple à température de ($60C^0$) en aura un déference de potentiel (DDP) de ($\leq 0,95(V)$) et une densité de courant de ($\square 0,99(A/cm^2)$), et avec l'augmentation de la température le (DDP) augmente de façon significatif de ($0,9(V)$) à ($1(V)$). On conclue que avec cette température de ($60C^0$) on aurais une meilleur performance souhaite.

La Figure 5.3 ou les courbes ont été tracé avec l'originpro 8 et dans laquelle on a rassemblé les trois courbes pour les trois différentes températures ($60C^0, 70C^0, 80C^0$). Et les valeurs pour la densité de courant et le potentiel ont été extrait à partir du COMSOL 5.4. Avec ces courbes on peut bien voir la différence entre les graphes.

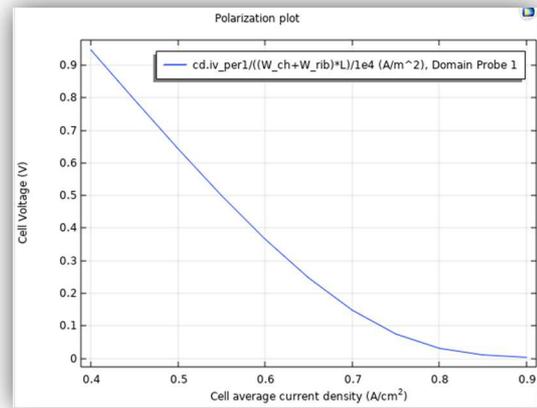
Pour l'effet de la concentration de méthanol on a constaté que l'utilisation d'une concentration plus élevée améliorerait la tension, densité de puissance et les densités de courant. Comme la montre la Figure 5.5, une analyse à ($60C^0$) et à différentes concentration $2(mol/l), 1.5(mol/l), 1(mol/l)$, indique que le méthanol a $2(mol/l)$ donné les meilleurs résultats. Cela se produit car il y a plus de méthanol à réagir et donc plus de puissance par unité de volume. Cependant, à des concentrations plus faibles, il y avait moins de méthanol nécessaire pour réagir, avec l'avantage de ne pas avoir autant de croisement de méthanol.

Donc pour ne pas avoir l'apparition de croisement de méthanol pour les grandes concentrations $2(mol/l)$ on a préféré d'utiliser la concentration de $1.5(mol/l)$ qui nous permettent d'avoir la meilleur performance pour cette pile à combustible type DMFC.

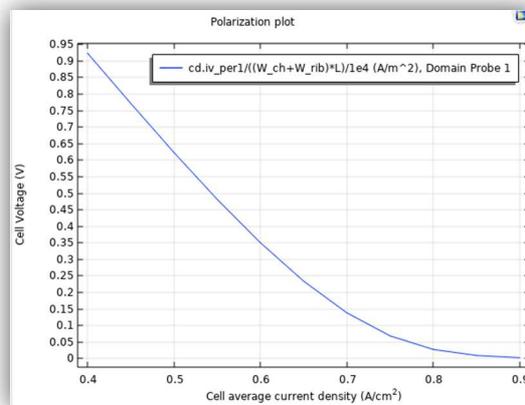
La Figure 5.6 ou les courbes ont été tracé par l'OriginPro 8 et dans laquelle on a rassemblé les trois courbes pour les trois différentes concentration $2(mol/l)$, $1.5(mol/l)$, $1(mol/l)$,. Et les valeurs pour la densité de courant et le potentiel ont été extrait à partir du COMSOL 5.4. Avec ces courbes on peut bien voir la différence entre les graphes.



(a)



(b)



(c)

Figure 5.2 – Performances de la pile à combustible, tension (V) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation ($a - (60 C^0)$, $b - (70 C^0)$, $c - (80 C^0)$), avec $1(Mol/L)$ de méthanol.

La figure 5.4- illustre les courbes de densité de puissance de la cellule avec différentes températures ($(80 C^0)$, $(70 C^0)$, $(60 C^0)$). À mesure que la température augmente, les courbes

de densité de puissance augmentent et s'approchent des densités de puissance de crête qui sont les valeurs les plus élevées obtenues.

Cependant, la tension correspondant à la densité de puissance de crête diminue entraînant une diminution du rendement de la cellule. Afin de maintenir le rendement élevé, la pile à combustible fonctionne à la température 60 C°.

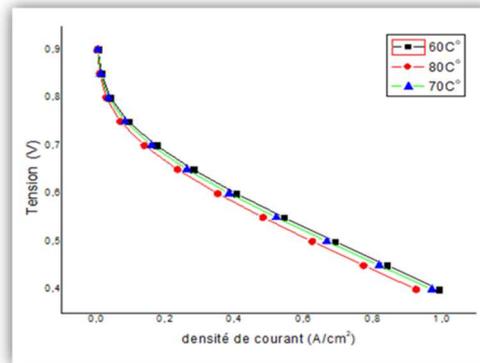


Figure 5.3 – Performances de la pile à combustible, tension (V) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation $((80 C^0), (70 C^0), (60 C^0))$, avec $1(Mol/L)$ de méthanol tracer avec l'OriginPro8.

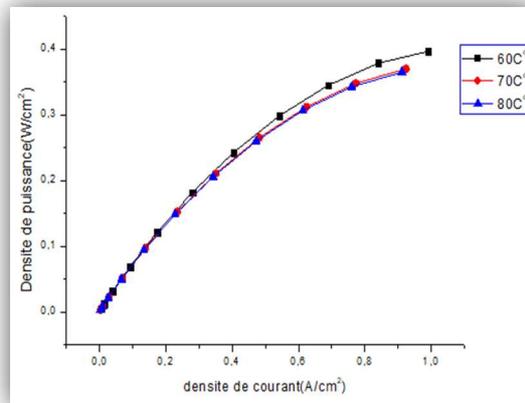
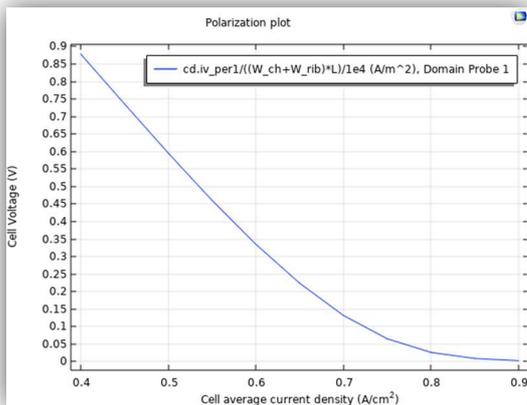
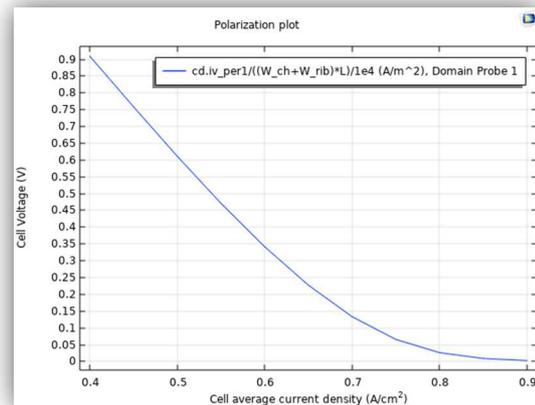


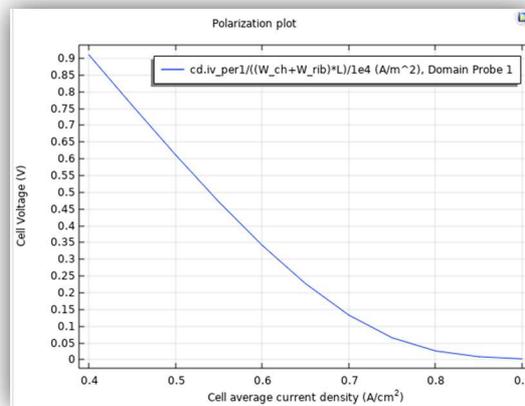
Figure 5.4 – Performances de la pile à combustible, densité de puissance (W/cm^2) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation, $((80 C^0), (70 C^0), (60 C^0))$, avec $1(Mol/L)$ de méthanol tracer avec l'OriginPro8.



(a)



(b)



(c)

Figure 5.5 – Performances de la pile à combustible, tension en fonction de la densité de courant. Conditions de modélisation, $a - 1 \text{ (mol/l)}$, $b - 1.5 \text{ (mol/l)}$, $c - 2 \text{ (mol/l)}$, à (60°C^0) .

La figure 5.7- illustre les courbes de densité de puissance de la cellule dans des différentes concentration, 2 (mol/l) , 1.5 (mol/l) , 1 (mol/l) , à (60°C^0) . On constate que l'augmentation de la de densité de puissance nécessite l'augmentation de la concentration de méthanol, les courbes de densité de puissance augmentent et s'approchent des densités de puissance de crête qui sont les valeurs les plus élevées obtenues.

Cependant, la diminution de la tension correspondant à la densité de puissance de crête entraînant une diminution du rendement de la cellule. Afin de maintenir le rendement élevé, la pile à combustible fonctionne à la concentration de 1.5 (mol/l) .

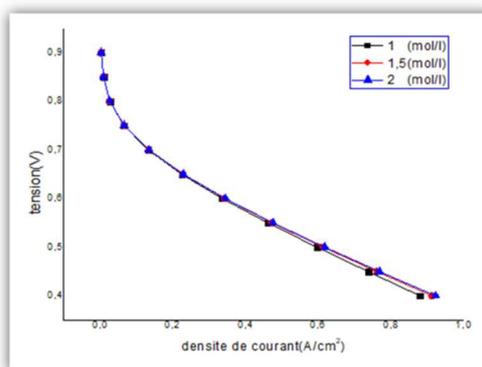


Figure 5.6 – Performances de la pile à combustible, tension (V) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation, $2(mol/l)$, $1.5(mol/l)$, $1(mol/l)$, à $(60C^0)$.

Tracer avec l'OriginPro8.

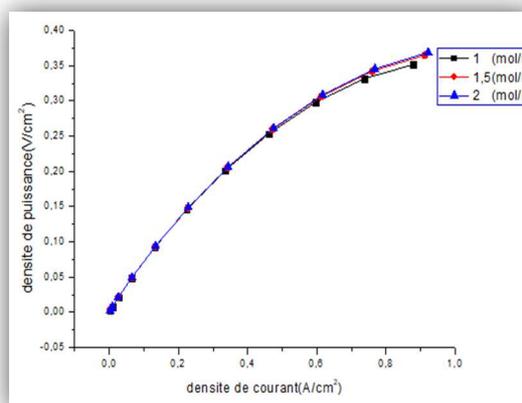


Figure 5.7 – Performances de la pile à combustible, densité de puissance (V/cm^2) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation, $2(mol/l)$, $1.5(mol/l)$,

$1(mol/l)$ de méthanol avec $(60C^0)$ tracé avec l'OriginPro8.

5.3 Effet de la porosité de couche de diffusion anodique CDA

Les propriétés de la couche de diffusion des espèces (CDA) affectent sur les performances optimales de l'électrode [30]. Les couches de diffusion (CD) sont des milieux poreux permettant aux gaz et aux liquides réactifs de se déplacer à partir des canaux de distribution vers les couches catalyseur (CC). Les couches de diffusion sont une partie essentielle de la pile à combustible PEM et la porosité de ces couches à un effet importante sur les performances de la pile à combustible PEM. Les effets de la porosité du couche de diffusion (CD) sur les performances des piles à combustible sont illustrés par les courbes de distribution de méthanol et de dioxyde de carbone à l'anode, distribution d'eau et de

l'oxygène à la cathode et des courbes de polarisation sur les Figure 5.8-5.9-5.10-5.11 pour trois porosités différentes du CD de 0.1,0.3,et0.5 . Il est montré que la variation de la porosité dans les couches de diffusion des réactifs à un influence significative sur la diffusion des réactifs méthanol et oxygène et la densité de courant, il est évident que la pile à combustible avec une porosité des CDs plus grande élargit la limitation de la diffusion des réactifs vers les zones réactives anodique CCA. Notons bien que l'accroissement de méthanol doit être éliminé où limiter pour celle de la porosité de la couche membrane qui doit être dans un intervalle très limité entre 0.1,et0.15 [30].

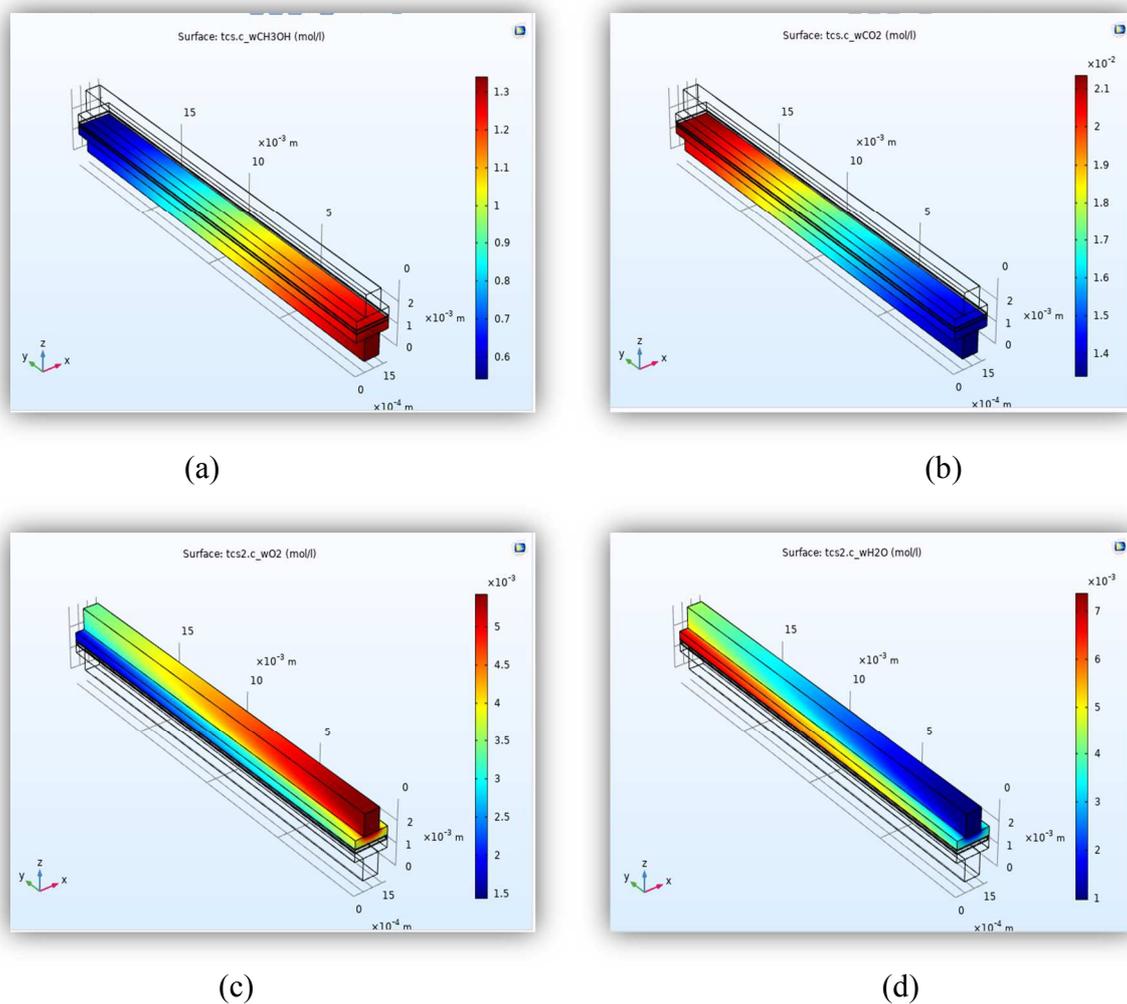
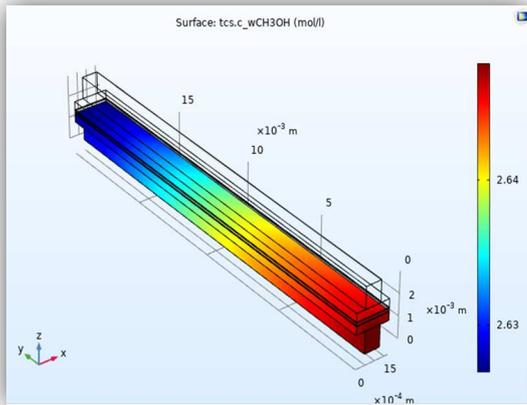
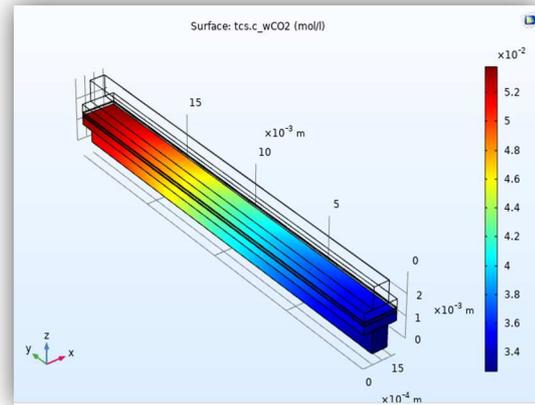


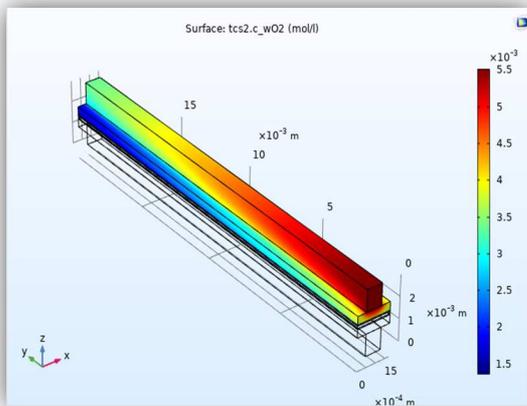
Figure 5.8 – Répartition des concentrations (a) de méthanol à l'anode, c) de l'oxygène à la cathode b) du dioxyde de carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CD $\varepsilon_{agdl} = 0.1$ et $\varepsilon_{mem} = 0.1$



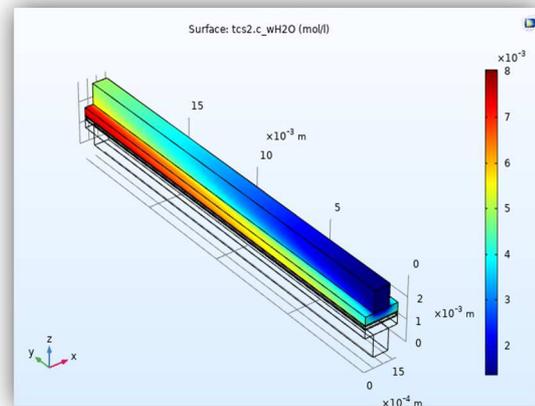
(a)



(b)

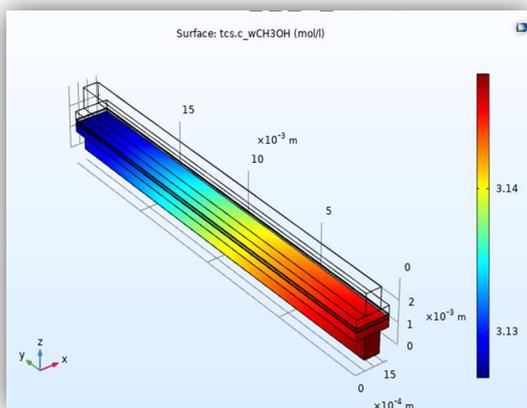


(c)

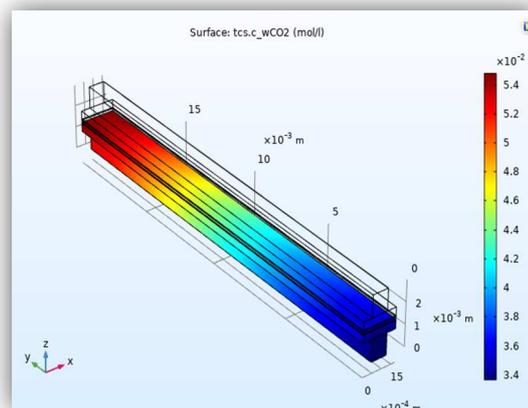


(d)

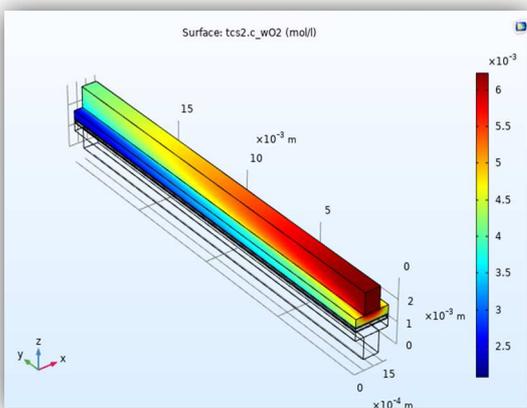
Figure 5.9 – Répartition des concentrations a) de méthanol à l'anode, c) de l'oxygène à la cathode b) du dioxyde de carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CD $\varepsilon_{agdl} = 0.3$ et $\varepsilon_{mem} = 0.1$



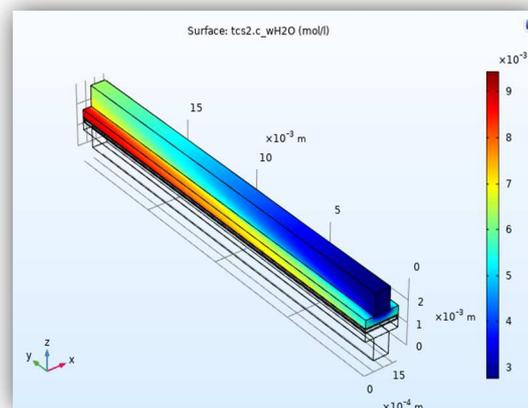
(a)



(b)

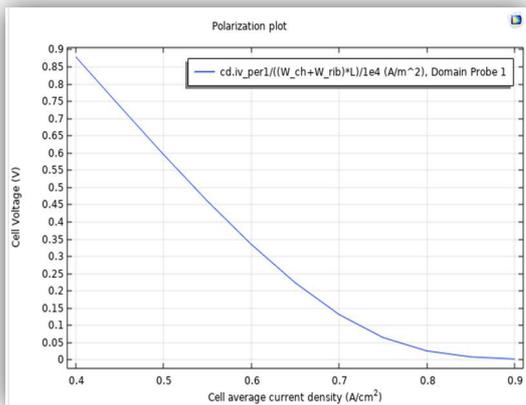


(c)

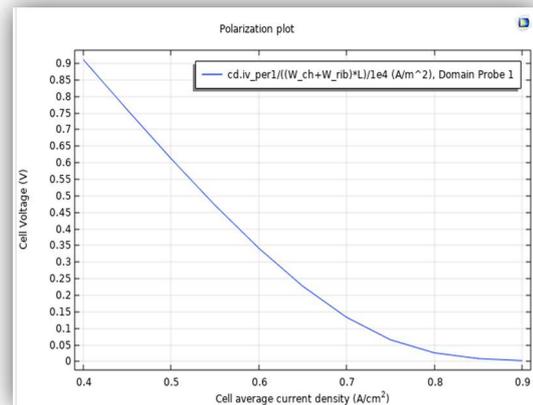


(d)

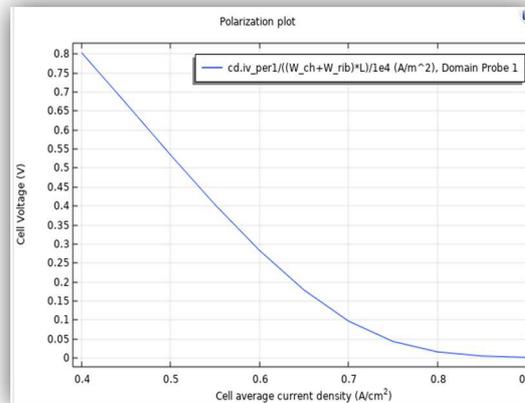
Figure 5.10 – Répartition des concentrations (a) de Méthanol à l'anode, c) de l'oxygène à la cathode b) du dioxyde de carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CD $\varepsilon_{agdl} = 0.5$ et $\varepsilon_{mem} = 0.1$



(a)



(b)



(c)

Figure 5.11 – Effets de la porosité du CD sur les performances de la pile à combustible DMFC (a) $\varepsilon_{CDA} = 0.5$, (b) $\varepsilon_{CDA} = 0.3$, (c) $\varepsilon_{CDA} = 0.1$.

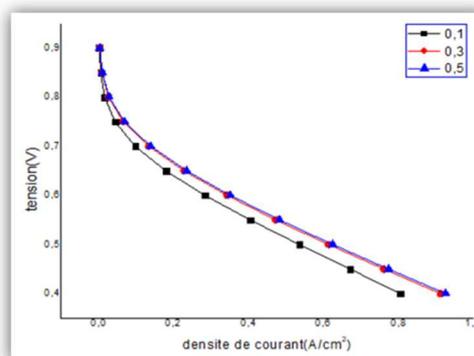


Figure 5.12 – Effets de la porosité du CD sur les performances de la pile à combustible DMFC $\varepsilon_{CDA} = 0.1$, $\varepsilon_{CDA} = 0.3$, $\varepsilon_{CDA} = 0.5$.

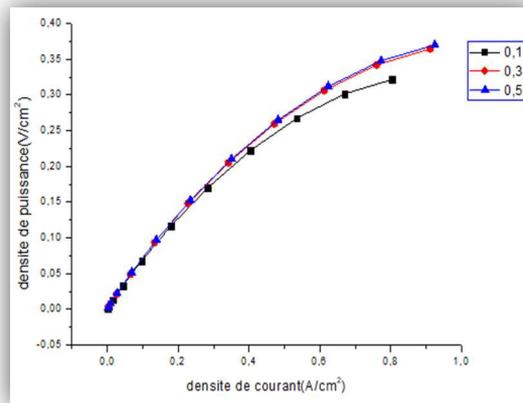


Figure 5.13 – Performances de la pile à combustible, densité de puissance (V/cm^2) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation, $\varepsilon_{CDA} = 0.1$, $\varepsilon_{CDA} = 0.3$, $\varepsilon_{CDA} = 0.5$. tracé avec l'OriginPro8.

La Figure 5.12 ou les courbes ont été tracé par l'OriginPro 8 et dans laquelle on a rassemblé les trois courbes pour les trois avec porosités de CD $\varepsilon_{agdl} = 0.1$ et $\varepsilon_{mem} = 0.1$ à l'aide des valeurs qui sont était tirer à partir de COMSOL 5.4. Avec ces courbes on peut bien voir la différence entre les graphes.

Les Figure 5.8, Figure 5.9, Figure 5.10, montres la distribution de la fraction molaire de l'oxygène, et de l'eau au côté de la cathode et de méthanol et de dioxyde de carbone CO_2 au cote de l'anode dans des différentes porosités de la couche de diffusion anodique CDA. La fraction molaire en méthanol augmente avec une porosité plus élevée du CD anodique $\varepsilon_{CDA} = 0.5$ que dans le cas d'une porosité de $\varepsilon_{CDA} = 0.3$, et de $\varepsilon_{CDA} = 0.1$ puisqu'une porosité en volume accrue réduit la résistance au transport de masse, permettant ainsi une réaction électrochimique plus complète, et la même chose pour l'oxygène et les autres produits résulté de réactions électrochimiques dans les couche catalyseurs anodique et cathodique est qui sont le dioxyde de carbone CO_2 et l'eau.

La Figure 5.11 montre à nouveau que pour une porosité du CDA plus grande on aura une densité de courant limite supérieure a $\left(9(A/cm^2)\right)$, car une densité de courant inférieure est produite avec une porosité inférieure en raison de la réduction de la diffusion de méthanol vers la couche catalyseur anodique CCA. Une plus grande porosité en volume a des effets positifs sur le transport de masse de l'oxygène côté cathode ainsi que de méthanol côté anode.

Cette permutation de méthanol à travers la membrane permette d'avoir le phénomène de croisement de méthanol et qui nous permette d'avoir le courant parasite qui diminue la performance de la pile DMFC.

Pour le dioxyde de carbone CO_2 notons bien que ce dernier joue un grand rôle en ce concerne le déplacement de méthanol vers le cote cathodique de l'quelle il résulte le croisement de méthanol, car il joue le rôle d'une barrière à la diffusion de méthanol. Donc l'augmentation de CO_2 est important en quelque sort.

La Figure 5.13 illustre les courbes de densité de puissance de la cellule avec différentes porosité $\varepsilon_{CDA} = 0.1, \varepsilon_{CDA} = 0.3, \varepsilon_{CDA} = 0.5$, qui indique lorsque la porosité augmente, les courbes de densité de puissance des modèles augmente aussi et des densités de puissance de crête plus élevées sont obtenues.

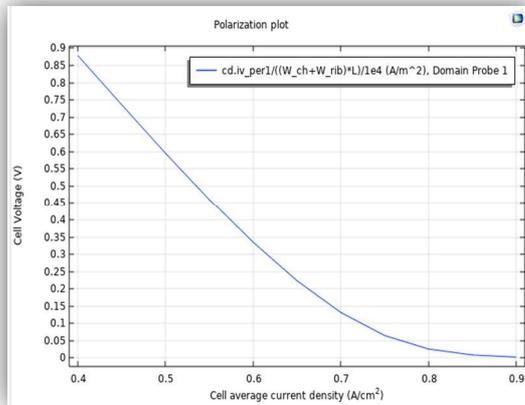
Cependant, la tension correspondant à la densité de puissance de crête diminue entraînant une diminution du rendement de la cellule. Afin de maintenir le rendement élevé, la pile à combustible fonctionne à $\varepsilon_{CDA} = 0.3$, et $\varepsilon_{CDA} = 0.5$. Il est intéressant de noter que les données expérimentales impliquent une augmentation continue de la puissance à la mesure que la densité de courant augmente [51].

Notre conclusion dans ce cas c'est d'utiliser la porosité moyenne pour éviter d'avoir le phénomène d'accroissement de méthanol d'un part et d'avoir le plus grand rendement pour cette pile d'autre part. Donc on va prendre la porosité $\varepsilon_{CDA} = 0.3$.

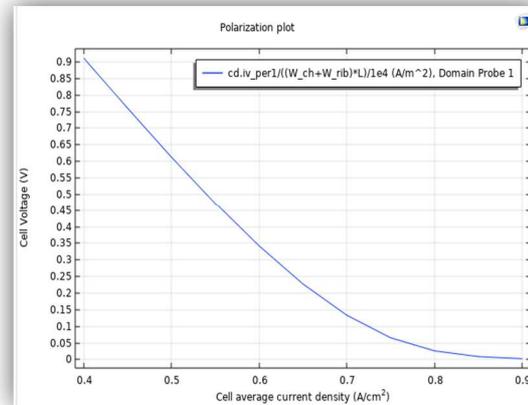
5.4 Effet de la porosité de couche catalyseur cathodique CCC

Les effets de la porosité de couche catalyseur ont été étudiés numériquement dans ce travail. La porosité de la couche catalyseur (CC) peut avoir une incidence sur les performances de la pile à combustible, car la résistance au transport de l'oxygène en dépend. Avec des porosités plus élevées de CC, plus d'oxygène peut être transféré avec moins de résistance, et il atteindrait la zone réactive de CC, ce qui permet une réaction électrochimique complète, de sorte qu'une augmentation légère pour la densité de courant est générée, comme illustré à la figure 5.14. ou les courbes de polarisation ont été tracées pour différente porosité de la couche de catalyseur cathodique CCC $\varepsilon_{CC} = 0.02 - 0.04 - 0.1$.

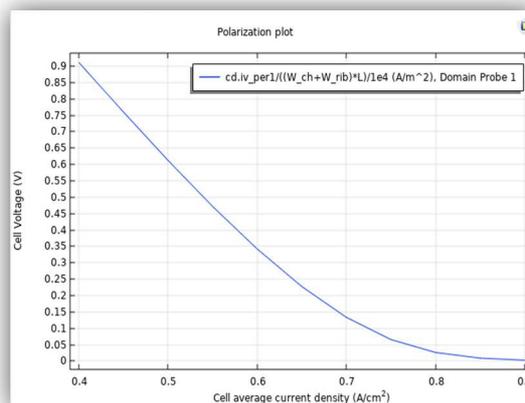
On constat que pour une porosité de la couche catalyseur cathodique $\varepsilon_{CC} = 0.1$ on aura une performance important pour ce type de pile a combustible.



(a)



(b)

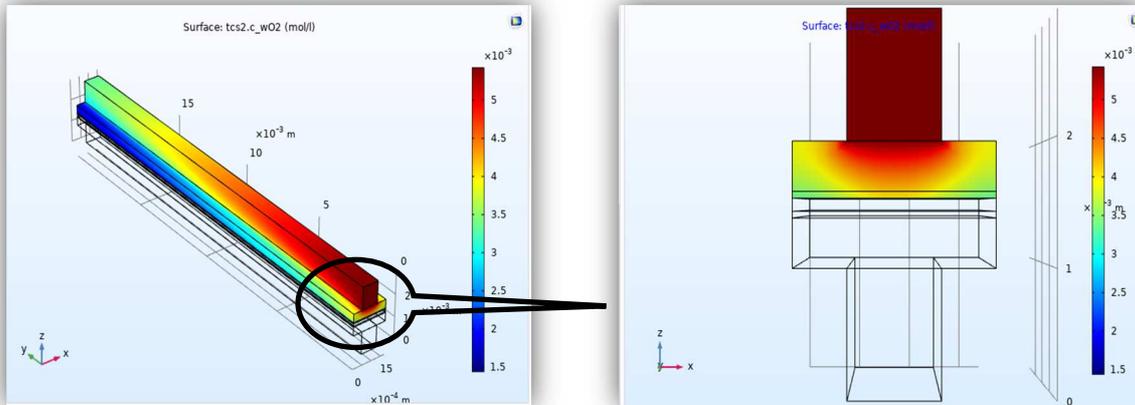


(c)

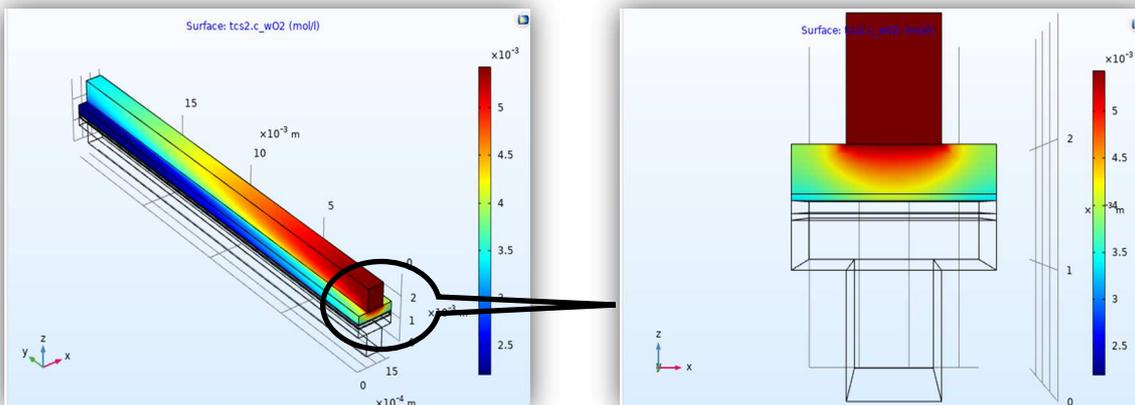
Figure 5.14 – Influence de la porosité effective de la couche de catalyseur cathodique CCC sur les performances de la pile à combustible DMFC (a) $\varepsilon_{CC} = 0.1$ (b) $\varepsilon_{CC} = 0.04$ (c) $\varepsilon_{CC} = 0.02$.

La Figure 5.15 illustre la répartition de la fraction molaire en oxygène à l'intérieur de la couche catalyseur cathodique. Il peut clairement démontrer que lorsque la porosité de la couche catalyseur augmente, la fraction molaire en oxygène diminue de $5(mol/l)$ à $1.5(mol/l)$. L'oxygène est rapidement consommé avec une porosité de $\varepsilon_{CC} = 0.1$ d'où une plus grande surface de la couche catalyseur qui devient active avec une porosité supérieure, alors qu'avec une porosité de $\varepsilon_{CC} = 0.02$ ou de $\varepsilon_{CC} = 0.04$, une petite partie de la couche

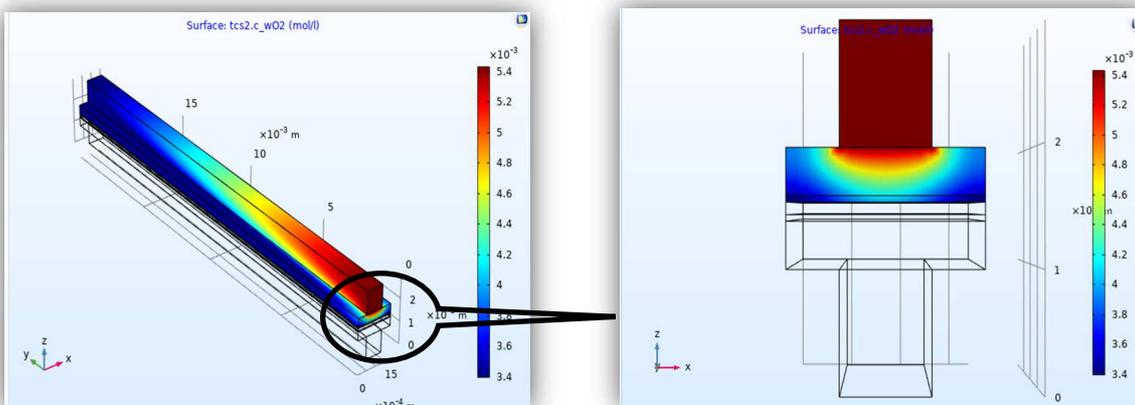
catalyseur cathodique peut servir activement. Les résultats de cette étude numérique sont en contrat avec l'étude expérimentale de [18].



(a)



(b)



(c)

Figure 5.15 – Répartition des concentrations de l'oxygène à la couche de catalyseur de cathode avec différente porosité (a) $\epsilon_{cc} = 0.02$, (b) $\epsilon_{cc} = 0.04$ (c) $\epsilon_{cc} = 0.1$

5.5 Effet de la porosité de la membrane (M)

La membrane est un milieu poreux que l'eau liquide et les protons peuvent traverser. La membrane est liée avec deux couches de catalyseur poreuses dans chaque côté, ainsi la membrane sépare les couches de catalyseur d'anode et de cathode. La fonction principale de la membrane est de conduire les ions hydrogène H^+ (protons), mais pas les électrons pour éviter les courts-circuits dans la pile à combustible, et la membrane doit uniquement laisser passer l'eau liquide de l'autre côté, et non le méthanol pour éviter les problèmes qui pourrait se passer dans la pile à combustible [120 et 122]. .

Le choix de la porosité appropriée pour la membrane est très important pour les processus qui se produisant dans une couche de membrane. Pour comprendre les effets de la porosité de la membrane sur les performances de la pile à combustible, deux porosités ont été choisies $\varepsilon_{mem} = 0.18$ et $\varepsilon_{mem} = 0.29$ [128 et 130].

La Figure 5.16 montre l'effet des différentes porosités de la membrane sur les courbes de polarisation. Les résultats obtenus montrent que la variation de la porosité dans la couche membrane n'a pas d'influence significative sur la courbe de polarisation pour une densité de courant faible. Cependant, une influence légère peut être constatée avec une densité de courant plus élevée.

En raison des effets de la traînée électroosmotique sur la membrane, les couches de cette dernier ayant une porosité supérieure à $\varepsilon_{mem} = 0.18$ entraînent une teneur en eau plus faible dans la membrane et, par conséquent, une conductivité moindre des protons entraînant une perte de potentiel plus élevée au niveau de la membrane.

Notre choix est basé sur la porosité que nous avons mentionnée précédemment qui est $\varepsilon_{mem} = 0.18$.

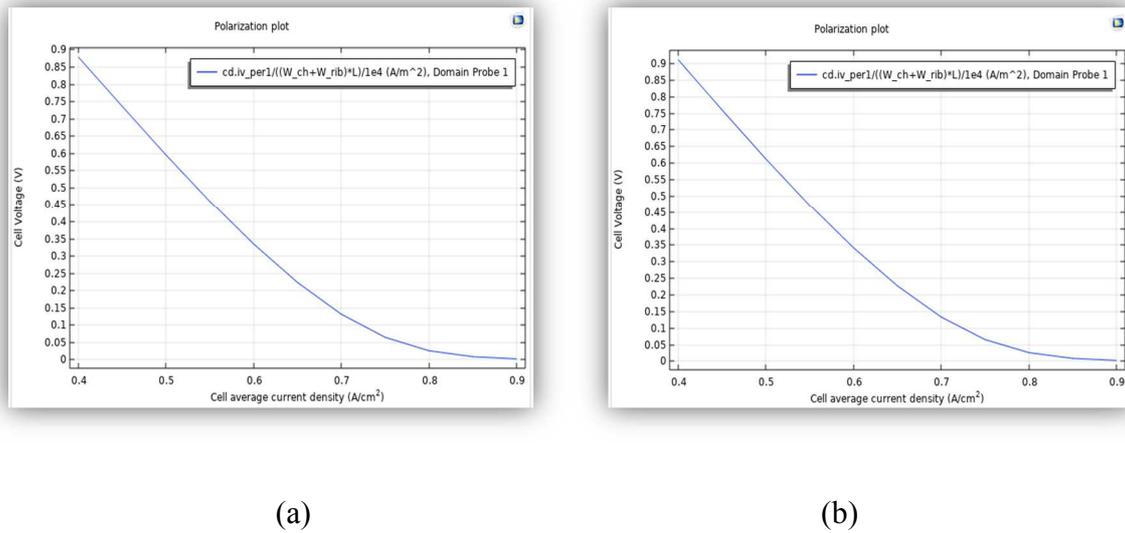


Figure 5.16 – Effets de la porosité de la membrane sur les performances d'une pile à combustible DMFC $a - \varepsilon_{mem} = 0.29$ $b - \varepsilon_{mem} = 0.18$.

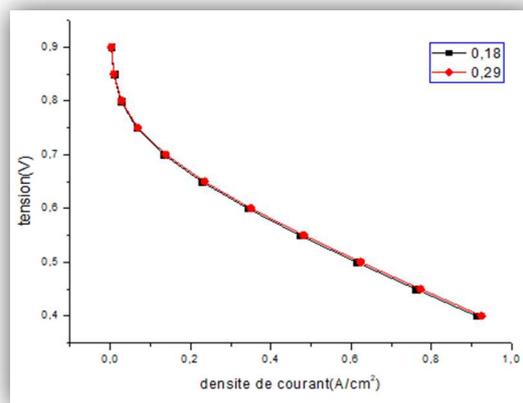


Figure 5.17 – Effets de la porosité de la membrane sur les performances d'une pile à combustible DMFC $a - \varepsilon_{mem} = 0.29$ $b - \varepsilon_{mem} = 0.18$ tracer avec Originpro8.

5.6 Effet de la vitesse de l'air d'admission sur les performances du BT-DMFC

L'air fournit de l'oxygène au côté cathode de la pile à combustible PEM pour participer à la réaction électrochimique à fin de générer de l'énergie électrique. Une autre fonction de l'air est d'éliminer l'excès d'eau du système de pile à combustible ou, dans un cas préjudiciable, de sécher la pile [74]. Il est donc essentiel de sélectionner le bon flux d'air pour éviter de dessécher l'élément ou la noyade. Dans cette section, les effets de la modification de la vitesse d'entrée d'air côté cathode sur les performances de la pile à combustible ont été

étudiés numériquement dans cette étude. Les figures 5.18 illustre les courbes de polarisation, correspondant à deux vitesses différentes $U_{air} = (0.1 - 1 (m/s))$ tandis que la vitesse d'entrée de méthanol est maintenue constante à $U_{M^{OH}} = 0.1 (m/s)$ [130].

La modification de la vitesse d'entrée d'air ne modifie pas la courbe de polarisation de manière significative à des densités de courant plus faibles, mais abaisser le débit d'air réduirait les performances de la cathode et réduirait ainsi les performances de la pile à combustible PEM, à des densités de courant plus élevées, comme le montre la figure 5.18

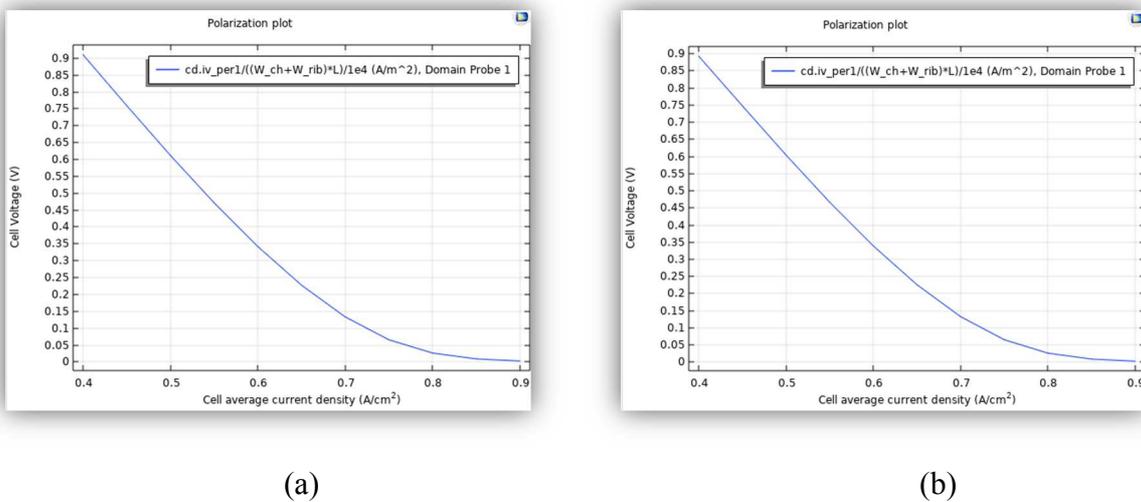


Figure 5.18 Effet de la vitesse d'entrée d'air sur les performances de la pile à combustible cote cathodique (a) $U_{air} = 1 (m/s)$ (b) $U_{air} = 0.1 (m/s)$.

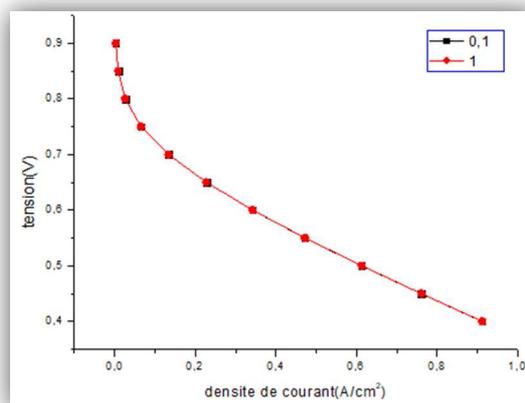


Figure 5.19 Effet de la vitesse d'entrée d'air sur les performances de la pile à combustible cote cathodique (a) $U_{air} = 0.1 (m/s)$ (b) $U_{air} = 1 (m/s)$ tracer avec OriginPro 8.

5.7 Effet de la vitesse de méthanol d'injection sur les performances du BT-DMFC

Un autre paramètre critique qui affecte les performances de la pile à combustible DMFC est la vitesse d'écoulement de méthanol au côté d'anode. En fait, les vitesses d'entrée de méthanol sont directement liées aux débits volumétriques de réactif (en multipliant par la section transversale). Les dimensions et les géométries, des canaux anodiques et donc les surfaces transversales peuvent influer sur les performances de la pile DMFC. Une étude dans cet axe a montré que la géométrie de la couche de canal d'anode CA croisée donne une meilleure performance [130].

Dans cette partie on a étudié numériquement les effets de la modification de la vitesse d'entrée de méthanol côté anode sur les performances de la pile à combustible. Les figures 5.19 illustrent les courbes de polarisation, correspondant à différentes vitesses $U_{M^{OH}} = (0.1-1(m/s))$ tandis que la vitesse d'air au côté cathode est maintenue constante à $U_{air} = 0.1(m/s)$.

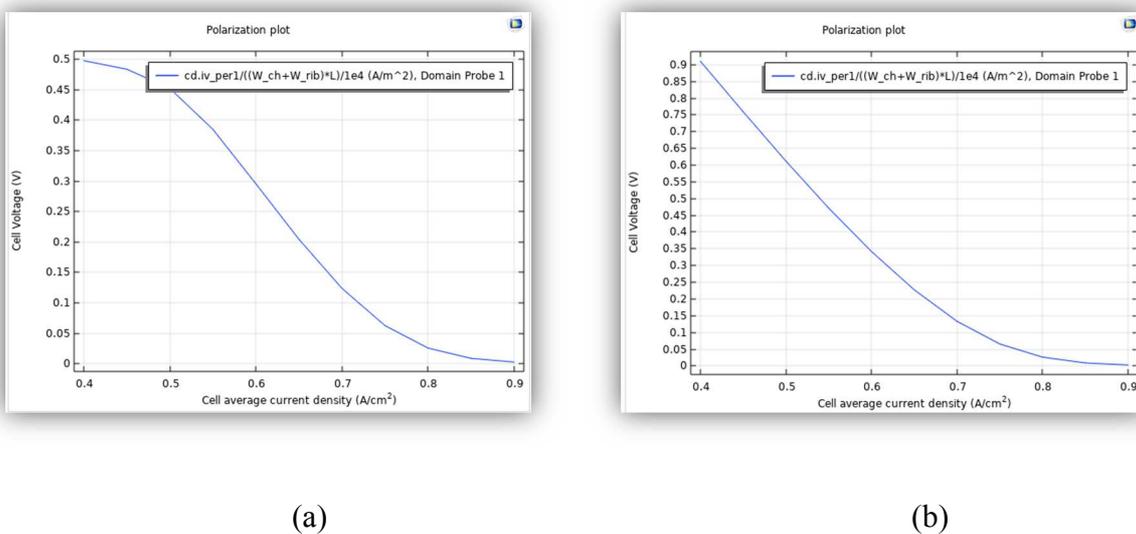


Figure 5.20 Effet de la vitesse d'entrée de méthanol sur les performances de la pile à combustible DMFC côté cathodique (a) $U_{M^{OH}} = 0.1(m/s)$ (b) $U_{M^{OH}} = 1(m/s)$.

L'augmentation du débit augmente les performances mais à 60 °C. Et lorsque la température augmente, l'effet du débit diminue, exemple à 80 °C, il n'y a aucun effet du débit [15]. Alors pour cela le débit de méthanol choisi pour le bon fonctionnement d'une pile à combustible DMFC ne doit pas dépasser 0.1(m/s).

Conclusion

Dans ce chapitre une validation à travers quelques études de cas de base a été effectuée, et un bon accord avec les résultats d'expériences disponibles témoigne la fiabilité du modèle actuel. Dans ce chapitre, une série d'études paramétriques était réalisée en utilisant ce modèle pour le plan x-y. Diverses conditions de travail et paramètres de conception seront examinés pour montrer les effets de: porosité de la couche de diffusion anodique (CDA), porosité de la couche de catalyseur cathodique (CC), porosité de la membrane (M), la vitesse de l'air d'admission, la vitesse de méthanol d'injection,

Il est nécessaire de réaliser les effets de ces paramètres sur le fonctionnement des piles à combustible afin d'améliorer ces performances. Pour évaluer l'effet de chaque paramètre individuel sur la performance globale de la pile à combustible, dans chaque étude de cas, un seul paramètre peut varier tandis que tous les autres restent inchangés. Les résultats sont présentés sous forme de courbe de polarisation et de diffusion des réactifs en 3D. Les conditions de base du modèle sont tirées de la littérature, qui est données dans [15].

Conclusions et perspectives:

Conclusions

L'augmentation de la température signifie que la concentration de Méthanol est dans la plus grande valeur, alors que cette température permette le bon fonctionnement de D.M.F.C lorsque elle vaporise l'eau c'est-à-dire elle diminue la valeur de α et d'un autre côté avec l'existence d'une concentration supérieure de Méthanol on aura une autre fois l'apparition de phénomène de cross-over, alors on a été obligé de définir l'intervalle de cette température où la pile D.M.F.C peut avoir le plus grand rendement sans cross-over de Méthanol. Pour valider le modèle établi dans cette étude, des comparaisons doivent être effectuées entre les résultats de la simulation correspondant aux conditions de base et les données expérimentales obtenues pour la courbe de polarisation.

Le travail présenté dans ce manuscrit, performance d'une pile à combustible à méthanol direct DMFC, La partie bibliographique nous a permis de définir Description de la pile à combustible électrochimique en fort développement : la pile à combustible DMFC, qui permet d'être une solution très intéressante dans une politique énergétique soucieuse de l'environnement. Elles permettent la conversion, avec un rendement énergétique théorique très élevé, de l'énergie chimique des gaz consommés en énergie électrique sans dégagement des gaz à effet de serre, Nous avons également appris le principe de fonctionnement de la batterie D.M.F.C, du processus de transfert du méthanol et de l'augmentation de sa concentration. Les paramètres qu'on peut être modifiés pour améliorer les performances de la D.M.F.C est la température, la concentration en Méthanol.

La température influe fortement sur les performances de la pile à combustible. L'augmentation de la température de la pile à combustible a entraîné une augmentation de la performance globale. Ces performances augmentent avec la température en raison de l'amélioration de la cinétique. Utilisation d'une concentration plus élevée de Méthanol améliorerait la densité de puissance et les densités de courant. une analyse à 50 C° indique que le Méthanol 3M a donné les meilleurs résultats. Cela se produit car il y a plus de Méthanol à réagir et donc plus de puissance par unité de volume à réagir. Cependant, à des densités de courant plus faibles, il y avait moins de Méthanol nécessaire pour réagir, donc il n'y avait pas autant de croisement.

Propriétés de la couche de diffusion de gaz (CDG) affectent sur les performances optimales de l'électrode et de la couche de catalyseur. Les couches de CDG sont des milieux poreux permettant aux gaz et aux liquides réactifs de se déplacer des canaux de gaz (GC) vers la couche de catalyseur (CC). Les couches de diffusion de gaz sont une partie essentielle de la pile à combustible PEM et la porosité de cette couche à un effet notable sur les performances de la pile à combustible PEM. Dans cette étude, les effets de la porosité sur les coefficients de diffusion gazeuse peuvent être exprimés par l'équation correctrice de Bruggemann exprimée.

Effets de la porosité du couche CDG sur les performances des piles à combustible sont illustrés par les courbes de distribution de méthanol, distribution de l'oxygène, distribution du dioxyde de Carbone, distribution d'eau et des courbes de polarisation sur pour trois porosités différentes du CDG de 0,1, 0,3, et 0.5. Variation de la porosité dans les couches de diffusion de gaz à une influence significative avec une densité de courant plus élevée, il est évident que la pile à combustible avec une porosité CDG plus grande élargit la limitation de la diffusion des réactifs vers les zones réactives CCA.

Distribution de la fraction molaire en Oxygène, l'eau à l'intérieur du côté de la cathode avec différentes porosités de GDL. La fraction molaire en Oxygène augmente avec une porosité plus élevée du GDL (0,5) que dans le cas d'une porosité de (0,1), puisqu'une porosité en volume accrue réduit la résistance au transport de masse, 78 permettant ainsi une réaction électrochimique plus complète. Les résultats de cette étude sont en accord avec les travaux de recherche.

Porosité du GDL plus grande on aura une densité de courant limite supérieure, car une densité de courant inférieure est produite avec une porosité inférieure en raison de la réduction de la consommation d'oxygène. Une plus grande porosité en volume a des effets positifs sur le transport de masse de l'oxygène côté cathode ainsi que de l'hydrogène côté anode. Porosité effective de la couche de catalyseur ont été étudiés numériquement dans ce travail. La porosité de la couche de catalyseur (CC) peut avoir une incidence sur les performances de la pile à combustible, car la résistance au transport de l'oxygène en dépend. Avec des porosités effectives plus élevées de CC, plus d'oxygène peut être transféré avec moins de résistance et atteindre la zone réactive de CC, ce qui permet une réaction électrochimique plus complète, de sorte qu'une densité de courant plus élevée est générée.

Choix de la porosité appropriée pour la membrane est très important pour les processus qui se produisant dans une couche de membrane. Pour comprendre les effets de la porosité de la membrane sur les performances de la pile à combustible deux porosités de la membrane ont été choisies, ($\varepsilon_{mem} = 0.18$) et ($\varepsilon_{mem} = 0.29$). Les résultats obtenus montrent que la variation de la porosité dans la couche de membrane n'a pas d'influence significative sur la courbe de polarisation avec une densité de courant faible. Cependant, une influence légère peut être constatée avec une densité de courant plus élevée.

Perspectives

Le modèle peut être amélioré par les propositions suivantes :

- L'eau et le méthanol dans les couches de diffusion sont à l'état liquide, mais peut également s'y trouvent à l'état gazeux. Il faut donc prendre en compte l'évaporation de l'eau et de méthanol dans les couches de diffusion.
- La membrane peut être légèrement perméable aux liquides, donc il faut calculer la permutation de méthanol et de l'eau.
- Le cœur de pile peut être siège de gradient de température, ce qui peut affecter les mécanismes de transport et les pressions de saturation et le changement de phase.

REFERENCES

- [1] Milad Hosseinpour Madhumita Sahoo Maria Perez–Page Sebastian Ross Baylis Faisal Patel Stuart M. Holmes, Improving the performance of direct methanol fuel cells by implementing multilayer membranes blended with cellulose nanocrystals, *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 44, Issue 57, 15 November 2019, Pages 30409-30419
- [2] M. Goor, S. Menkin, E. Peled, High power direct methanol fuel cell for mobility and portable applications, *Int J Hydrogen Energy*, 44 (2019), pp. 3138-3143
- [3] M. Perez-Page, M. Sahoo, S.M. Holmes, Single layer 2D crystals for electrochemical applications of Ion exchange membranes and hydrogen, *Adv Mater Interfaces*, 6 (2019) 1801838
- [4] P. Prapainainar, N. Pattanapisutkun, C. Prapainainar, P. Kongkachuichay, Incorporating graphene oxide to improve the performance of Nafion-mordenite composite membranes for a direct methanol fuel cell, *Int J Hydrogen Energy*, 44 (2019), pp. 362-378
- [5] X. Xu, G. Zhao, H. Wang, X. Li, X. Feng, B. Cheng, et al. Bio-inspired amino-acid-functionalized cellulose whiskers incorporated into sulfonated polysulfone for proton exchange membrane *J Power Sources*, 409 (2019), pp. 123-131.
- [6] Shima Shari, Rahbar Rahimi¹, Davod Mohebbi-Kalhari, C. Ozgur Colpan, Numerical investigation of methanol crossover through the membrane in a direct methanol fuel cell, *Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell* 1(2018) 21-33
- [7] P. Prapainainar, S. Maliwan, K. Sarakham, Z. Du, C. Prapainainar, S.M. Holmes, et al, Homogeneous polymer/filler composite membrane by spraying method for enhanced direct methanol fuel cell performance *Int J Hydrogen Energy*, 43 (2018), pp. 14675-14690
- [8] Y. Guo, Z. Jiang, X. Wang, W. Ying, D. Chen, S. Liu, et al, Zwitterion threaded metal–organic framework membranes for direct methanol fuel cells, *J Mater Chem A*, 6 (2018), pp. 19547-19554
- [9] N. Shaari, S.K. Kamarudin Performance of crosslinked sodium alginate/sulfonated graphene oxide as polymer electrolyte membrane in DMFC application: RSM optimization approach *Int J Hydrogen Energy*, 43 (2018), pp. 22986-23003
- [10] I. Jankowska, R. Pankiewicz, K. Pogorzelec-Glaser, P. Ławniczak, A. Łapiński, J. Tritt-Goc, Comparison of structural, thermal and proton conductivity properties of micro- and nanocelluloses *Carbohydr Polym*, 200 (2018), pp. 536-542

- [11] 3El-Dosoky M, Ahmed M, Ashgriz N. Numerical simulation of condensate removal from gas channels of PEM fuel cells using corrugated walls. *Int J Energy Res.* 2018; 42(4): 1664- 1676.
- [12] Saied M, Ahmed K, Nemat- Alla M, Ahmed M, El- Sebaie M. Performance study of solid oxide fuel cell with various flow field designs: numerical study. *Int J Hydrog Energy.* 2018; 43(45): 20931- 20946.
- [13] Sun J, Zhang G, Guo T, Jiao K, Huang X. A three- dimensional multi- phase numerical model of DMFC utilizing Eulerian- Eulerian model. *Appl Therm Eng.* 2018; 132: 140- 153.
- [14] Ismail A, Kamarudin SK, Daud WRW, Masdar S, Hasran UA. Development of 2D multiphase non- isothermal mass transfer model for DMFC system. *Energy.* 2018; 152: 263- 276.
- [15] Baz FB, Ookawara S, Ahmed M. Enhancing under- rib mass transport in proton exchange membrane fuel cells using new serpentine flow field designs. *Int J Hydrog Energy.* 2018; ; 263: 273- 378.
- [16] Wang Y, Wang S, Wang G, Yue L. Numerical study of a new cathode flow- field design with a sub- channel for a parallel flow- field polymer electrolyte membrane fuel cell. *Int J Hydrog Energy.* 2018; 43(4): 2359- 2368.
- [17] El- Zoheiry RM, Mori S, Ahmed M. Using multi- path spiral flow fields to enhance under- rib mass transport in direct methanol fuel cells. *Int J Hydrog Energy.* 2018; xx: xx- yy.
- [18] Tan Z, Wang A, Yuan W, et al. Dimensional effect of graphite flow field channels of a direct methanol fuel cell under different operating conditions. *Can J Chem Eng.* 2018; 96(3): 659- 669.
- [19] El- Zoheiry RM, Ookawara S, Ahmed M. Efficient fuel utilization by enhancing the under- rib mass transport using new serpentine flow field designs of direct methanol fuel cells. *Energy Convers Manag.* 2017; 144: 88- 103.
- [20] Ouellette D, Ozden A, Ercelik M, et al. Assessment of different bio- inspired flow fields for direct methanol fuel cells through 3D modeling and experimental studies. *Int J Hydrog Energy.* 2017; xx: 1- 19.
- [21] Wang C, Zhang Q, Lu J, et al. Effect of height/width- tapered flow fields on the cell performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Int J Hydrog Energy.* 2017; 42(36): 23107- 23117.

- [22] Wang A, Yuan W, Huang S, Tang Y, Chen Y. Structural effects of expanded metal mesh used as a flow field for a passive direct methanol fuel cell. *Appl Energy*. 2017; 208(October): 184- 194.
- [23] Bednarek T, Tsotridis G. Issues associated with modelling of proton exchange membrane fuel cell by computational fluid dynamics. *J Power Sources*. 2017; 343: 550- 563.
- [24] Glass DE, Olah GA, Prakash GKS. Effect of the thickness of the anode electrode catalyst layers on the performance in direct methanol fuel cells. *J Power Sources*. 2017; 352: 165- 173.
- [25] Lee J, Lee S, Han D, Gwak G, Ju H. Numerical modeling and simulations of active direct methanol fuel cell (DMFC) systems under various ambient temperatures and operating conditions. *Int J Hydrog Energy*. 2017; 42(3): 1736- 1750.
- [26] P. Prapainainar, Z. Du, P. Kongkachuichay, S.M. Holmes, C. Prapainainar, Mordenite/Nafion and analcime/Nafion composite membranes prepared by spray method for improved direct methanol fuel cell performance *Appl Surf Sci*, 421 (2017), pp. 24-41
- [27] B.C. Ong, S.K. Kamarudin, S. Basri Direct liquid fuel cells: a review *Int J Hydrogen Energy*, 42 (2017), pp. 10142-10157
- [28] [2] Atacan, O. F., Ouellette, D., & Colpan, C. O. Two dimensional multiphase non-isothermal modeling of a flowing electrolyte–direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 2669-2679, (2017).
- [29] M. Ercelik, A. Ozden, Y. Devrim, C.O. Colpan, Investigation of Nafion based composite membranes on the performance of DMFCs, *Int J Hydrogen Energy*, 42 (2017), pp. 2658-2668
- [30] Colpan, C. O., Ouellette, D., Glösen, A., Müller, M., & Stolten, D. Reduction of methanol crossover in a flowing electrolyte-direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2017)
- [31] G. Gnana kumar, A. Manthiram, Sulfonated polyether ether ketone/strontium zirconiteTiO₂ nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells, *J Mater Chem A*, 5 (2017), pp. 20497-20504
- [32] S.M. Holmes, P. Balakrishnan, V.S. Kalangi, X. Zhang, M. Lozada-Hidalgo, P.M. Ajayan, et al. 2D crystals significantly enhance the performance of a working fuel cell *Adv Energy Mater*, 7 (2017), p. 1601216.
- [33] S.S. Gaur, P. Dhar, A. Sonowal, A. Sharma, A. Kumar, V. Katiyar Thermo-mechanically stable sustainable polymer based solid electrolyte membranes for direct methanol fuel cell applications, *J Membr Sci*, 526 (2017), pp. 348-354

- [34] Ong BC, Kamarudin SK, Basri S. Direct liquid fuel cells: A review. *Int J Hydrog Energy*. 2017; 42(15): 10142- 10157.
- [35] Wang C, Zhang Q, Shen S, et al. The respective effect of under- rib convection and pressure drop of flow fields on the performance of PEM fuel cells. *Sci Rep*. Dec. 2017; 7(1):43447.
- [36] Zehtabiyani- Rezaie N, Arefian A, Kermani MJ, Noughabi AK, Abdollahzadeh M. Effect of flow field with converging and diverging channels on proton exchange membrane fuel cell performance. *Energy Convers Manag*. 2017; 152(August): 31- 44.
- [37] Kahraman H, Orhan MF. Flow field bipolar plates in a proton exchange membrane fuel cell: Analysis & modeling. *Energy Convers Manag*. 2017; 133: 363- 384.
- [38] Vasile NS, Monteverde Videla AHA, Simari C, Nicotera I, Specchia S. Influence of membrane- type and flow field design on methanol crossover on a single- cell DMFC: An experimental and multi- physics modeling study. *Int J Hydrog Energy*. 2017; 42(46): 27995- 28010.
- [39] Hayre R, Colella WG, Cha S- W, Prinz FB. *Fuel Cell Fundamentals*. 3rd ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.; 2016.
- [40] I. Pivac, F. Barbir Inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells a review, *J Power Sources*, 326 (2016), pp. 112-119
- [41] T.D.O. Gadim, C. Vilela, F.J.A. Loureiro, A.J.D. Silvestre, C.S.R. Freire, F.M.L. Figueiredo Nafion and nanocellulose: a partnership for greener polymer electrolyte membranes *Ind Crops Prod*, 93 (2016), pp. 212-218
- [42] T. Bayer, B.V. Cuning, R. Selyanchyn, M. Nishihara, S. Fujikawa, K. Sasaki, et al, High temperature proton conduction in nanocellulose membranes: paper fuel cells, *Chem Mater*, 28 (2016), pp. 4805-4814
- [43] X.H. Yan, R. Wu, J.B. Xu, Z. Luo, T.S. Zhao, A monolayer graphene – Nafion sandwich membrane for direct methanol fuel cells, *J Power Sources*, 311 (2016), pp. 188-194
- [44] C.M. Branco, S. Sharma, M.M. de Camargo Forte, R. Steinberger-Wilckens New approaches towards novel composite and multilayer membranes for intermediate temperature- polymer electrolyte fuel cells and direct methanol fuel cells *J Power Sources*, 316 (2016), pp. 139-159
- [45] S. Al-Batty, C. Dawson, S.P. Shanmukham, E.P.L. Roberts, S.M. Holmes, Improvement of direct methanol fuel cell performance using a novel mordenite barrier layer, *J Mater Chem A*, 4 (2016), pp. 10850-10857

- [46] Faruk Atacan, David Ouellette, Can Ozgur Colpan, Multiphase Non-Isothermal Modeling of a Flowing Electrolyte - Direct Methanol Fuel Cell, International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEEES-8), May 1-4, 2016, Antalya, Turkey
- [47] K. Pourzare, Y. Mansourpanah, S. Farhadi, Advanced nanocomposite membranes for fuel cell applications: a comprehensive review, *Biofuel Res J*, 3 (2016), pp. 496-513
- [48] Y. Özdemir, N. Üregen, and Y. Devrim, Polybenzimidazole based nanocomposite membranes with enhanced proton conductivity for high temperature PEM fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, May 2016.
- [50] Y. Devrim, H. Devrim, and I. Eroglu, Polybenzimidazole/SiO₂ hybrid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no. 23, pp. 10044–10052, Jun. 2016.
- [51] D. G. Caglayan, B. Sezgin, Y. Devrim, and I. Eroglu, Three-dimensional modeling of a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell at different operation temperatures, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no. 23, pp. 10060–10070, Jun. 2016.
- [52] Modeling of HTPEM Fuel Cell Start-Up Process by Using COMSOL Multiphysics. [Accessed: 07-Oct-2016].
- [53] Mass Transport Analysis of a High Temperature PEM Fuel Cell. [Online]. Available: a-high-temperature-pem-fuel-cell 8550. [Accessed: 07-Oct-2016].
- [54] B. Sezgin, D. G. Caglayan, Y. Devrim, T. Steenberg, and I. Eroglu, Modeling and sensitivity analysis of high temperature PEM fuel cells by using Comsol Multiphysics, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no. 23, pp. 10001–10009, Jun. 2016.
- [55] O. F. Atacan, D. Ouellette, and C. O. Colpan, Two-dimensional multiphase non-isothermal modeling of a flowing electrolyte Direct methanol fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, Jul. 2016.
- [56] Wang B, Zhou Y, Du Q, Yin Y, Jiao K. Transient investigation of passive alkaline membrane direct methanol fuel cell. *Appl Therm Eng.* 2016; 100: 1245- 1258.
- [57] Joghee P, Malik JN, Pylypenko S, O'Hayre R. A review on direct methanol fuel cells – In the perspective of energy and sustainability. *MRS Energy Sustain.* 2015; 2: E3.
- [58] A.S. Aricò, D. Sebastian, M. Schuster, B. Bauer, C. D'Urso, F. Lufrano, V. Baglio Selectivity of direct methanol fuel cell membranes *Membranes*, 5 (2015), pp. 793-809
- [59] G.P. Jiang, J. Zhang, J. Qiao, Y-m Jiang, H. Zarrin, Z. Chen, et al. Bacterial anocellulose/Nafion composite membranes for low temperature polymer electrolyte fuel cells *J Power Sources*, 273 (2015), pp. 697-706

- [60] J. Gonzalez-Ausejo, L. Cabedo, J. Gámez-Pérez, S. Mollá, E. Giménez, V. Compañ
Modification of nafion membranes with polyaniline to reduce methanol permeability *J Electrochem Soc*, 162 (2015), pp. E325-E333
- [61] D. Ouellette, C. O. Colpan, E. Matida, C. A. Cruickshank, and F. Hamdullahpur, A
comprehensive 1D model of a flowing electrolyte-direct methanol fuel cell with experimental
validation: A comprehensive 1D model of a FE-DMFC with experimental validation, *Int. J.*
Energy Res., vol. 39, no.1, pp. 33–45, Jan. 2015.
- [62] D. Ouellette, C. O. Colpan, E. Matida, and C. A. Cruickshank, A single domain approach
to modeling the multiphase flow within a flowing electrolyte direct methanol fuel cell, *Int. J.*
Hydrog. Energy, vol. 40, no. 24, pp. 7817–7828, Jun. 2015.
- [63] Saied ME, Ahmed KI, Ahmed MA, Nematallah MM, ElSebaie MG. Numerical Study
of Solid Oxide Fuel Cell Performance with Helical and Serpentine Flow Field Designs. *Int J.*
2015; 4(3): 27- 33.
- [64] Limjeerajarus N, Charoen- Amornkitt P. Effect of different flow field designs and
number of channels on performance of a small PEFC. *Int J Hydrog Energy*. 2015; 40(22):
7144- 7158.
- [65] Sudaroli BM, Kolar AK. Experimental and Numerical Study of Serpentine Flow Fields
for Improving Direct Methanol Fuel Cell Performance. *Fuel Cells*. 2015; 15(6): 826- 838.
- [66] Guo T, Sun J, Deng H, Jiao K, Huang X. Transient analysis of passive direct methanol
fuel cells with different operation and design parameters. *Int J Hydrog Energy*. 2015; 40(43):
14978- 14995.
- [67] Deng H, Jiao D, Zu M, Chen J, Jiao K, Huang X. Modeling of passive alkaline
membrane direct methanol fuel cell. *Electrochim Acta*. 2015; 154: 430- 446.
- [68] M.M. Hasani-Sadrabadi, E. Dashtimoghadam, R. Nasser, A. Karkhaneh, F.S. Majedi, N.
Mokarram, et al, Cellulose nanowhiskers to regulate the microstructure of perfluorosulfonate
ionomers for high-performance fuel cells, *J Mater Chem A*, 2 (2014), pp. 11334-11340
- [69] A.Z. Peng, A. Morin, P. Huguet, Y. Lanteri, S. Deabate Correction: asymmetric bi-layer
PFSA membranes as model systems for the study of water management in the PEMFC *Phys*
Chem Chem Phys, 16 (2014), p. 23492
- [70] A. Paneri, Y. Heo, G. Ehlert, A. Cottrill, H. Sodano, P. Pintauro, et al, Proton selective
ionic graphene-based membrane for high concentration direct methanol fuel cells, *J Membr*
Sci, 467 (2014), pp. 217-225
- [71] J. S. Yang *et al.*, High Molecular Weight Polybenzimidazole Membranes for High
Temperature PEMFC, *Fuel Cells*, vol. 14, no. 1, pp. 7–15, Feb. 2014.

- [72] S. Subianto, Recent advances in polybenzimidazole/phosphoric acid membranes for high-temperature fuel cells: Recent advances in polybenzimidazole/phosphoric acid membranes, *Polym. Int.*, vol. 63, no. 7, pp. 1134–1144, Jul. 2014.
- [73] C.W. Lin, S.S. Liang, S.W. Chen, J.T. Lai, Sorption and transport properties of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-grafted bacterial cellulose membranes for fuel cell application, *J Power Sources*, 232 (2013), pp. 297-305
- [74] Q.X. Wu, T.S. Zhao, R. Chen, L. An, A sandwich structured membrane for direct methanol fuel cells operating with neat methanol, *Appl Energy*, 106 (2013), pp. 301-306
- [75] H. A. Hjuler, T. Steenberg, C. Terkelsen, T. Holst, H. R. Garcia, and K. Cooper, Performance of the HT-PEM Membrane Electrode Assembly, *ECS Trans.*, vol. 50, no. 2, pp. 1127–1135, Mar. 2013.
- [76] P. Chippar and H. Ju, Numerical modeling and investigation of gas crossover effects in high temperature proton exchange membrane (PEM) fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, no. 18, pp. 7704–7714, Jun. 2013.
- [77] Bahrami H, Faghri A. Review and advances of direct methanol fuel cells: Part II: Modeling and numerical simulation. *J Power Sources*. 2013; 230: 303- 320.
- [78] Guo H, Chen YP, Xue YQ, Ye F, Ma CF. Three- dimensional transient modeling and analysis of two- phase mass transfer in air- breathing cathode of a fuel cell. *Int J Hydrog Energy*. 2013; 38(25): 11028- 11037.
- [79] M. Kvesić, U. Reimer, D. Froning, L. Lüke, W. Lehnert, and D. Stolten, 3D modeling of a 200 cm² HT-PEFC short stack, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 3, pp. 2430–2439, Feb. 2012.
- [80] S. Park, J.-W. Lee, and B. N. Popov, A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 7, pp. 5850–5865, Apr. 2012.
- [81] D. Feroldi and M. Basualdo, Description of PEM Fuel Cells System, in *PEM Fuel Cells with Bio-Ethanol Processor Systems*, M. S. Basualdo, D. Feroldi, and R. Outbib, Eds. London: Springer London, 2012, pp. 49–72.
- [82] A. Su, Y. M. Ferng, J. Hou, and T. L. Yu, Experimental and numerical investigations of the effects of PBI loading and operating temperature on a high-temperature PEMFC, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 9, pp. 7710–7718, May 2012.
- [83] Kianimanesh A, Yu B, Yang Q, Freiheit T, Xue D, Park SS. Investigation of bipolar plate geometry on direct methanol fuel cell performance. *Int J Hydrog Energy*. 2012; 37(23): 18403- 18411.

- [83] Vijayakumar R, Rajkumar M, Sridhar P, Pitchumani S. Effect of anode and cathode flow field depths on the performance of liquid feed direct methanol fuel cells (DMFCs). *J Appl Electrochem.* 2012; 42(5): 319- 324.
- [84] C. Yoonoo, C.P. Dawson, E.P.L. Roberts, S.M. Holmes, Nafion®/mordenite composite membranes for improved direct methanol fuel cell performance, *J Membr Sci*, 369 (2011), pp. 367-374
- [85] S. Mollá, V. Compañ, S. Luis Lafuente, J. Prats, On the methanol permeability through pristine Nafion® and nafion/PVA membranes measured by different techniques. A comparison of Methodologies, *Fuel Cells*, 11 (2011), pp. 897-906
- [86] Z. Jiang and Z.-J. Jiang, *Carbon Nanotubes Supported Metal Nanoparticles for the Applications in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs)*. INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [87] A. A. Lysova, I. I. Ponomarev, and A. B. Yaroslavtsev, Composite materials based on polybenzimidazole and inorganic oxides, *Solid State Ion.*, vol. 188, no. 1, pp. 132–134, Apr. 2011.
- [88] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, F. J. Pinar, and D. Úbeda, Study of flow channel geometry using current distribution measurement in a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Power Sources*, vol. 196, no. 9, pp. 4209–4217, May 2011.
- [89] Ahmed M, Dincer I. A review on methanol crossover in direct methanol fuel cells: challenges and achievements. *Int J Energy Res.* Nov. 2011; 35(14): 1213- 1228.
- [90] Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas, Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications, *Chem Rev*, 110 (2010), pp. 3479-3500
- [91] M. Mamlouk and K. Scott, The effect of electrode parameters on performance of a phosphoric acid-doped PBI membrane fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 2, pp. 784–793, Jan. 2010.
- [92] T. Henriques, B. César, and P. J. C. Branco, Increasing the efficiency of a portable PEM fuel cell by altering the cathode channel geometry: A numerical and experimental study, *Appl. Energy*, vol. 87, no. 4, pp. 1400–1409, Apr. 2010.
- [93] N. Zamel and X. Li, —Non-isothermal multi-phase modeling of PEM fuel cell cathode, *Int. J. Energy Res.*, vol. 34, no. 7, pp. 568–584, Jun. 2010.
- [94] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, F. J. Pinar, E. Mena, and D. Úbeda, Three-dimensional model of a 50 cm² high temperature PEM fuel cell. Study of the flow channel geometry influence, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 11, pp. 5510–5520, Jun. 2010.

- [95] O. Shamardina, A. Chertovich, A. A. Kulikovskiy, and A. R. Khokhlov, A simple model of a high temperature PEM fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 18, pp. 9954–9962, Sep. 2010.
- [96] Wang XD, Yan WM, Duan YY, Weng FB, Jung GB, Lee CY. Numerical study on channel size effect for proton exchange membrane fuel cell with serpentine flow field. *Energy Convers Manag.* 2010; 51(5): 959- 968.
- [97] A.S. Arico, V. Baglio, V. Antonucci Hansan Liu, JiuJun Zhang (Eds.), *Electrocatalysis of direct methanol fuel cells*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009),
- [98] S.K. Kamarudin, F. Achmad, W.R.W. Daud, Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices, *Int J Hydrogen Energy*, 34 (2009), pp. 6902-6916
- [99] Q. Li, J. O. Jensen, R. F. Savinell, and N. J. Bjerrum, High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 5, pp. 449–477, May 2009.
- [100] C. Wannek, W. Lehnert, and J. Mergel, Membrane electrode assemblies for high-temperature polymer electrolyte fuel cells based on poly(2,5- benzimidazole) membranes with phosphoric acid impregnation via the catalyst layers, *J. Power Sources*, vol. 192, no. 2, pp. 258–266, Jul. 2009.
- [101] E. U. Ubong, Z. Shi, and X. Wang, Three-Dimensional Modeling and Experimental Study of a High Temperature PBI-Based PEM Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 10, p. B1276, 2009.
- [102] Zhao TS, Xu C, Chen R, Yang WW. Mass transport phenomena in direct methanol fuel cells. *Prog Energy Combust Sci.* 2009; 35(3): 275- 292.
- [103] Z. Shi and X. Wang, —Two-Dimensional PEM Fuel Cells Modeling using COMSOL Multiphysics, in *Modelling and Simulation*, G. Petrone and G. Cammarat, Eds. I-Tech Education and Publishing, 2008.
- [104] A. D. Le and B. Zhou, A general model of proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources*, vol. 182, no. 1, pp. 197–222, Jul. 2008.
- [105] M. Khakpour and K. Vafai, Analysis of transport phenomena within PEM fuel cells An analytical solution, *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 51, no. 15– 16, pp. 3712–3723, Jul. 2008.
- [106] Z. Shi and X. Wang, Two-Dimensional PEM Fuel Cells Modeling using COMSOL Multiphysics, in *Modelling and Simulation*, G. Petrone and G. Cammarat, Eds. I-Tech Education and Publishing, 2008.

- [107] R.Chen, T.S. Zhao, W.W. Yang, C. Hu, Two-dimensional two-phase thermal model for a passive direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 175 (2008) 276-287.
- [108] T.K. Yeh, C.H. Chen, Modelling and optimizing the performance of a passive direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 175 (2008) 353-362.
- [109] K. Yoshizawa, K. Ikezone, Y. Tasaki, Kramer D., E.H. Lehmann, C.C. Sherer, Analysis of gas diffusion layer and flow field design in a PEMFC using neutron radiography, *J. Electrochemical Society* 155 (2008) B223-227.
- [110] H. Tawfik, Y. Hung, and D. Mahajan, Metal bipolar plates for PEM fuel cell A review, *J. Power Sources*, vol. 163, no. 2, pp. 755–767, Jan. 2007.
- [111] D. F. Cheddie and N. D. H. Munroe, A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, no.7, pp. 832–841, May 2007.
- [112] Y. Shao, G. Yin, Z. Wang, and Y. Gao, Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges, *J. Power Sources*, vol. 167, no. 2, pp. 235–242, May 2007.
- [113] K. Scott, S. Pilditch, and M. Mamlouk, Modelling and experimental validation of a high temperature polymer electrolyte fuel cell, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 37, no. 11, pp. 1245–1259, Oct. 2007.
- [114] V. Saarinen, O. Himanen, T. Kallio, G. Sundholm, K. Kontturi, A 3D model for the free-breathing direct methanol fuel cell: Methanol crossover aspects and validations with current distribution measurements, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 805-815.
- [115] G.B. Jung, A. Su, C.H. Tu, Y.T. Lin, F.B. Weng and S.H. Chan, Effects of cathode flow fields on direct methanol fuel cell-simulation study, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 212-217.
- [116] Yang WW, Zhao TS. A two-dimensional, two-phase mass transport model for liquid-feed DMFCs. *Electrochim Acta*. 2007; 52(20): 6125- 6140.
- [117] Yang WW, Zhao TS, Xu C. Three- dimensional two- phase mass transport model for direct methanol fuel cells. *Electrochim Acta*. 2007; 53(2): 853- 862.
- [118] X. Li, E.P.L. Roberts, S.M. Holmes, Evaluation of composite membranes for direct methanol fuel cells, *J Power Sources*, 154 (2006), pp. 115-123
- [119] P. Piela, R. Fields, P. Zelenay, Electrochemical impedance spectroscopy for direct methanol fuel cell diagnostics, *J Electrochem Soc*, 153 (2006), pp. A1902-A1913
- [120] D. Cheddie and N. Munroe, Mathematical model of a PEMFC using a PBI membrane, *Energy Convers. Manag.*, vol. 47, no. 11–12, pp. 1490–1504, Jul. 2006.

- [121] J. Zhang *et al.*, High temperature PEM fuel cells, *J. Power Sources*, vol. 160, no. 2, pp. 872–891, Oct. 2006.
- [122] D. F. Cheddie and N. D. H. Munroe, Three dimensional modeling of high temperature PEM fuel cells, *J. Power Sources*, vol. 160, no. 1, pp. 215–223, Sep. 2006.
- [123] Ye Q, Zhao TS, Xu C. The role of under-rib convection in mass transport of methanol through the serpentine flow field and its neighboring porous layer in a DMFC. *Electrochim Acta*. 2006; 51(25): 5420- 5429.
- [124] Xu C, He YL, Zhao TS, Chen R, Ye Q. Analysis of Mass Transport of Methanol at the Anode of a Direct Methanol Fuel Cell. *J Electrochem Soc*. 2006; 153: 1358- 1364.
- [125] Wong CW, Zhao TS, Ye Q, Liu JG. Experimental investigations of the anode flow field of a micro direct methanol fuel cell. *J Power Sources*. 2006; 155(2): 291- 296.
- [126] B. Yang, A. Manthiram, Multilayered membranes with suppressed fuel crossover for direct methanol fuel cells, *Electrochem Commun*, 6 (2004), pp. 231-236
- [127] Y.L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt, and R. F. Savinell, Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 1, pp. A8–A16, Jan. 2004.
- [128] L. Li, J. Zhang, Y. Wang, Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell, *J Membr Sci*, 226 (2003), pp. 159-167
- [129] V. Tricoli, N. Carretta, M. Bartolozzi, A comparative investigation of proton and methanol transport in fluorinated ionomeric membranes, *J Electrochem Soc*, 147 (2000), pp. 1286-1290
- [130] Scott K, Taama WM, Argyropoulos P. Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system. *J Power Sources*. 1999; 79(1): 43- 59.