

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



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

**Projet de Fin d'Etudes Pour l'obtention du Diplôme de Master en
Fabrication Mécanique et Productique.**

**THEME :
ETUDE D'UNE PILE COMBUSTIBLE PEMFC
(CONCEPTION, PROTOTYPE ET EXPERIENCE)**

- Réalisés par : Mr. ELOUADAH Abdelhak
Mr. BOUDALI Merouane

- Proposés et encadrés par: Pr. ALLALI Abderrazak
Dr. MEDKOUR Mihoub

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2020/2021.

Remerciement

Nous remercions d'abord ALLAH le tout puissant qui nous a guidés et donnés la force et la volonté de réaliser cette mémoire. Nôtres pensés vont vers nos parents, qui ont toujours cru en nous. C'est grâce à leurs soutient et prières que nous avons accomplis ce travail.

Nous remercions notre promoteur PhD. ALLALI Abderrazak et le Co-promoteur MEDKOUR Mihoub d'avoir pris en charge et aidé tout au long du projet. Et de nous avoir orientés avec ces précieux conseils et son soutien moral vue ces dernières conséquences du COVID_19.

Remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui ont de près ou de loin à l'évaluation de cette mémoire. Enfin, nous tenons aussi à remercier les jurés pour avoir accepté et de juger notre travail.

Dédicace

À tous ceux qui me sont chers et proches,

Aux deux plus beaux créatures que Dieu a créée sur terre,

À ces sources de tendresse, de patience et de générosité,

À ma mère et mon père !

À tous mes frères et sœurs, ainsi que leurs enfants

À mes beaux-parents et à toute ma famille

À tous mes amis et collègues

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer

ملخص

النوع الأكثر دراسة من خلايا الوقود هو خلية وقود الغشاء ذات التبادل البروتوني، والمعروفة أيضا باسم PEMFC. والهدف الرئيسي من هذه الأطروحة هو نمذجة تدفقات الغاز والمياه داخل خلية من نوع، PEMFC وتحقيقا لهذه الغاية، نموذجان وتم تطوير نقل جماعي ثلاثي الأبعاد أحادي المرحلة وثابت. وتعرض معادلات الحفظ التي تحكم الظاهرة الفيزيائية المدروسة وكذلك الظروف المحدودة والخواص المختلفة للتدفق. ومن خلال هذه المعادلات المكيفة مع النموذج، يتم تقديم عرض للأداة العددية المستخدمة COMSOL 5.5. ويستخدم النموذج المختار في دراستنا لتقييم تأثير البارامترات الفيزيائية (سرعة إدخال الغاز، ودرجة حرارة إدخال الغاز) على توزيع الكواشف، في العناصر المختلفة التي تشكل البطارية والأداء. وتمكنت نتائج المحاكاة من إظهار تأثير درجة الحرارة على الأداء الكهربائي للبطارية.

Résumé

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

L'objectif principal de cette thèse est la modélisation

Des écoulements des gaz et d'eau au sein d'une cellule de type PEMFC, dans ce but, deux modèles bidimensionnels, monophasique, stationnaire de transport de masse a été développés.

Les équations de conservation régissant le **phénomène** physique étudié ainsi que les conditions aux limites et les différentes propriétés de l'écoulement sont présentées. A travers ces équations adaptées au modèle, une présentation de l'outil numérique utilisé COMSOL 5.5 est faite.

Le modèle choisi dans notre étude est employé, pour évaluer l'influence des paramètres physiques (la vitesse d'entrée des gaz, la température d'entrée des gaz) sur la distribution des réactifs, dans les différents éléments constituant la pile **et la performance**.

Les résultats de simulation ont pu montrer l'influence de la température sur les performances électriques de la pile.

Mots-clés :

Mots-clés - PEMFC, Modélisation, transport de l'eau, milieu poreux, performance, COMSOL 5.5.

Abstract

The proton exchange membrane fuel cell is known as PEMFC is the type most studied.

The main objective of this thesis is the modeling in this work, we focus on the modeling of flows of gas and water in a PEM cell, for this purpose, three 3D-dimensional models, single-phase, stationary of mass transport is developed.

Conservation's equations governing the physical Phenomenon studied, the limited conditions and different properties of the flow are presented. Through these equations adapted to the model, a presentation of the used digital tool COMSOL 5.5 is made.

The model chosen in our study is used to evaluate the influence of physical parameters (velocity inlet of gas, temperature inlet of gas) on the reagent distribution in the different components of the cell and performance.

The simulation results have shown the influence of temperature on the electrical performance

Key words: Proton Exchange Membrane Fuel Cell, modeling, water transport, porous media, performance, COMSOL 5.5.

Table de matières

Remerciement:	II
Dédicace:	III
Résumé :	VI
Liste des figures:	X
Liste des tableaux :	XIV
Nomenclature :	XV
Introduction Générale :	1
Chapitre I : Introduction à la filière technologique des piles à combustible	3
I.1 Introduction :.....	3
I.2 Pile à combustible :	3
I.2.1 Piles à combustible dans la société :	4
I.2.2 Histoire des piles à combustible :	4
I.2.3 Description et fonctionnement :	5
I.2.4 Types de piles à combustible :	6
a. Pile à combustible à membrane d'électrolyte de polymère :	7
b. Pile à combustible au méthanol direct (PEMFC).....	7
c. Pile à combustible alcaline (AFC) :	7
d. Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC) :	8
e. Cellule de combustible de carbonate fondu (MCFC) :	8
f. Pile à combustible à oxyde solide (SOFC) :	8
I.2.5 Avantages et inconvénients :	8
I.2.6 Applications :	10
a. L'Energie stationnaire :	10
b. Le transport :	11
c. La charge des portables :	11
I.3 Pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) :	11

I.3.1	Structure de PEMFC :	12
I.4	Etat de l'art :	13
I.4.1	Chercheurs :	14
I.5	Conclusion :	17
Chapitre II	Modèle mathématique de la pile à combustible PEM	18
II.1	Introduction :	18
II.2	Ecriture du modèle :	18
II.2.1	Equation de continuité :	18
II.2.2	Equation de quantité de mouvement :	18
II.2.3	Equation de conservation des espèces :	19
II.3	Tension de la cellule :	21
II.3.1	Tension de Nernst :	22
II.3.2	Polarisation d'activation :	22
II.3.3	Polarisation ohmique :	22
II.3.4	Polarisation de concentration :	23
II.4	Conclusion :	23
Chapitre III	Développement de modèle par Comsol Multiphysics	24
III.1	Introduction.....	24
III.2	Algorithme de la Comsol Multiphysics :	24
III.3	Géométrie et paramètres du modèle :	33
III.4	Conclusion	35
Chapitre IV	Résultats et discussion	36
IV.1	Validation du modèle :	36
IV.2	Etude de cas de base pour les plans x-y et y-z :	36
IV.3	Effet de la porosité de couche de diffusion anodique CDA :	41
IV.4	Effet de la porosité de la membrane (M) :	46
IV.5	Effet de la vitesse de l'air d'admission sur les performances du HT-PEMFC :	48
IV.6	Effet de la vitesse de l'hydrogène d'injection sur les performances du HT-PEMFC :	50
IV.7	Conclusion :	51
Chapitre V	Confirmation des résultats expérimentaux et théoriques	52
V.1	Introduction :	52

V.2 L'objectif :	52
V.3 Efficacité de la pile à combustible PEM :	52
V.4 Efficacité de l'électrolyseur PEM :	60
V.5 Efficacité de la pile à combustible PEM :	63
V.6 Conclusion :	65
Conclusion générale	66
Bibliographie	68

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique d'une pile à combustible produisant de l'électricité à partir d'un combustible.....	3
Figure I.2 : Coupe transversale de la pile à combustible générale.....	6
Figure I.3 : Exemples d'applications des piles à combustible (Courtoisie de Honda, Ballard, Samsung, Shell, Jadoo, Motorola, Suzuki, Compagnie XX25, Pearl Hydrogène, Yamaha, DaimlerChrysler et Plug Power Inc)	10
Figure I.4 : représente Principe de fonctionnement et la structure d'une pile à combustible (PEMFC).[10].....	13
Figure III.1 : Sélection de “Model Wizard” dans ComsolMultiphysics.....	24
Figure III.2 : Sélection de la “Space Dimension”.....	24
Figure III.3 : Sous-physique de la physique électrochimique.....	25
Figure III.4 : Physique ajoutée pour la modélisation PEMFC.....	26
Figure III.5 : Sélection des études dans ComsolMultsPhysics.....	26
Figure III.6 : Section « Paramètres » dans MultiphysicsComsol.....	27
Figure III.7 : Section « Matériaux » dans MultiphysicsComsol.....	28
Figure III.8 : Outil « Définitions » dans la section “Component” de ComsolMultiphysics.....	28
Figure III.9 : Section “Geometry” dans ComsolMultiphysics.....	29
Figure III.10 : Sondes de domaine du modèle PEMFC.....	29
Figure III.11 : Section « Insulation » et son paramétrage dans ComsolMultiphysics.....	30
Figure III.12 : Physique « Reacting Flow of Porous Media »et ses sous-sections.....	30

Figure III.13 : Section « Transport Propertie » et ses paramètres dans Comsol Multiphysics..	31
Figure III.14 : Types de séquence de l'outil « Mesh » dans ComsolMultiphysics.....	31
Figure III.15 : Tailles d'éléments de maille disponibles dans ComsolMultiphysics.....	32
Figure III.16 : Outil « Study » dans Comsol Multiphysics.....	32
Figure III.17 : Types de solveurs dans« Stationary Solver ».....	33
Figure III.18 : Outil « Results » dans Comsol Multiphysics.....	33
Figure IV.1.a : Données expérimentales moyennes (Jung et al., 20005) [63].....	36
Figure VI.1.b : Résultats de modélisation (Jung et al., 20005) [63].....	37
Figure IV.2 : Performances de la pile à combustible, tension (V) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation ($a-(60^{\circ}C), b-(70^{\circ}C), c-(80^{\circ}C)$), avec $1(Mol/L)$ de l'hydrogène.....	38
Figure IV.3 : Performances de la pile à combustible, tension (V) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation ($80^{\circ}C$), ($70^{\circ}C$), ($60^{\circ}C$), avec $1(Mol/L)$ de l'hydrogène tracer avec l'OriginPro8.....	39
Figure IV.4 : Performances de la pile à combustible, tension en fonction de la densité de courant. Conditions de modélisation, $a-1(mol/l), b-1.5(mol/l), c-2(mol/l)$, à ($60C^0$) ..	39
Figure IV.5 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 ($60C^0$)	40
Figure IV.6 : 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, ($(80C^0), (70C^0), (60C^0)$), avec $1(Mol/L)$ de l'hydrogène tracé avec l'OriginPro8.....	40
Figure IV.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 l'hydrogène avec ($60C^0$) tracé avec l'OriginPro8.....	42

Figure IV.8 : Répartition des concentrations (a) de l'hydrogène à l'anode, (b) de l'oxygène à la cathode (c) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CD $\varepsilon_{agdl} = 0.1$ et $\varepsilon_{mem} = 0.1$	43
Figure IV.9 : Répartition des concentrations a) de l'hydrogène à l'anode, b) de l'oxygène à la cathode c) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CD $\varepsilon_{agdl} = 0.3$ et $\varepsilon_{mem} = 0.1$	44
Figure IV.10 : Répartition des concentrations (a) de l'hydrogène à l'anode, c) de l'oxygène à la cathode b) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CD $\varepsilon_{agdl} = 0.5$ et $\varepsilon_{mem} = 0.1$	45
Figure IV.11 : Effets de la porosité du CD sur les performances de la pile à combustible PEMFC (a) $\varepsilon_{CDA} = 0.5$,(b) $\varepsilon_{CDA} = 0.3$,(c) $\varepsilon_{CDA} = 0.1$	45
Figure IV.12 : Effets de la porosité du CD sur les performances de la pile à combustible PEMFC $\varepsilon_{CDA} = 0.1$, $\varepsilon_{CDA} = 0.3$, $\varepsilon_{CDA} = 0.5$	46
Figure IV.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'Origin Pro8.....	46
Figure IV.14 : Effets de la porosité de la membrane sur les performances d'une pile à combustible PEMFC a - $\varepsilon_{mem} = 0.29$ b - $\varepsilon_{mem} = 0.18$	49
Figure IV.15 : Effets de la porosité de la membrane sur les performances d'une pile à combustible PEMFC a - $\varepsilon_{mem} = 0.29$ b - $\varepsilon_{mem} = 0.18$ tracer avec Origin pro8.....	49
Figure IV.16 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) $U_{air} = 0.1(m/s)$	50
Figure IV.17 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 Origin Pro 8.....	51
Figure IV.18 Effet de la vitesse d'entrée de l'hydrogène sur les performances de la pile à combustible PEMFC cote cathodique (a) $U_{H_2} = 0.1(m/s)$ (b) $U_{H_2} = 1(m/s)$	52
Figure V.1 : Montage expérimental : Rendement de la pile à combustible[60].....	54

Figure V.2 : Schéma électrique : caractéristique et efficacité de la pile à combustible.....	55
Figure V.3 : Principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM.....	55
Figure V.4 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEM.....	56
Figure V.5 : Ligne caractéristique courant-tension d'un électrolyseur PEM.....	59
Figure V.6 : Courbe caractéristique courant-tension d'une pile à combustible PEM.....	61
Figure V.7 : Volume de l'hydrogène généré par l'électrolyseur PEM en fonction du temps à différents courants I.....	63

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Caractéristiques principales des différents types des piles à combustible.....	6
Tableau 1.2 : Conductivité et accroissement d'hydrogène pour les différentes membranes composites.	15
Tableau III.1 : Géométries et paramètres de fonctionnement.....	33
Tableau III.2 : Propriétés des électrodes et de la membrane.....	34
Tableau III.3 : Propriétés électrochimiques.....	34
Tableau III.4 : Diffusivités binaires à 1atm et à la température de la pile.....	35
Tableau V.1 : Caractéristique courant-tension de l'électrolyseur PEM.....	57
Tableau V.2 : Ligne caractéristique de la pile à combustible PEM.....	58
Tableau V.3 : Volume de l'hydrogène généré par l'électrolyseur PEM en fonction du temps (I= 1.02 A U=1.71V).....	60
Tableau V.4 : Volume de l'hydrogène généré par l'électrolyseur PEM en fonction du temps (I= 2.01 A U=1.83V).....	60
Tableau V.5 : Rendement de gaz dans les deux cas I=1.02A, V=1.71V et I=2.01A, V=1.83V.....	61
Tableau V.6 Rendement de l'électrolyseur dans les deux cas I=1.02A, V=1.71V et I=2.01A, V=1.83V.....	62
Tableau V.7 : (résistance de charge 1 Ω) $P_{amb} = 984$ hPa $T = 22^{\circ}\text{C}$	63
Tableau V.8 : (résistance de charge 2 Ω) $p_{amb} = 984$ hPa $T = 23^{\circ}\text{C}$	63
Tableau V.9 : Consommation de gaz dans les deux cas I=1.02A, V=1.71V et I=1.02A, V=1.71V.....	64
Tableau V.10 : comparaison des deux résultats de la chaleur de condensation Huet de la chaleur d'énergie électrique Ho.....	65

Nomenclature

Lettres latines

Symbole	Description	Unité
A	Surface d'électrode	m^2
b	Pente de Tafel	\bar{V}
D	Coefficient de diffusion	$m^2 \cdot s^{-1}$
E	Potentiel standard de la réaction	V
F	Constante de Faraday	$96485 C \cdot mol^{-1}$
i	Densité de courant	$A \cdot m^{-2}$
i_0	Densité de courant d'échange	$A \cdot m^{-2}$
J	Densité volumique	$A \cdot m^{-3}$
K	Perméabilité	m^2
k	Conductivité thermique	$W \cdot m^{-1} K^{-1}$
M	Masse molaire	$Kg \cdot mol^{-1}$
n	Nombre d'électrons échangés lors de la réaction.	
P	Pression	$\bar{P}a$
R	Constante des gaz parfait	$8.314 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$.
S	Terme source	$W \cdot m^{-3}$
T	Température	K
V	Potentiel électrique	V
u v,	Vitesses des gaz	$m \cdot s^{-1}$.
x	Abscisse	m
y	Ordonné	m

Lettres grecques

Symbole	Description	Unité
ε	Porosité	-
s_m	Conductivité de la membrane	(S/m)
H_m	Epaisseur de la membrane	(m)
η	Surtension / chute de tension	V
λ	Teneur en eau de la membrane	mol_{H_2O}/mol_{SO_2}
μ	Viscosité dynamique	$Kg.m^{-1}s^{-1}$
ρ	Masse volumique	$Kg.m^{-3}$
σ	Conductivité de membrane	$S.m^{-1}$
ΔS	Entropie de la réaction	$J.mol^{-1}.K^{-1}$

Abréviation

PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell.

DMFC : Direct Méthanol Fuel Cell.

AFC : Alcaline Fuel Cell.

PAFC : Phosphorique Acide Fuel Cell.

MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell.

SOFC : Solide Oxyde Fuel Cell.

PAC : Pile à Combustible.

GDL : Couche de Diffusion Gaz (Gaz Diffusion Layer).

SSO : Salp Swarm Optimizer.

PEM : Proton Exchange Membrane.

HT-PEMFC : Haut Température Proton Exchange Membrane Fuel Cell.

BT-PEMFC : Bas Température Proton Echange Membrane Fuel Cell.

LU : Lower Upper.

DDP : Diminution De la Performance.

CDA : Couche de Diffusion Anodique.

CD : Couche de Diffusion.

CC : Couche Catalyseur.

CDs : Couches Catalyseur.

CCA : Couche Catalyseur Anodique.

M : porosité de la Membrane.

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).

Récemment, la cellule combustible à Hydrogène (PEMFC) 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 influe fortement sur la performance des piles à combustible. Notons bien que les phénomènes qui Entravent le bon fonctionnement de la cellule repositionnent aux membranes. La pile PEMFC a une variété de paramètres qui affectent la performance globale. Ces paramètres sont les suivants : Concentration de Hydrogène, la température de fonctionnement, le débit d'Hydrogène et l'épaisseur de la membrane. En optimisant ces paramètres, le rendement élevé de PEMFC peut être obtenue tout en conservant le croisement d'Hydrogène.

Les caractéristiques obtenues d'une membrane doivent être utilisés comme des entrées dans un modèle mathématique pour prédire la performance de PEMFC correspondant. Ainsi, au lieu d'avoir seulement une prévision de la performance PEMFC 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 PEMFC 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 essentiellement composé de cinq parties partagées comme suit.

Le premier chapitre introduit l'Hydrogène comme un vecteur énergétique pouvant être produit de différentes manières et employé dans plusieurs applications. Les différentes

Introduction générale

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 dans cette première partie. Ce chapitre a inclus aussi un état d'art sur les piles à combustibles.

Dans le chapitre 2, 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 3 le modèle 3D défini au-dessus a été mis en œuvre au moyen du logiciel commercial COMSOL Multiphysics version 5.5 a, après avoir validé le modèle choisi dans le chapitre précédent.

Nous traitons ensuite au chapitre 4, les résultats de simulations numériques en configuration 3D de transfert de masse dans les différentes couches de la pile. Nous avons utilisé pour cela. Ensuite on étudie les effets des différents paramètres qui influent sur la performance de cette pile.

Dans le chapitre 5, on présente en détail le banc d'essai, les tests réalisés ainsi que tous les résultats expérimentaux obtenus. Effectivement, ce travail de maîtrise n'est pas un travail expérimental. La partie expérimentale n'est, dans le cadre de ce travail, qu'un outil de validation du modèle. Aussi, on cherche ici principalement à aboutir aux conclusions en termes de validation (ou non) du modèle.

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.

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.

CHAPITRE I

I.1 Introduction

Les piles à combustible se différencient selon la nature de leur électrolyte, par le niveau de leur température de fonctionnement, leur architecture et leurs domaines d'applications dans les quels chaque type peut être utilisé.

Dans ce chapitre, on a décrit les éléments de base impliqués dans les systèmes de piles à combustible. On a donné l'importance des piles à combustible dans la société et l'historique des piles à combustible, les différents types de piles à combustible, les avantages et les inconvénients, les domaines d'application de la pile à combustible, le fonctionnement et la structure de PEMFC, l'état de l'art, ainsi le tableau de conductivité et accroissement d'hydrogène pour les différentes membranes composites.

I.2 Pile à combustible

Une pile à combustible est un générateur d'électricité qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique (**Figure 1.1**). 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 [1].

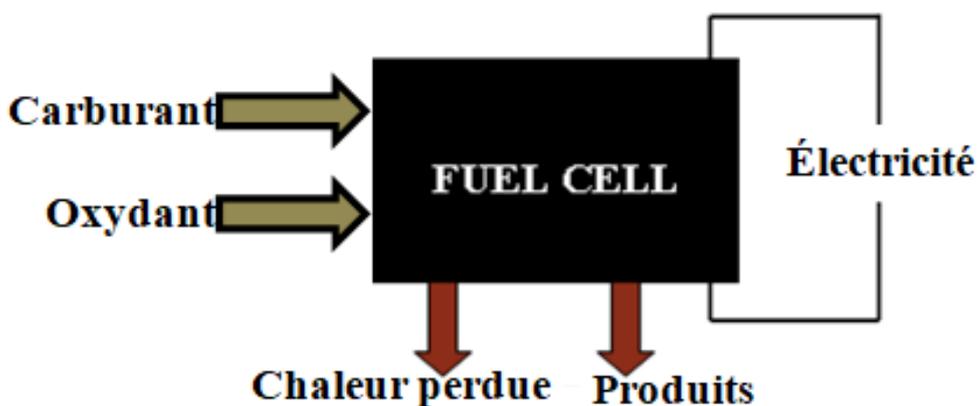


Figure I.1 : Représentation schématique d'une pile à combustible produisant de l'électricité à partir d'un combustible.

Chapitre I : Introduction à la filière technologique des piles à 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.

I.2.1 Piles à combustible dans la société

L'utilisation des combustibles fossiles, qui répondent à environ 80% de la demande énergétique mondiale, pose deux problèmes. Le premier problème est qu'ils sont limités en quantité. 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 vie animale.

L'utilisation des combustibles nucléaires comme remplaçant, 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.

L'énergie renouvelable a également des impacts sur l'environnement. Malgré les avantages de l'utilisation des énergies renouvelables, les sources sont insuffisantes pour produire la quantité d'énergie mondiale demandée. En conséquence, les piles à combustible apparaissent comme une solution efficace et écologique et un complément à l'énergie renouvelable.

I.2.2 Histoire des piles à combustible

L'effet pile à combustible est découvert par l'Allemand Christian Schönbein en 1839. Le premier modèle de laboratoire de pile à combustible est réalisé par William R. Grove sur les

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

trois années suivantes. En 1889, Ludwig Mond et Carl Langer donnent à la pile à combustible son nom et sa forme actuelle Francis T. Bacon reprend les études de la pile à combustible en 1932 et réalise un premier prototype de 1 kW en 1953, puis de 5 kW en 1959. Ce prototype servira de modèle pour les futures piles à combustible utilisées lors des missions spatiales Apollo.

Le très long écart de temps (plus d'un siècle) qui s'est écoulé entre la réalisation du premier modèle de pile à combustible et les premières utilisations s'explique par le très fort développement qu'ont connu les autres types de générateurs d'énergie électrique et par le fait que le coût des matériaux utilisés dans la pile à combustible reste encore actuellement élevé [2].

I.2.3 Description et fonctionnement 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. 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. 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 [3].

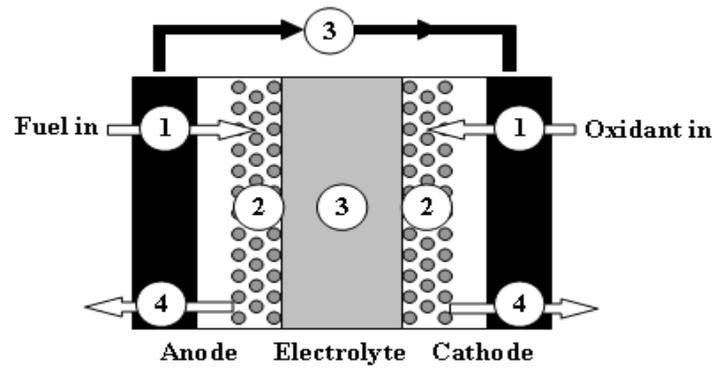


Figure I.2 : Coupe transversale de la pile à combustible générale [44].

I.2.4 Types de piles à combustible

Les piles à combustible sont classées par leur matériau électrolytique. Il existe plusieurs types des piles à combustible qui sont développées pour différentes applications. Tous les types de piles à combustible sont basés sur les mêmes principes électrochimiques, ils fonctionnent tous à des températures et des matériaux différents, comme le montre le **Tableau 1.1** [4].

Tableau I.1 : Caractéristiques principales des différents types des piles à combustible.

Type de pile à combustible	Électrolyte	La charge transportée	Température de fonctionnement	Compatibilité carburant
1	2	3	4	5
PEMFC	Membrane polymère	H ⁺	20-80°C	Hydrogène
DMFC	Membrane polymère	H ⁺	20-80°C	Méthanol
PAFC	Phosphorique liquide	H ⁺	200°C	Hydrogène
AFC	Hydroxyde de potassium liquide	OH ⁻	60-220°C	Hydrogène

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

1	2	3	4	5
MCFC	Carbonate fondu	CO_3^{2-}	650°C	Hydrogène et Méthane
SOFC	Céramique	O^2	600-1000°C	Hydrogène, Méthane Et Carbone

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

Les piles à combustible à électrolyte polymère utilisent une membrane polymère comme électrolyte. Le combustible utilisé dans ce type de piles à combustible est l'Hydrogène et l'Oxygène pur oxydant ou de l'air. Le porteur des charges dans ce type de pile à combustible est l'ion Hydrogène (proton), la température de fonctionnement est inférieure à 80°C.

b Pile à combustible au méthanol direct (DMFC)

La pile à combustible au Méthanol direct utilise une membrane polymère comme électrolyte. Le porteur des charges dans ce type de pile à combustible est l'ion Hydrogène (proton). La température de fonctionnement est inférieure à 100°C. son principe est le même que le PEMFC. À l'anode l'Hydrogène est divisé en protons et électrons. L'électrolyte bloque le passage des électrons, ils empruntent donc un autre chemin pour rejoindre la cathode ou ils se créent du courant électrique et la chaleur (circuit fermé). Les protons eux traversent l'électrolyte ou ils arrivent à la cathode et se combinent avec l'Oxygène pour former de l'eau.

c Pile à combustible alcaline (AFC)

Les Piles à combustible Alcalines utilisent un électrolyte qui est une solution aqueuse d'Hydroxyde de Potassium (KOH). 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. Les réactions dans ce type de pile à combustible produisent de l'électricité et de la chaleur.

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

d Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)

Les piles à combustible acide Phosphorique (PAFC) utilisent comme électrolyte l'acide Phosphorique. Le porteur des charges dans ce type de pile à combustible est l'ion Hydrogène (proton). Les PAFC fonctionnent à des températures plus élevées(200°C), a l'anode l'Hydrogène est divisé en protons et électrons. L'électrolyte bloque le passage des électrons, ils empruntent donc un autre chemin pour rejoindre la cathode ou ils se créer du courant électrique et la chaleur (circuit fermé). Les protons eux transversent l'électrolyte ou ils arrivent à la cathode et se combinent avec l'Oxygène pour former de l'eau.

e Cellule de combustible de carbonate fondu (MCFC)

Les piles à combustibles de carbonate fondu (MCFC) utilisent un électrolyte composé d'un mélange fondu de sels de carbonate (le carbonate de Lithium et le Carbonate de Potassium). Les MCFCs fonctionnent à des températures élevées(650°C). Lorsqu'ils sont chauffés, ces sels fondent et deviennent conducteurs d'ions Carbonate (CO_3^{-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.

f Pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

La pile à combustible à oxyde solide (SOFC) utilise l'électrolyte qui est un matériau céramique mince et solide (Oxyde Solide) qui est conducteur aux ions oxygène (O^{2-}). Les SOFC fonctionnent à plus haute température qui est en développement. Pour fonctionner à de telles températures élevées(600-1000°C). Le porteur de charge dans la SOFC.A 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.

I.2.5 Avantages et inconvénients

On a plusieurs avantages à propos des piles à combustible, ils sont une technologie énergétique très prometteuse. Les avantages de la PEMFC peuvent être comme suit [5] :

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

- **Faible émission :** A le fonctionnement de la pile à combustible, les seuls produits utilisés sont l'eau et l'air, donc cette technologie est une amie à l'environnement et la couche d'ozone ou elle est insupportable à la pollution.
- **Rendement élevé :** Les piles à combustible n'utilisant pas la combustion, ou l'efficacité de conversion de puissance peut être élevée que celles des moteurs thermiques.
- **Longue durée de vie :** les piles à combustible n'ont pas de pièces mobiles, alors il n'y aura pas de changement de Pièces, donc elles aient une longue durée de vie.
- **Le côté financier :** Les piles à combustible produites en série peuvent être nettement moins chères que les centrales électriques traditionnelles.
- **La production :** les piles à combustibles ont de très bons produits énergétiques ou il y a de bonne précision .et réduction de la consommation de l'énergie par rapport à des solutions traditionnelles.
- **Taille et poids :** les piles à combustible sont faites dans plusieurs formes de tailles, où elles les rendent dans des plusieurs applications, Elles prennent un petit espace.
- **Faible vibration et un travail silencieux :** les piles à combustible ne délivrent pas les sons dans ces opérations.

Avec tous ces avantages des piles à combustibles sauf qu'elles ne sont pas vider des inconvénients :

- **Hydrogène :** L'Hydrogène dans les opérations n'existe pas pur dans l'air ou il est toujours accord donné avec l'oxygène et le carbone aussi bien avec l'azote, donc il y a une petite difficulté pour le fabriquer, pour le stock d'hydrogéné il faut des astuces un peu spéciales avec une faible température et grande pression, a conséquence se coute plus chère.
- **Catalyseur a cout élevé :** les piles à combustibles ont des catalyseurs qui se coute très chères, ce qui faite un défaire chez les investisseurs d'adapter cette technologie.
- **Nouvelle technologie :** les piles à combustibles sont une nouvelle technologie fait un regret chez les entreprises à cause du manque d'informations et de l'utilisateur de cette technologie, ainsi les problèmes techniques et la disponibilité de catalyseur (l'élément principale).

Il y aura une disparité entre la demande et la disponibilité des combustibles fossiles.

I.2.6 Applications

Mondialement, la compréhension et l'utilisation de la nouvelle technologie des piles à combustibles augmente, et étend des plusieurs domaines d'application. Les piles à combustible apparaissent comme l'une des solutions pour produire de l'énergie propre, car les piles à combustible peuvent être utilisées pour augmenter la production d'énergie en fonction de la demande. Il y a trois domaines d'application de cette technologie qu'ils jouent un rôle très important à l'avenir qui sont l'énergie stationnaire, le transport et l'énergie portable (**Figure 1.5**) [5].



Figure I.3 : Exemples d'applications des piles à combustible (Courtoisie de Honda, Ballard, Samsung, Shell, Jadoo, Motorola, Suzuki, Compagnie XX25, Pearl Hydrogène, Yamaha, DaimlerChrysler et Plug Power Inc.).

a L'énergie stationnaire

Les piles à combustible peuvent produire d'électricité pour de nombreux industriels (les maisons, les commerces, les institutions et l'industrie), il est concerné sur deux domaines qui sont la production collective et la production domestique.

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. Dans ces applications, la capacité de produire de l'électricité et du chauffage sur

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

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.

b Le transport

Les piles à combustible peuvent également être utilisées dans les camions, les scooters, les bicyclettes, les voitures (, Honda, Hyundai, Mazda, Mitsubishi) les voiturettes de golf, les avions, et...etc. 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 transbordeurs, les bateaux de ravitaillement, les remorqueurs, les sous-marins. Pour les applications de transport de piles à combustible, l'un des développements les plus importants concerne le traitement du combustible (des strictes doivent être imposées au traitement des carburants de transport comme l'essence et le Méthanol).

c La charge des portables

Les piles à combustible jouent un grand rôle dans l'alimentation du monde de télécommunication comme les téléphones, les tablettes et les ordinateurs, ou plusieurs entreprises ont prouvé que les piles à combustible pouvant alimenter le téléphone portables une longue durée, et ainsi que l'ordinateur portable. Les entreprises veulent améliorer le monde de télécommunication et le développer plus en plus puisque ce monde est très nécessaire dans la société. il y a aussi d'autres applications pour les piles à combustible comprennent des serrures d'hôtels et des détecteurs de fumée.

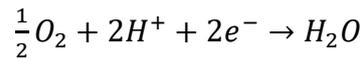
I.3 Pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC)

Une pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) est une pile électrochimique qui génère de l'électricité à partir de l'oxydation de l'hydrogène 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. A l'anode, on observe l'oxydation de l'hydrogène :



Les protons produits migrent jusqu'à la cathode à travers la membrane échangeuse de protons où ils sont récupérés par le dioxygène qui est alors réduit :

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



(1.2)

Réaction globale :



Ces piles fonctionnent à une température inférieure à 80 °C. La faible température de fonctionnement leur confère une aptitude à démarrer relativement rapidement. Ces piles présentent certains avantages, on peut citer :

- L'électrolyte est solide. Il n'y a donc pas de risque de fuite de l'électrolyte.
- La température de fonctionnement est faible ce qui permet à avoir un démarrage rapide.

I.3.1 Structure de PEMFC

- **plaque bipolaire** : c'est une plaque qui doit conduire qui doit diriger les gaz dans les canaux elle doit conduire l'électricité pour récupérer les électrons elle doit permettre de séparer l'hydrogène et l'oxygène afin d'éviter une explosion éventuelles doit permettre d'évacuer la chaleur elle assure les support mécanique de la cellule et elle permet éventuellement d'évacuer des gaz notamment de l'air qui est en excédent, l'azote principalement et l'eau qui produit par la réaction chimique [6].
- **Couche de diffusion GDL** : la couche de diffusion qui est généralement une feuille ou un tissu de carbone pour eux qui happe donc pour rôle de diffuser les gaz sur l'ensemble de la couche catalytique d'évacuer l'eau produit par la réaction elle doit aussi conduire l'électricité doit fait qu'elle soit en carbone conduire la chaleur pour l'évacuer et elle assure un certain maintien mécanique qui évite que la forme des canaux vienne détruire la membrane [6].
- **couche catalyseur** : la couche catalytique qui est formé de particules de carbone sur les quelles sont leurs effets les particules de platine plus petit éventuellement mélange une solution d'avion, l'avion qui la solution qui est utilisé pour produire la membrane donc cette couche catalytique et la beaucoup fonctions elle doit permettre diffusion des gaz pour qu'il puisse réagir elle doit catalyser les réactions doit permettre proton de passer dans la membrane nous elle doit conduire l'électricité vers les couche diffusions elle doit avoir une surface la plus importante possible pour augmenter la puissance de notre pile à combustible à volume équivalent elle doit avoir une durée vie la plus importante

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

possible et on s'efforce de faire en sorte qu'elle résiste à toute forme d'emprisonnement comme le monoxyde de carbone qui peut ruiner les pile à combustible assez rapidement [6].

- **Membrane** : la membrane qui est fait d'un polymère nation contenant des ions carboxyliques avec du fluor même qui la propriété de ne pas conduire l'électricité mais des conduire protons ce qui rende possible doute la réaction elle doit aussi garantir l'étanchéité de façon à éviter qui l'hydrogène et l'oxygène de mélange directement et provoque une explosion [7].

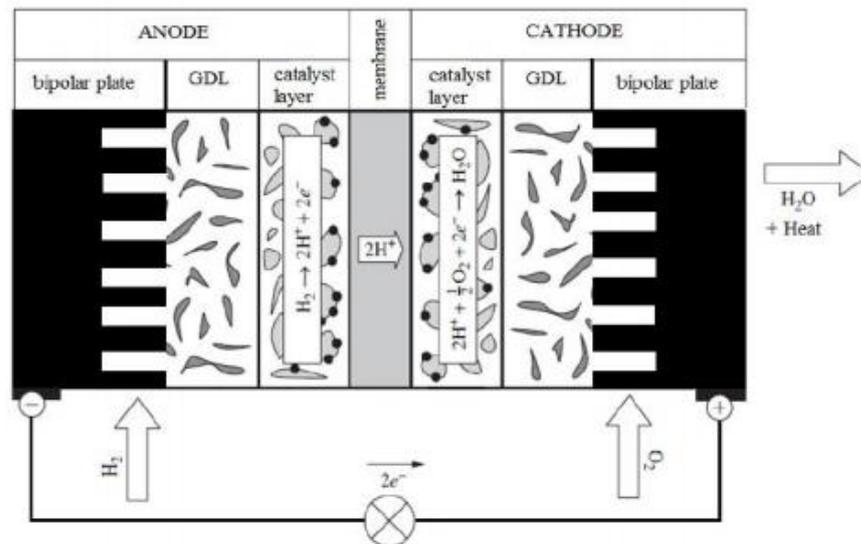


Figure I.4: représente Principe de fonctionnement et la structure d'une pile à combustible (PEMFC) [10].

I.4 Etat de l'art :

La plupart des efforts de recherche actuels sur les nouveaux matériaux pour pile à combustible basse température (PEMFC) visent à l'augmentation des performances (augmentation des rendements, augmentation des puissances spécifiques, diminution des quantités de platine, diminution de l'encombrement et de la masse), l'augmentation des stabilités mécanique, thermique et électrochimique, la diminution des coûts, l'élargissement du domaine de température au-delà de la plage de température 20- 80°C, aussi bien pour les applications dans la gamme de puissance moyennes 50 W – 10 kW destinés à la production d'énergie délocalisée stationnaire ou mobile, que les puissances plus élevées 20 – 80 kW pour les applications automobile, ou >200 kW pour le résidentiel collectif ou les applications industrielles. Un fonctionnement à température plus élevée permettrait de répondre à un certain nombre de problèmes technologiques propres non seulement au cœur de piles mais aussi relatifs

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

au système. Une température plus élevée augmente les vitesses des réactions aux électrodes, optimise les performances et le rendement de la pile, permet une meilleure récupération de la chaleur, et produit une chaleur de meilleure qualité dans le cas de la cogénération pour les applications résidentielles. Pour l'application véhicule, l'augmentation de la température permet de s'affranchir d'un système de refroidissement et d'évacuation de la chaleur complexe à mettre en œuvre et encombrant [8].

I.4.1 Chercheurs

- **YOUCEFIA et TELEMCANI B** : Ont présenté une modélisation mathématique d'une pile PEMFC qui prend en considération l'effet de la température et de la pression sur les caractéristiques de la pile. La simulation sous l'environnement Matlab a permis d'obtenir un rendement compris entre 30% et 45%. Le modèle est utilisé pour des applications hybrides.
- **Mr. ATTIA E** : a présenté une méthode d'optimisation Salp Swarm Optimizer (SSO) pour identifier les valeurs optimales des paramètres inconnus du modèle électrochimique d'une pile PEMFC. Une fonction objective est formulée pour adapter les résultats obtenus par le modèle proposé aux données de tension mesurées. Deux cas d'étude ont été considérés pour des piles PEMFC déjà commercialisées. L'auteur a montré que la méthode utilisée converge rapidement et les résultats obtenus sont meilleurs comparativement à d'autres méthodes d'optimisation. Il a recommandé que la méthode SSO soit un outil efficace pour résoudre d'autres problèmes d'optimisation plus complexes.

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

Tableau 1.2 : Conductivité et accroissement d'hydrogéné pour les différentes membranes composites.

Réf.	Nano composites	Conductivité protonique S/cm.	Densité puissances mAcm ⁻²
1	2	3	4
[9]	sulfonated poly (phthalazine one ether sulfone ketone) (SPPEsk)	1.3×10 ⁻² à 3.0×10 ⁻²	/
[10]	Polyéther-éther-cétone sulfoné à l'acide tungsto silicique supporté sur silice- l'aluminium oxydé	6.1×10 ⁻² (s/cm)	/
[11]	Sulfone Poly (arylène éther sulfone) -silice SPAES-SiO ₂ .	0.1	234.8
[12]	Poly-(vinylidene-fluorid-hexa fluoropropylène) (PVdF HFP) / nafioninomere/aluminium oxy hydroxyde	5 × 10 ⁻³	/
[13]	Organics ilica/Nafion® composite membrane	1.57×10 ⁻²	20 à 65
[14]	Sulfonated polyimide (SPI) membranes	La conductivité protonique de la SPI est comparable à celle du Nafion.	>0.1
[15]	Nafion-poly benzimidazole	<0.11 >0.015	>0.8 V
[16]	Quaternized poly(vinylalcohol) /alumina (QPVA/Al ₂ O ₃)	< 10 ⁻³ > 10 ⁻²	28.33 (mw/cm ²)
[17]	Poly (vinyl alcohol)/titanium oxide nanotubes/poly (styrene sulfonic acid)	10 ⁻³	12.85 (mw/cm ²)
[18]	Crosslinked PVA/SSA	(0.0419 à 0.0573	4.13 (mWcm ⁻²)
[19]	Composite silica/nafion	0.069-0.028	300 (A/cm ²) 64 (MW/cm ²)

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

1	2	3	4
[20]	(alumino phospho tetréthyle) (APO-TE)	2.4×10^{-3}	/
[21]	Poly (alcool vinylique) hydroxyapatite (PVA/HAP)	0.0182 à 0.0542	$11.48 \left(\frac{\text{mw}}{\text{cm}^2}\right)^{20-40}$
[22]	Zéolithes (DEZ 25-5)	$1.5 \cdot 10^{-2}$ $2.135 \cdot 10^{-2}$	1600 à 2000 mAcm^{-2}
[23]	Polyamides sulfonés (SPI)	7.9×10^{-3} 7.2×10^{-2} (S/cm)	Faible densité
[24]	Sulfonés poly (éther éther cétone) (SPEEKs) nitrés S63N17	$\sim 0.085 \text{ S.cm}^{-1}$	23-25 (m.W.cm^{-2})
[25]	Sulfonés poly (éther éther cétone) (SPEEKs) nitrés S63N38	$\sim 0.085 \text{ S.cm}^{-1}$	24-29 (m.W.cm^{-2})
[26]	Nafion117	(0.1 S/cm)	Faible densité
[27]	Poly sulfoné réticulé (arylène éther sulfone)	0.1 à 0.093	Faible densité
[28]	polyimides sulfonés de naphthalène	$7.9 \cdot 10^{-3}$ à $7.2 \cdot 10^{-2}$	Faible densité
[29]	The crosslinked sulfonated poly (ether ether ketone)/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (SPEEK/AMPS) blend membranes	0.013 à 0.05	Faible densité
[30]	sulfated zirconia/Nafion®115 nano composite membrane	$5.0 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$	(5 à 35)
[31]	Poly aniline/Nafion	1.66×10^{-6}	70 (m.W.cm^{-2})
[32]	poly (vinylidène fluorure)- <i>graft</i> -poly (styrène sulfonique) (PVDF-g-PSSA)	8.0 Sm^{-1}	250-1100 (A/m^2)
[33]	PVA/TiO ₂ composite polymer membrane	0.0181 à 0.0310	7.54 - 20 (MA.cm^{-2})
[34]	Sulfonés tétra aromatiques hydro carbone polymères	$6 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	/
[35]	sulfonés poly (éther éther cétone) s (C-SPEEKs)	0.007 - 0.08	/

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

1	2	3	4
[36]	Perfluorosulfonicacid (PFSA)	0.088	/
[37]	Nafion®/nitrated sulfonated poly (ether ether ketone)	~0.085 S.cm ⁻¹ .	And 24–29 m.W.cm ⁻²
[38]	(PVA)/poly (styrene sulfonic acid- <i>co</i> -maleic acid) (PSSA MA)	0.0386 to 0.053	190-250 mA/cm ²
[39]	sulfonated poly (styrene-ran ethylene) (SPSE) infiltrated	1.25×10 ⁻⁷ à 2.80×10 ⁻⁶	50.2 mA/cm ²
[40]	Nafion 1135	2.46×10 ⁻⁶	40.8
[41]	PVA/PAMPS [poly (vinyl alcohol)/poly (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)]	0.06-0.1	15.8 à 42.9
[42]	sulfonated-sulfinated poly (oxa-p-phenylene-3,3-phthalido-p-phenylene-oxa-p-phenyleneoxy-phenylene) (SsPEEK-WC)	2.9 × 10 ⁻²	/
[43]	Nafion_ 117	6.2 × 10 ⁻²	52.9
[44]	benzimidazolecontaining sulfonated poly (ether ether ketone) SPEEK-BIm	2.3×10 ⁻³ 0.032	/

On obtient le Nafion 112 qui a une conductivité protonique de 0.1 S/cm, et ça nous donne une grande performance.

I.5 Conclusion :

Nous venons d'étudier à travers ce chapitre des généralités sur la PAC. Nous avons passé en revue les constituants de la PEMFC. L'intérêt pour la pile à combustible particulièrement la PEMFC a connu une croissance importante qui se poursuivra sûrement dans les années à venir. Les avantages de la pile à combustible sont nombreux. Ce générateur produit sans bruit de l'énergie électrique et thermique et ne produisant que de l'eau et ne rejetant aucun gaz à effet de serre.

CHAPITRE II

II.1 Introduction

L'amélioration des performances des piles à combustibles PEM doit passer par une meilleure compréhension des différents phénomènes internes ainsi que leurs interactions en son sein. Dans ce sens, la modélisation est un outil très puissant pour l'étude de ces interactions et de leurs rôles, ainsi que pour la prédiction et l'amélioration des conditions opératoires. Ce chapitre décrit un modèle avec le champ d'écoulement dans la totalité de la cellule du type PEM. Plus précisément, il s'agit de construire un modèle qui prend en compte la plupart des phénomènes interagissant au sein de la cellule, après une présentation de la structure de la cellule, les équations de transport de masse et de chaleur régissant le fonctionnement et les différentes propriétés de l'écoulement sont présentées. A travers ces équations adaptées au modèle.

II.2 Écriture du modèle

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

II.2.1 Equation de continuité

Le transport des différentes espèces chimiques doit vérifier l'équation de continuité suivante :

$$\frac{\partial \varepsilon \rho U}{\partial x} + \frac{\partial \varepsilon \rho V}{\partial y} = S_m \quad (\text{II.1})$$

Pour toutes les zones de ce modèle, le terme source de masse $S_m = 0$.

La porosité ε est égale 1 dans les canaux.

II.2.2 Equation de quantité de mouvement

Les champs de vitesse et de pression sont obtenus par la résolution des équations de mouvement qui s'écrivent comme suit :

$$U \frac{\partial \varepsilon p U}{\partial x} + V \frac{\partial \varepsilon p U}{\partial y} = -\varepsilon \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon \mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon \mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial y} \right) + S_u \quad (II.2)$$

$$U \frac{\partial \varepsilon p V}{\partial x} + V \frac{\partial \varepsilon p V}{\partial y} = -\varepsilon \frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon \mu^{eff} \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon \mu^{eff} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + S_v \quad (II.3)$$

Les termes sources $S_U ; S_V$ sont égaux à zéro dans toutes les zones sauf pour les couches de diffusion de gaz et les couches de catalyseur modélisent le comportement du milieu poreux ils sont basés sur la loi de Darcy.

$$S_u = -\varepsilon \frac{\mu}{k} U \quad (II.4)$$

$$S_v = -\varepsilon \frac{\mu}{k} V \quad (II.5)$$

Où : ε : la porosité, k : la perméabilité de chaque milieu poreux de la pile, μ : la viscosité.

II.2.3 Equation de conservation des espèces

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

$$U \frac{\partial \varepsilon p Y_i}{\partial x} + V \frac{\partial \varepsilon p Y_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(p D_i^{eff} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(p D_i^{eff} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + S_i \quad (II.6)$$

Où l'indice « i » désigne l'oxygène O_2 côté cathode et l'hydrogène H_2 côté anode et la vapeur d'eau H_2O_{VAP} dans les deux côtés.

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

Afin de tenir compte des contraintes géométriques des milieux poreux, les diffusivités sont corrigées en utilisant la formule de correction de Bruggemann [45.46].

$$D_i^{eff} = D_i \cdot \varepsilon^{1.5} \quad (II.7)$$

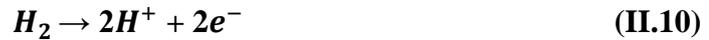
D_i représente les coefficients de diffusion des espèces « i » en fonction de température et de pression est exprimée par :

$$D_i = D_i^0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.5} \left(\frac{P^0}{P}\right) \quad (\text{II.8})$$

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

$$S_i = -\frac{M_i}{nF} i \quad (\text{II.9})$$

Où : i est la densité de courant en ($A.cm^{-2}$), n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction, F la constante de Faraday, M_i la masse molaire des constituants « i » en ($kg.mol^{-1}$). Les réactions chimiques des produits et des réactifs à l'anode et à la cathode sont respectivement :



Dans le cas de la décomposition de l'hydrogène à l'anode, $n=2$ dans l'équation (2.10). Le terme consommation d'hydrogène s'obtient avec :

$$S_{H_2} = -\frac{M_{H_2}}{2F} i \quad (\text{II.12})$$

L'oxygène étant réduit à la cathode, $n = 4$ dans l'équation (2.11) et le terme source est :

$$S_{O_2} = -\frac{M_{O_2}}{4F} i \quad (\text{II.13})$$

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

$$S_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{2F} i \quad (\text{II.14})$$

À l'intérieur des zones catalytiques, les densités de courant local i ($A.cm^{-2}$) sont définies de façon générale comme suit [47].

$$i_a = i_{0.a}^{ref} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}} \right)^{1/2} \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act} \right) \right] \quad (\text{II.15})$$

$$i_c = i_{0.c}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right) \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act} \right) \right] \quad (\text{II.16})$$

Où i : la densité de courant locale, $i_a = i_{0.a}^{ref}$: ref ac i : la densité de courant d'échange de référence, C : les concentrations d'espèces (kg. Mol /m³), α : le coefficient de transfert (adimensionnel), η_{act} : surtension électrique ou pertes d'activation, F : la constante de Faraday (C.kg/mol).

Les équations (II.15) et (II.16) sont une formulation générale de la fonction de Butler Volmer. La simplification de cette fonction en tenant compte des termes prépondérants donne les équations de Tafel qui peuvent encore s'écrire :

$$i_a = i_{0.a}^{ref} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act} \right) \quad (\text{II.17})$$

$$i_c = i_{0.c}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right) \exp \left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act} \right) \quad (\text{II.18})$$

II.3 Tension de la cellule

Les potentiels d'équilibre thermodynamique sont définis en utilisant l'équation de Nernst en raison de pertes irréversibles. Les surtensions d'activation sont calculées par les équations de Tafel. La résistance interne est déterminée par les équations de Nernst-Planck. En utilisant la loi d'Ohm, nous pouvons exprimer la tension de cellule par l'expression suivante [48.49] :

$$V_{Pile} = E_{Nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (\text{II.19})$$

Les pertes, appelées souvent polarisation, proviennent principalement de trois sources : la polarisation d'activation (η_{act}), la polarisation ohmique (η_{ohm}) et de la polarisation de concentration (η_{conc}). Ces pertes entraînent, pour une pile de potentiel idéal E_{Nernst} , une chute de la tension [50] :

$$V_{pile} = E_{Nernst} - perte \quad (II.20)$$

II.3.1 Tension de Nernst

E_{Nernst} Dite tension réversible : est le potentiel d'équilibre thermodynamique défini en utilisant l'équation de Nernst [51].

$$E_{Nernst} = 0.0025T + 0.2329 \quad (II.21)$$

II.3.2 Polarisation d'activation

Lorsque l'équation de Tafel est écrite en termes de surtension d'activation, la η_{act} forme d'expression devient [52].

$$\eta_{act} = 2.303 \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left[\left| \frac{i}{i_0} \right| \right] \quad (II.22)$$

II.3.3 Polarisation ohmique

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

$$\eta_{ohm} = R_m \cdot i \quad (II.23)$$

La résistance de la membrane $R_m(\Omega m^2)$ dépend fortement de son taux d'humidification et de sa température. Le matériau le plus utilisé dans la membrane de la pile PEM est le Nafion. L'expression de la résistance électrique du Nafion d'après la loi d'ohm [53] :

$$R_{ohm} = \frac{H_m}{s_m(\lambda)} \quad (II.24)$$

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

H_m : Epaisseur de la membrane (m).

II.3.4 Polarisation de concentration

Le transport de masse affecte les concentrations d' H_2 et d' O_2 à cause de la diminution des pressions partielles de ces gaz. Cette polarisation est exprimée par la relation de J. Larminie [54] :

$$\eta_{conc} = -B \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (\text{II.25})$$

i_L : Courant limite

B : Terme relatif à chaque réactif, est égal :

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

Pour l'oxygène : $\left(\frac{RT}{4\alpha F} \right)$

La densité de puissance électrique est donné par :

$$P_{elec} = V_{pile} \times i \quad (\text{w/m}^2) \quad (\text{II.26})$$

II.4 Conclusion

Au cours de ce troisième chapitre nous avons présenté un modèle mathématique régissant l'écoulement de l'hydrogène et de l'eau et de liquide dans les différentes composantes (anode, membrane, cathode) de la pile à combustible type (PEMFC). 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.

CHAPITRE III

III.1 Introduction

Dans le cadre de cette thèse, tous les modèles développés sont simulés à l'aide d'un programme de logiciel sous licence, Comsol Multiphysics 5.5 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.

III.2 Algorithme de la Comsol Multiphysics

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 III.1**

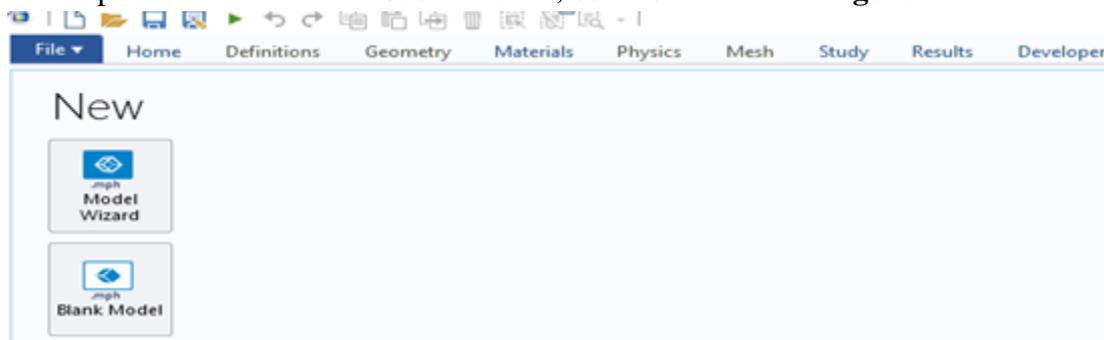


Figure III.1: Sélection de "Model Wizard" dans Comsol Multiphysics.

Cette étape est suivie de la sélection de "Space Dimension". La **Figure III.2** montre la sélection de "Space Dimension" dans Comsol Multiphysics, en choisissant le local "3D".

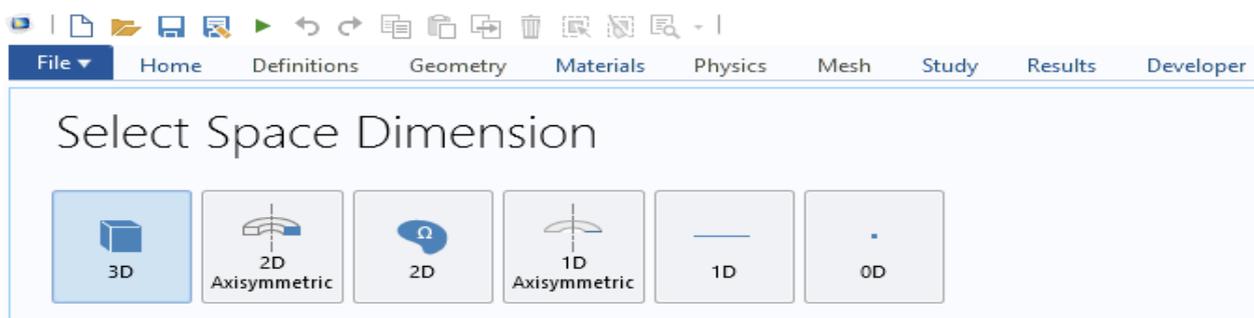


Figure III.2: Sélection de la "Space Dimension"

Après cette étape, on va choisir la fenêtre de électro Chemistry et le transport des espèces chimiques, on choisit la fenêtre de “*primary and SecondaryCurrent Distribution*”, on sélectionne “*SecondaryCurrent Distribution(cd)*” (dans l'électro Chemistry). La **Figure III.3** montre la sous-physique de la physique de l'électrochimie. Dans la sous-physique de l'électrochimie.

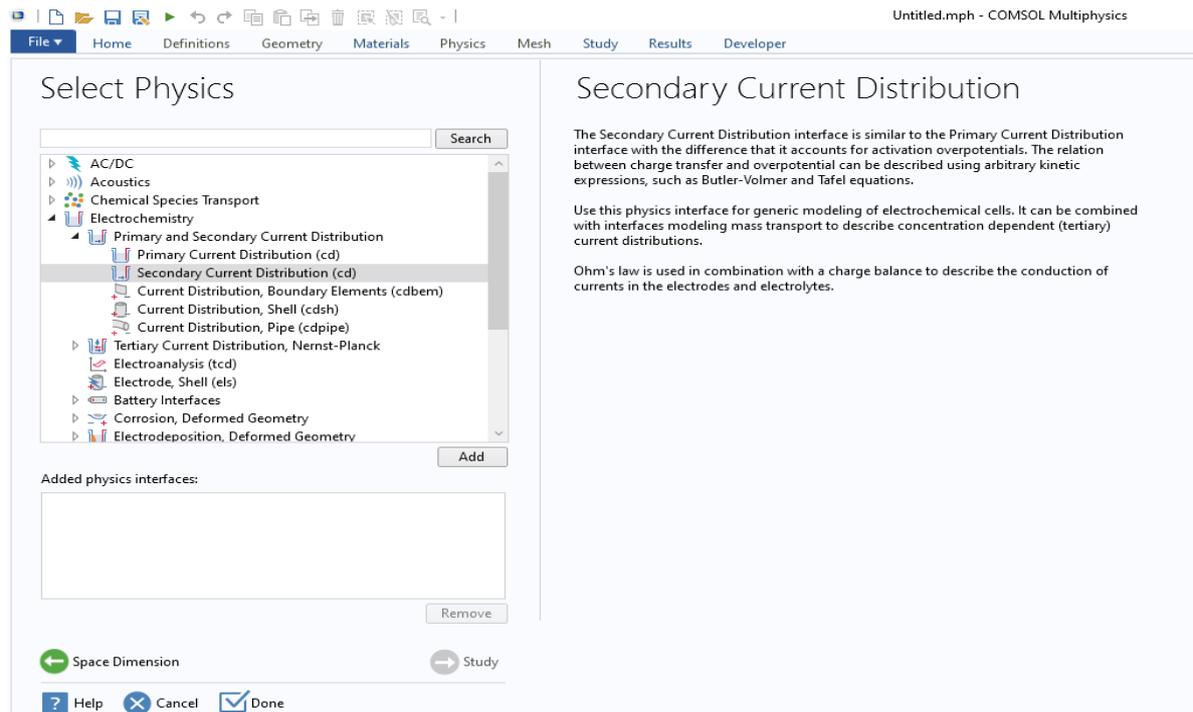


Figure III.3: Sous-physique de la physique électrochimique.

On ajoute à la modélisation BT-PEMFC. De plus, cette physique utilise la loi d'Ohm pour décrire la conduction des courants. Cette physique est utilisée pour la description du mouvement d'un fluide à travers un milieu poreux. On sélectionne “*reacting flow in porous media*”, on clique deux fois sur “*Transport of ConcentratedSpecies*” La **Figure III.4** indique la physique ajoutée pour la modélisation BT-PEMFC dans Comsol Multiphysics.

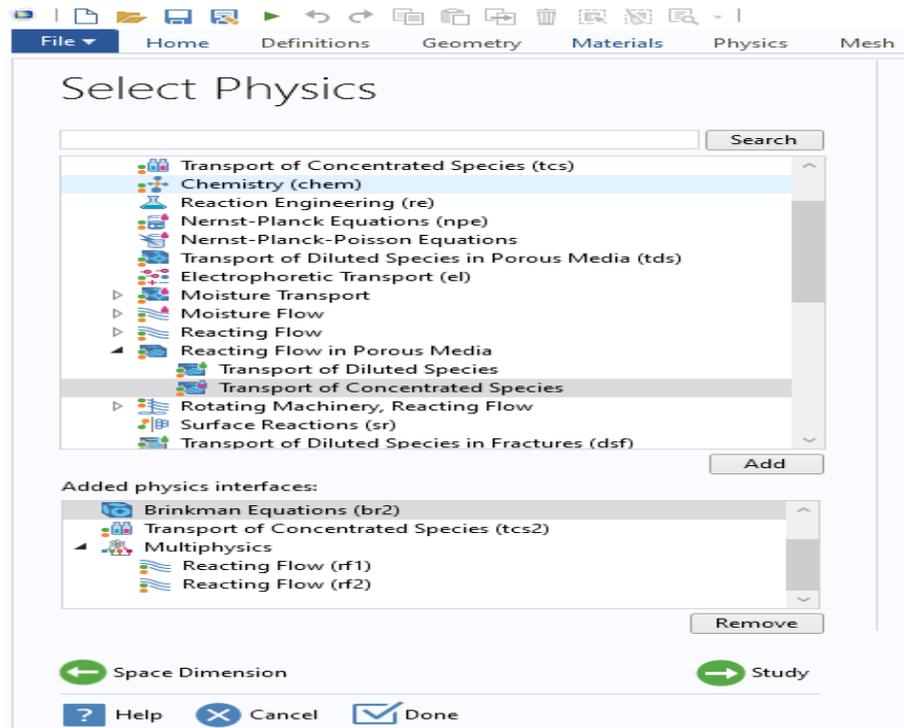


Figure III.4 : Physique ajoutée pour la modélisation PEMFC

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. La Figure III.5 présente les différents types de sélections d'études disponibles dans Comsol Multiphysics, l'étude est choisie comme étant «stationnaire». La Figure III.5 indique la Sélection des études dans Comsol MultsPhysics

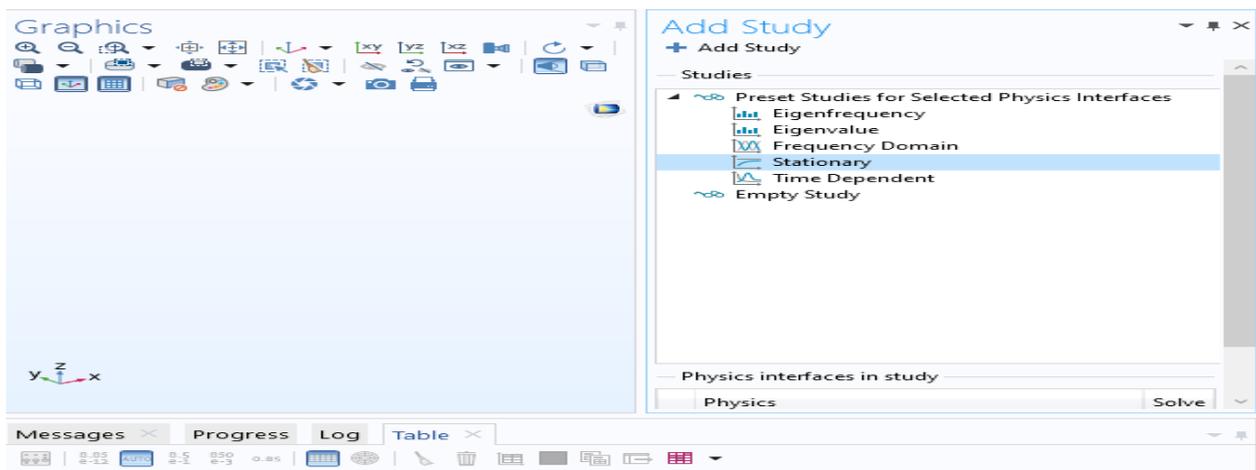


Figure III.5 : Sélection des études dans Comsol MultsPhysics.

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. Ensuite Pour la modélisation BT-PEMFC, 34 paramètres différents sont introduits dans le programme. La **Figure III.6** montre l'interface de la section « Paramètres » dans Comsol Multiphysics.

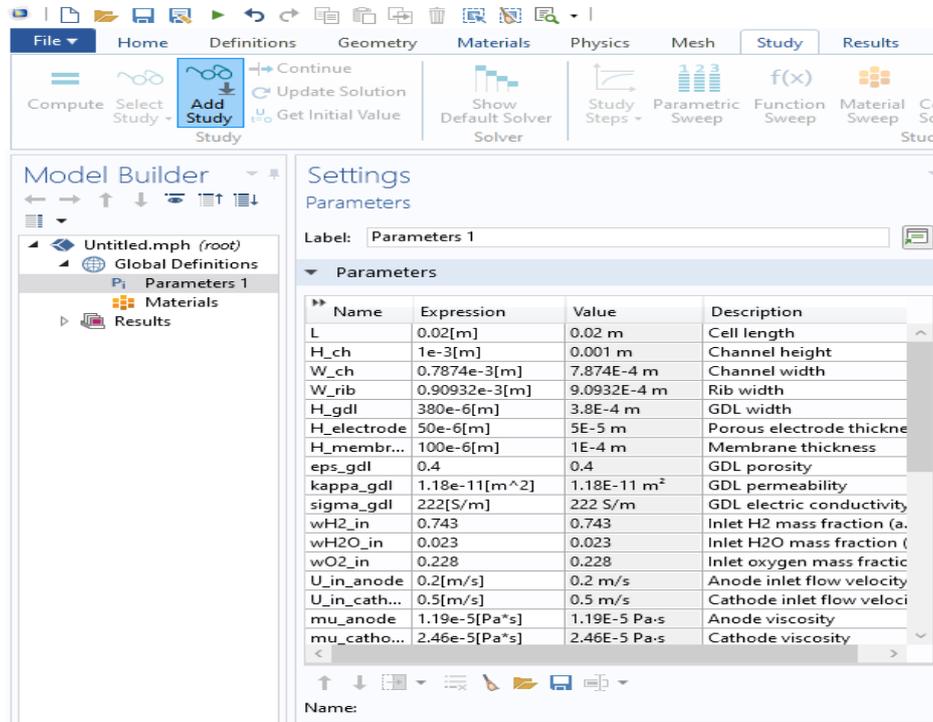


Figure III.6 : Section « Paramètres » dans Comsol Multiphysics.

La prochaine étape de l'algorithme est la sélection des matériaux qui seront utilisés dans le modèle construit. Pour la modélisation BT-PEMFC, les matériaux requis sont l'hydrogène, l'Oxygène et l'eau. La **Figure III.7** présente la section « Matériaux » du programme.

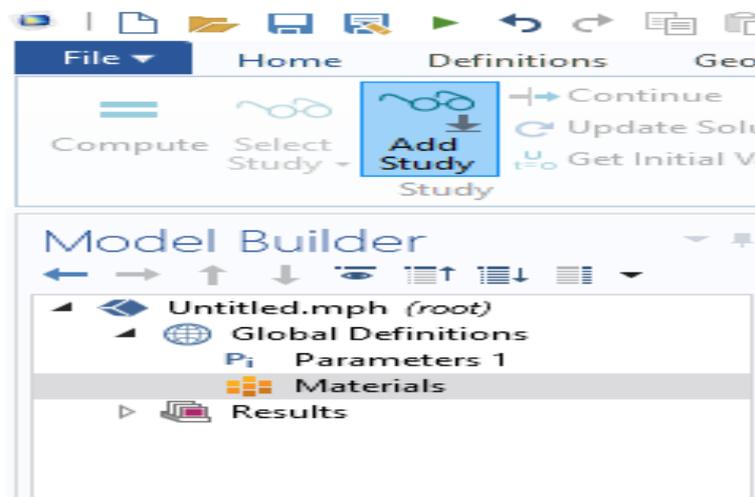


Figure III.7 : Section « Matériaux » dans Comsol Multiphysics.

Chapitre III : Développement de Modèle par Comsol Multiphysics

La section “*Component*” est la partie la plus critique de l’algorithme pour développer un modèle dans Comsol Multiphysics. La première sous-section de la section “*Component*” est “*Définitions*”. La (Figure III.8) représente l’outil « *Définitions* » dans la section “*Component*” de Comsol Multiphysics.

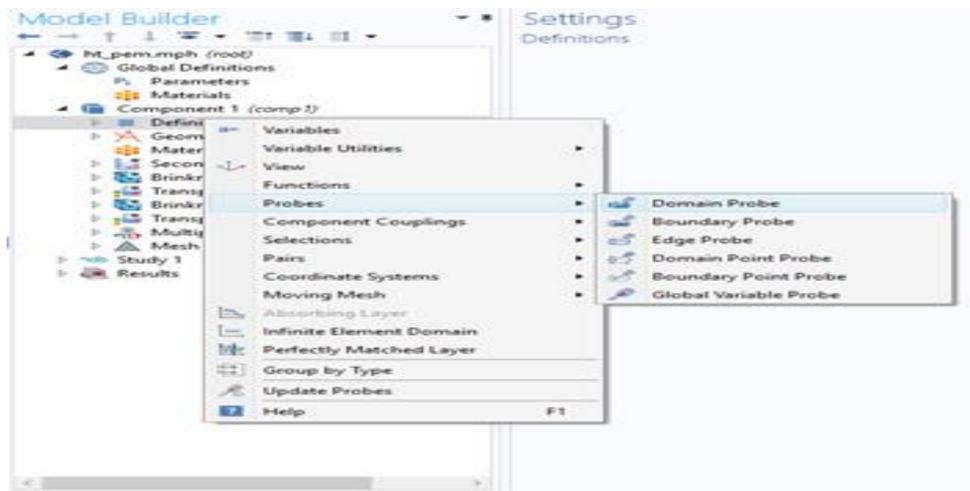


Figure III.8 : Outil « *Définitions* » dans la section “*Component*” de Comsol Multiphysics.

L’outil “*Geometry*” est la colonne vertébrale pour la construction du modèle dans le Comsol Multiphysics. L’outil « *Work Plane* » nous permettent de construire des géométries plus compliquées (3D). La Figure III.9 représente la Section “*Geometry*” dans Comsol Multiphysics.

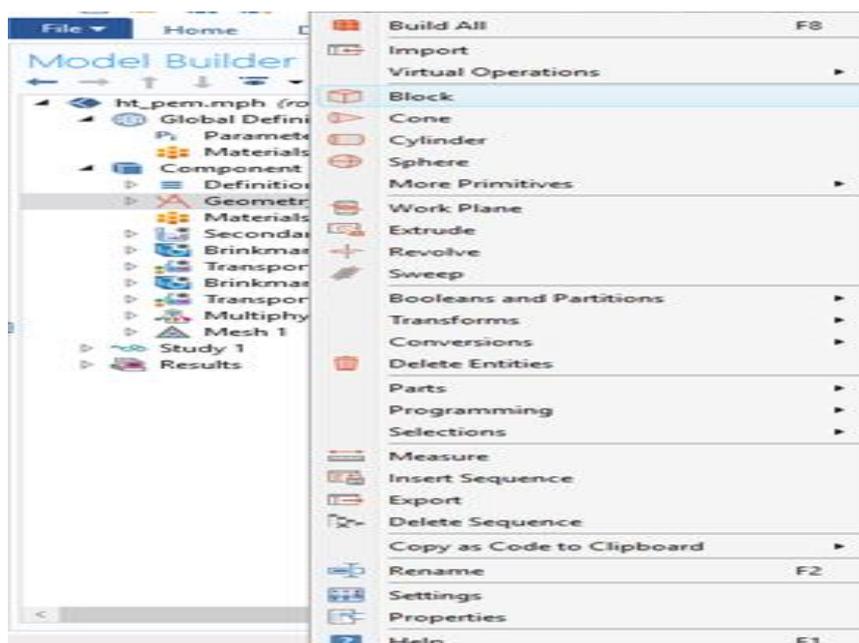


Figure III.9 : Section “*Geometry*” dans Comsol Multiphysics.

Pour la modélisation BT-PEMFC, les composants qui sont créés à l'aide des blocs. Des domaines différents sont définis dans cette section. La **Figure III.10** indique les sondes identifiées pour la modélisation BT-PEMFC.

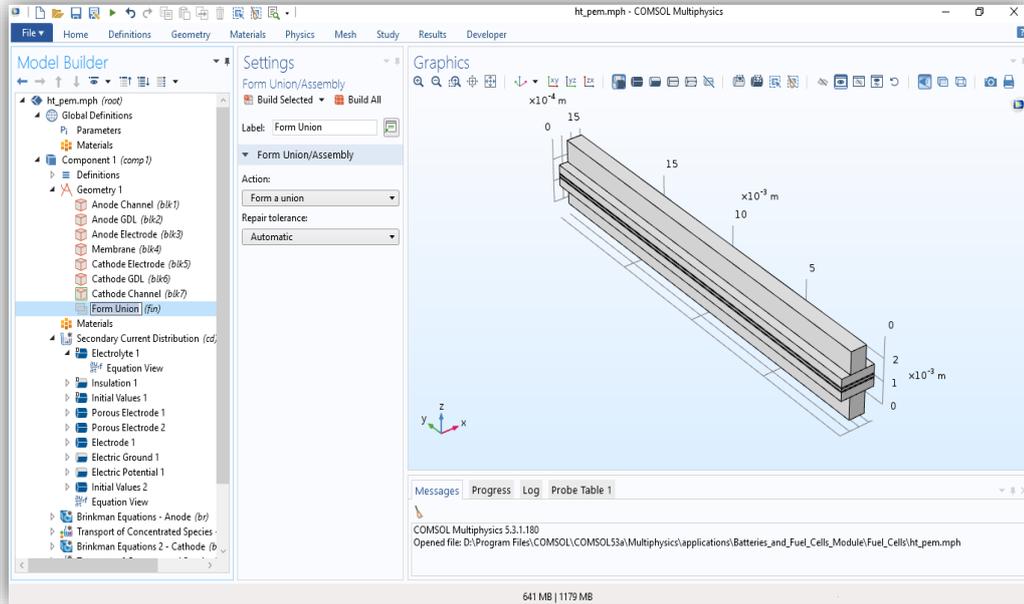


Figure III.10 : Sondes de domaine du modèle PEMFC.

« *Insulation* » est une autre sous-section de la physique de la « *Secondary Current Distribution* » avec laquelle en va déterminées les limites du notre modèle. La **Figure III.11** indique la Section « *Insulation* » et son paramétrage dans Comsol Multiphysics

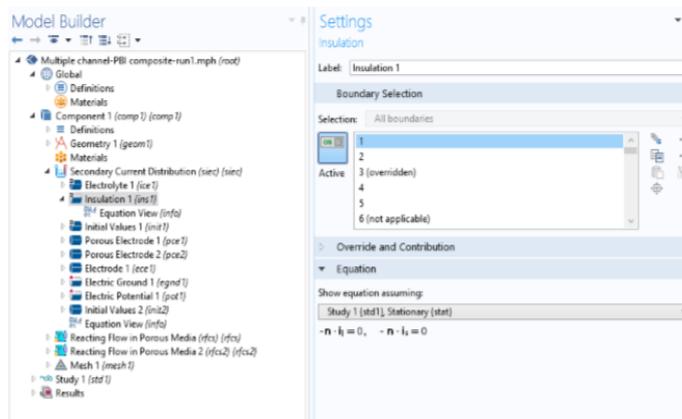


Figure III.11– Section « *Insulation* » et son paramétrage dans Comsol Multiphysics.

L'étape suivante de l'algorithme est suivie par la physique du « *Reacting Flow of Porous Media* » qui devait être définie de manière appropriée selon les spécifications du modèle

développé. la **figure III.12** indique le Physique « Reacting Flow of Porous Media » et ses sous-sections.

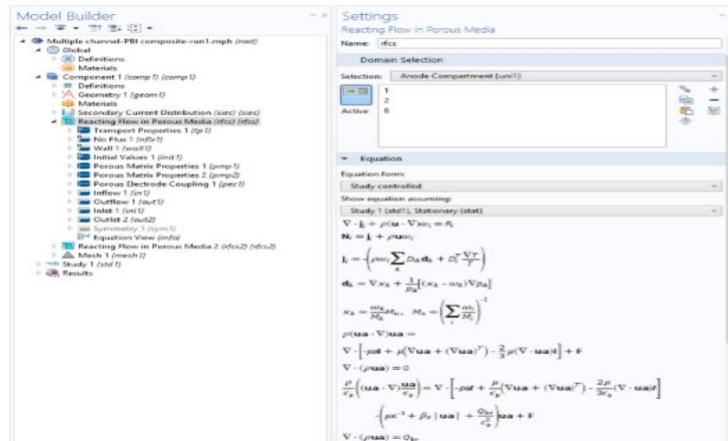


Figure III.12 : Physique « Reacting Flow of Porous Media » et ses sous-sections.

« *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 III.13** indique la Section « *Transport Propertie* » et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.

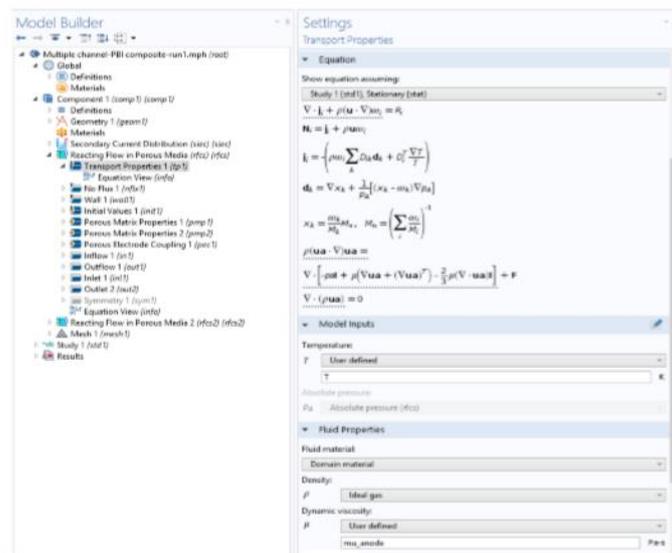


Figure III.13– Section « *Transport Propertie* » et ses paramètres dans Comsol Multiphysics.

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 III.14**.

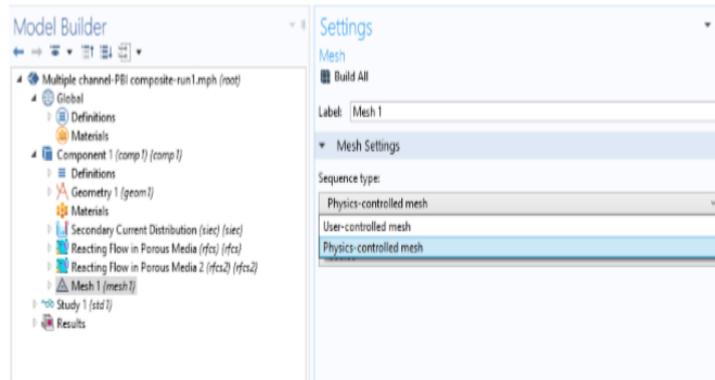


Figure III.14 : Types de séquence de l'outil « Mesh » dans Comsol Multiphysics.

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. Dans la **Figure III.15**, l'outil « Maillage » et les tailles de maillage dans Comsol Multiphysics sont illustrés

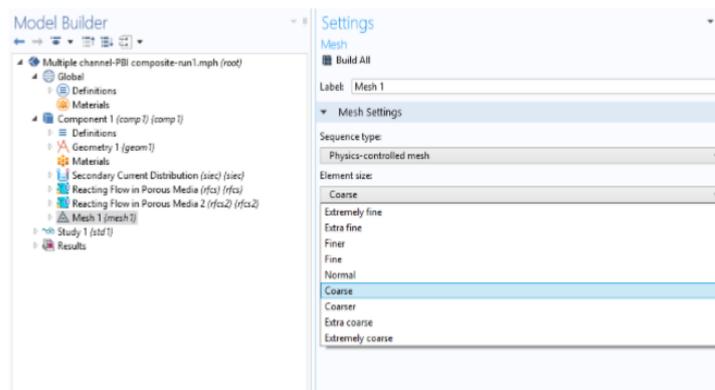


Figure III.15– Tailles d'éléments de maille disponibles dans Comsol Multiphysics.

La dernière étape de l'algorithme consiste à ajouter l'outil « Study » afin de démarrer la simulation et obtenir les résultats requis pour le modèle. la **figure III.16** représente l'Outil « Study » dans Comsol Multiphysics.

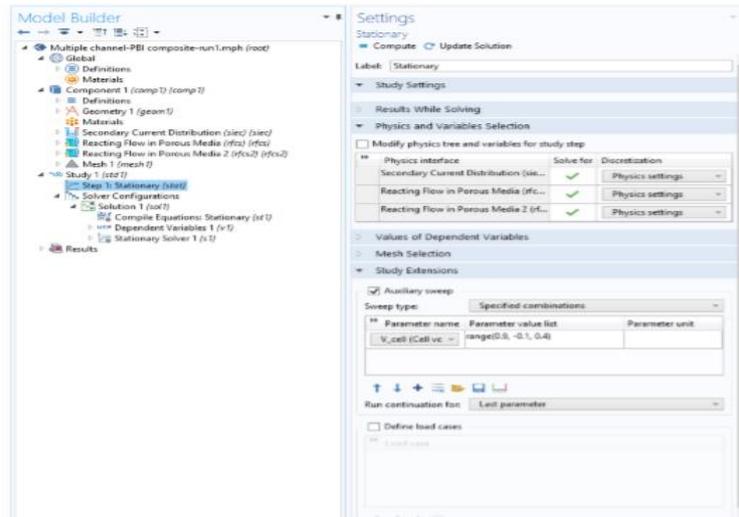


Figure III.16 Outil « Study » dans Comsol Multiphysics.

La Figure III.17 illustre la section « *Stationary Solver* », y compris ses sous-sections. Ce solveur est basé sur le solveur de méthode directe. Dans la section des paramètres, différents types de solveurs sont proposés aux utilisateurs par Comsol Multiphysics. Ces types sont MUMPS, PARDISO et SPOOLES, qui sont basés sur la décomposition Lower Upper (LU). Cette décomposition résout une analyse numérique en tant que matrice en utilisant des matrices triangulaires inférieures et supérieures. la Figure III.17 représente les Types de solveurs dans « *Stationary Solver* ».

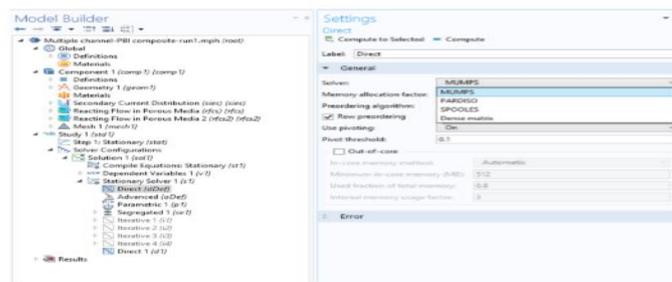


Figure III.17 : Types de solveurs dans « *Stationary Solver* ».

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 tirés en 3-D. Pour la modélisation BT-PEMFC. La Figure III.18 illustre la liste des résultats qui pouvant être obtenus à la fin de la simulation du modèle BT-PEMFC.

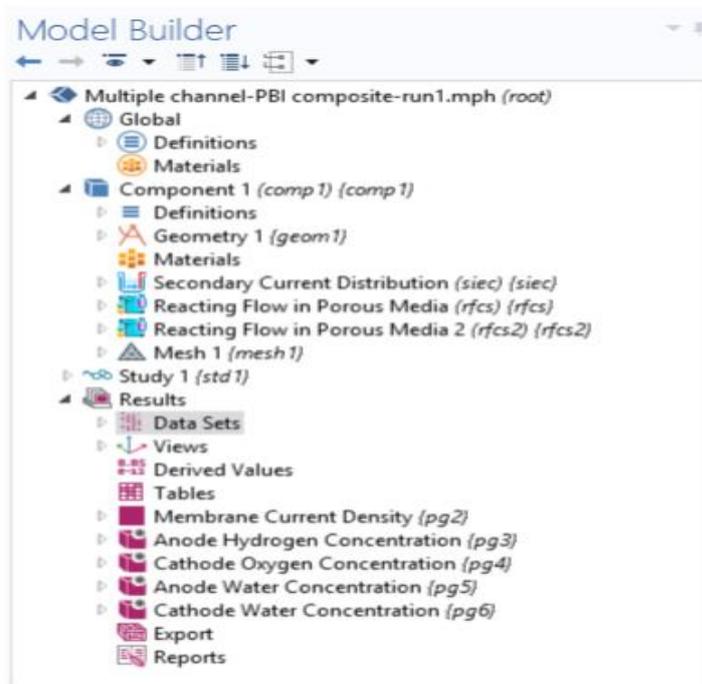


Figure III.18 : Outil « Results » dans Comsol Multiphysics.

III.3 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

Tableau III.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 GDL	H_{gdl}	380×10^{-6} [m]
Épaisseur d'électrode poreuse	$H_{\text{électrode}}$	50×10^{-6} [m]
Épaisseur de membrane	H_{membrane}	100×10^{-6} [m]
Température de la pile	T	80+273.15[K]

Tableau III.2 : Propriétés des électrodes et de la membrane.

Paramètre	Symbole	Valeur	Référence
Porosité GDL	ε_{gdl}	0.4	[55]
Porosité Membrane	ε_M	0.413	[55]
Perméabilité GDL	$K_{p.gdl}$	$1.18 \times 10^{-11} [m^2]$	[55]
Perméabilité à la membrane saturée N112 [A.Z. Weber, JES 152 (2005) A681]	$K_{p.M}$	$1.8 \times 10^{-7} [m^2]$	[55]
Perméabilité (électrode poreuse)	$\frac{K_{p.CL=K_{p.GDL}}}{5}$	$1.8 \times \frac{10^{-7}}{5} [m^2]$	[55]

Tableau III.3 : Propriétés électrochimiques.

Paramètre	Symbole	Valeur	Référence
Densité de courant d'oxydation d'hydrogène à l'anode.	$i_{0_{H_2a}}$	$94.5 [A/m^2]$	[55]
Densité de courant d'oxydation d'hydrogène à l'cathode.	$i_{0_{H_2c}}$	$0 [A/m^2]$	[55]
Concentration de référence en oxygène	$C_{O_2.ref}$	$40.88 [mol/m^3]$	[55]
Concentration de référence en hydrogène	$C_{H_2.ref}$	$100 [mol/m^3]$	[55]

Tableau III.4 : Diffusivités binaires à 1atm et à la température de la pile.

Paramètre	Symbole	Valeur	Référence
H_2-H_2O Coefficient de diffusion binaire	$D_{H_2-H_2O}$	$9.15 \times 10^{-5} \times [T/307.1]^{1.75} [m^2/s]$	[56]
N_2-H_2O Coefficient de diffusion binaire	$D_{N_2-H_2O}$	$2.56 \times 10^{-5} \times [T/307.1]^{1.75} [m^2/s]$	[56]
O_2-N_2 Coefficient de diffusion binaire	$D_{O_2-N_2}$	$2.2 \times 10^{-5} \times [T/293.2]^{1.75} [m^2/s]$	[56]
O_2-H_2O Coefficient de diffusion binaire	$D_{O_2-H_2O}$	$2.82 \times 10^{-5} \times [T/308.1]^{1.75} [m^2/s]$	[56]

III.4 Conclusion

Au cours de ce troisième 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 5.5 et son application au Batteries Fuel Cells. Et en termine par les paramètres des propriétés des différentes composantes de la BT-PEMF Cinclue dans notre programme de Comsol Multiphysics 5.5.

CHAPITRE IV

IV.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 I.2** et les données expérimentales obtenues par [57] 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 PEMFC 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.

La **Figure VI.1** montre la comparaison des résultats de modélisation avec des données expérimentales moyennes (Jung et al, 2005) [58].

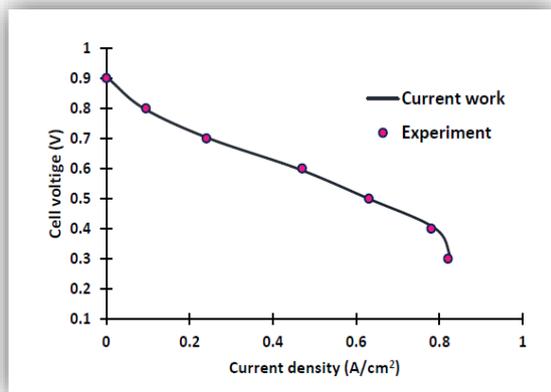


Figure IV.1.a : Données expérimentales moyennes (Jung et al., 2005) [58].

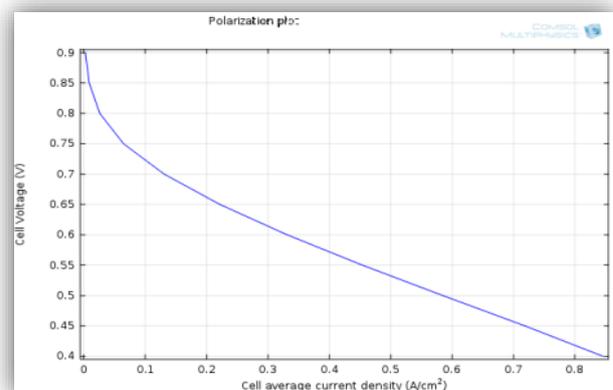
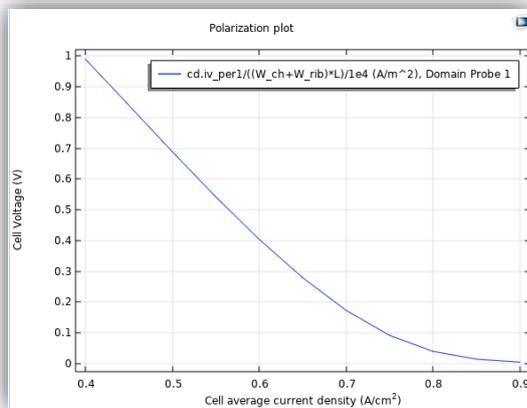


Figure VI.1.b : Résultats de modélisation

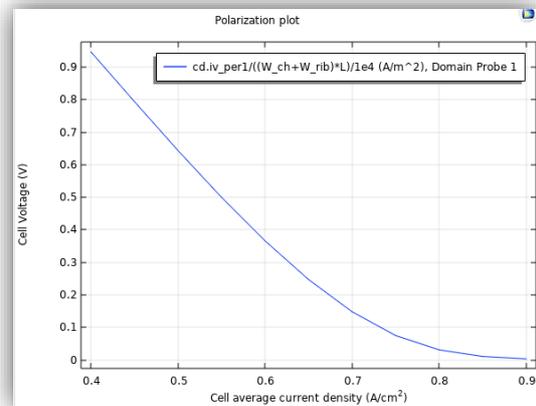
IV.2 Étude de cas de base pour les plans x-y et y-z

Les paramètres qu'on peut être modifiés pour améliorer les performances de la PEMFC est la température, la concentration en hydrogène. La température influe fortement sur les performances de la pile à combustible. La **Figure VI.2** montre l'effet de différentes température (60°C,70°C,80°C) sur une pile PEMFC en utilisant une membrane de Nafion 112 et du

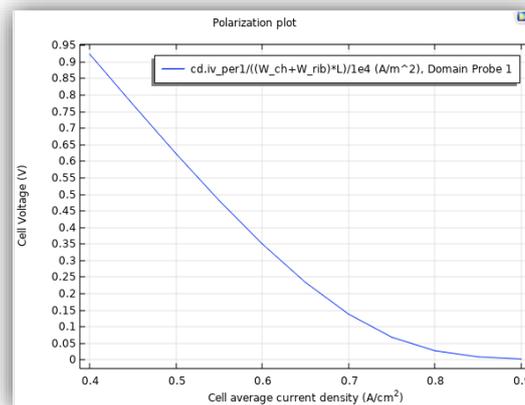
l'hydrogène à 1 (Mol/L)). L'augmentation de la température de la pile à combustible PEMFC entraîne une diminution de la performance globale de cette dernière. Notons bien que cette température augmente en raison de l'amélioration de la cinétique chimique qui résulte de l'oxydation de solution d'hydrogène à la couche catalyseur anodique. Ce qui diminue la conductivité protonique des protons H^+ au niveau de la membrane. Exemple à température de 60°C en aura une déviance de potentiel (DDP) de $(\leq 0,95 \text{ (V)})$ et une densité de courant de $(0,99 \text{ (A/cm}^2))$, et avec l'augmentation de la température le (DDP) augmente de façon significative de $(0,9 \text{ (V)})$ à 1 (V) . Ont conclue qu'avec cette température de (60°C) on aura une meilleure performance souhaitée.



(a)



(b)



(c)

Figure IV.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), b- 70°C), c- 80°C), avec 1 (Mol/L) de l'hydrogène.

La Figure IV.3 ou les courbes ont été tracé avec l'Origin Pro 8 et dans laquelle on a rassemblé les trois courbes pour les trois différentes températures (60°C , 70°C , 80°C). Et les valeurs pour la densité de courant et le potentiel ont été extrait à partir du COMSOL 5.5. Avec ces courbes on peut bien voir la différence entre les graphes.

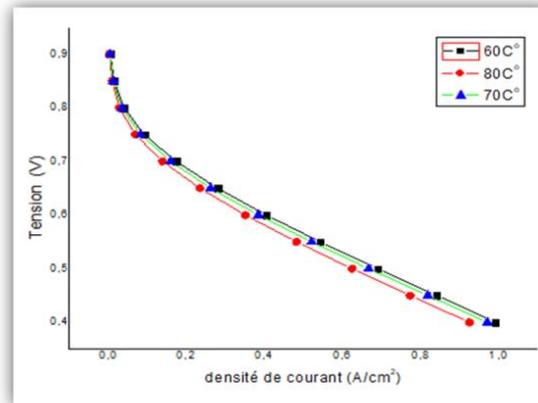
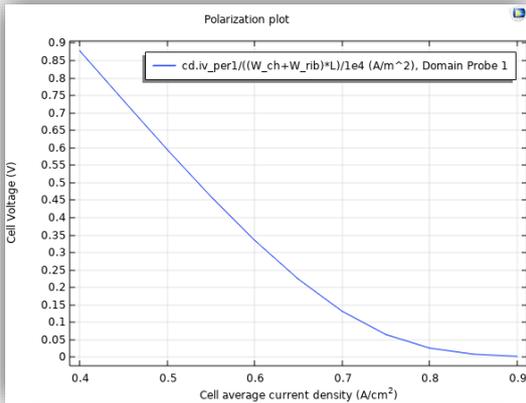


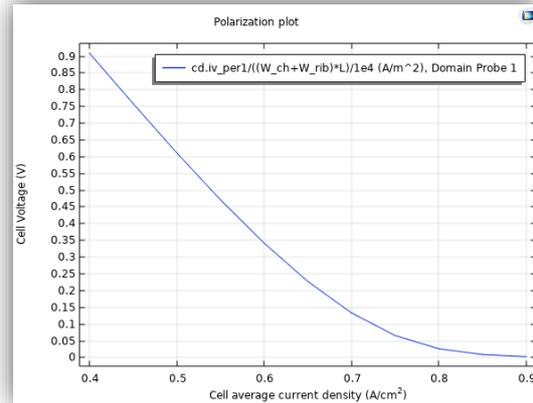
Figure IV.3 : Performances de la pile à combustible, tension (V) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation (80°C), (70°C), (60°C), avec $1(\text{Mol}/\text{L})$ de l'hydrogène tracer avec l'OriginPro8.

Pour l'effet de la concentration d'hydrogène on a constaté que l'utilisation d'une concentration plus élevée améliorerait la tension, densité de puissance et les densités de courant. Comme la Figure IV.4 montres, une analyse à (60°C) et à différentes concentration $2(\text{mol}/\text{l})$, $1.5(\text{mol}/\text{l})$, $1(\text{mol}/\text{l})$, cette dernière indique que l'hydrogène a $2(\text{mol}/\text{l})$ donné les meilleurs résultats. Cela se produit car il y a plus de l'hydrogène à réagir et donc plus de puissance par unité de volume. Cependant, à des concentrations plus faibles, il y avait moins de l'hydrogène nécessaire pour réagir, avec l'avantage de ne pas avoir autant de croisement d'hydrogène.

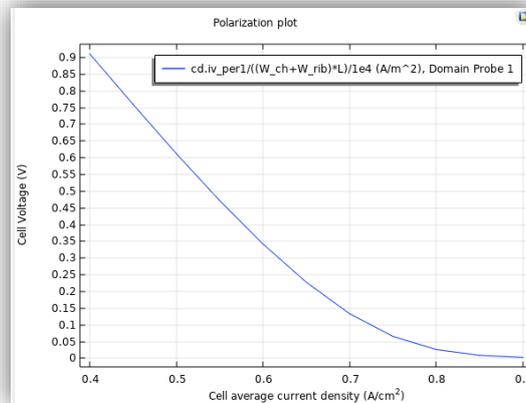
Donc pour ne pas avoir l'apparition de croisement d'hydrogène pour les grandes concentrations $2(\text{mol}/\text{l})$ on a préféré d'utiliser la concentration de $1.5(\text{mol}/\text{l})$ qui nous permettent d'avoir la meilleure performance pour cette pile à combustible type PEMFC.



(a)



(b)



(c)

Figure IV.4 : Performances de la pile à combustible, tension en fonction de la densité de courant. Conditions de modélisation, $a-1(mol/l)$, $b-1.5(mol/l)$, $c-2(mol/l)$, à $(60C^0)$.

La **Figure IV.5** ou les courbes ont été tracé par l'Origin Pro 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 5.5. Avec ces courbes on peut bien voir la différence entre les graphes.

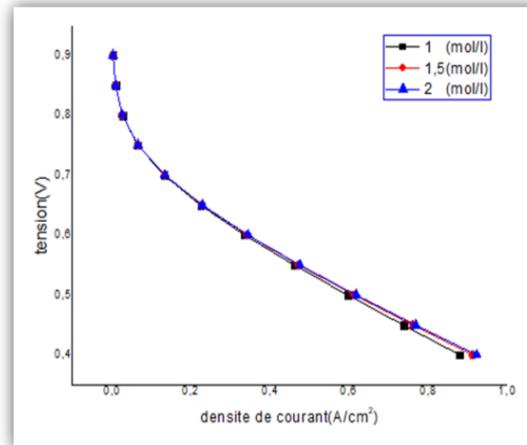


Figure IV.5 : Performances de la pile à combustible, tension (V) en fonction de la densité de +courant (A/cm^2). Conditions de modélisation, $2(mol/l)$, $1,5(mol/l)$, $1(mol/l)$, à $(60C^0)$.

La figure IV.6 illustre les courbes de densité de puissance de la cellule avec différentes températures $((80C^0), (70C^0), (60C^0))$. À mesure que la température augmente, les courbes de densité de puissance 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 $60C^0$.

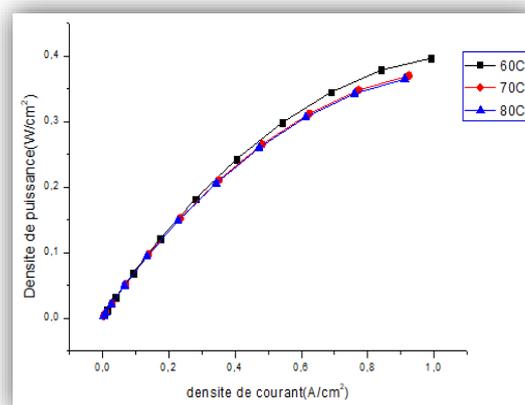


Figure IV.6 : Performances de la pile à combustible densité de puissance (V/cm^2) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation, $((80C^0), (70C^0), (60C^0))$,

avec $1(Mol/L)$ de l'hydrogène tracé avec l'OriginPro8.

La **figure IV.7** illustre les courbes de densité de puissance de la cellule dans des différentes concentration, $2(\text{mol/l})$, $1.5(\text{mol/l})$, $1(\text{mol/l})$, à $(60C^0)$. On constate que l'augmentation de la densité de puissance nécessite l'augmentation de la concentration de l'hydrogène, 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 $1.5(\text{mol/l})$.

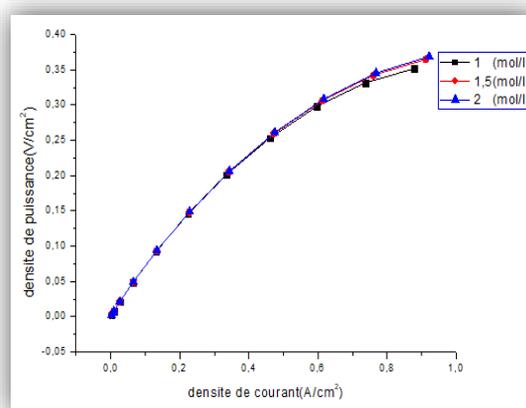


Figure IV.7 Performances de la pile à combustible, densité de puissance (V/cm^2) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation, $2(\text{mol/l})$, $1.5(\text{mol/l})$, $1(\text{mol/l})$ de l'hydrogène avec $(60C^0)$ tracé avec l'OriginPro8.

IV.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 [56]. 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 l'hydrogène à l'anode, distribution d'eau et de l'oxygène à la cathode et des courbes de polarisation sur les **Figure IV.8-IV.9-IV.10-IV.11** pour trois porosités différentes

du CD de 0.1, 0.3, et 0.5 .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 l'hydrogène et oxygène et la densité de courant, il est évident que la pile à combustible avec une porosité des CD_s plus grande élargit la limitation de la diffusion des réactifs vers les zones réactives anodique CCA. Notons bien que l'accroissement de l'hydrogène 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, et 0.15 [56].

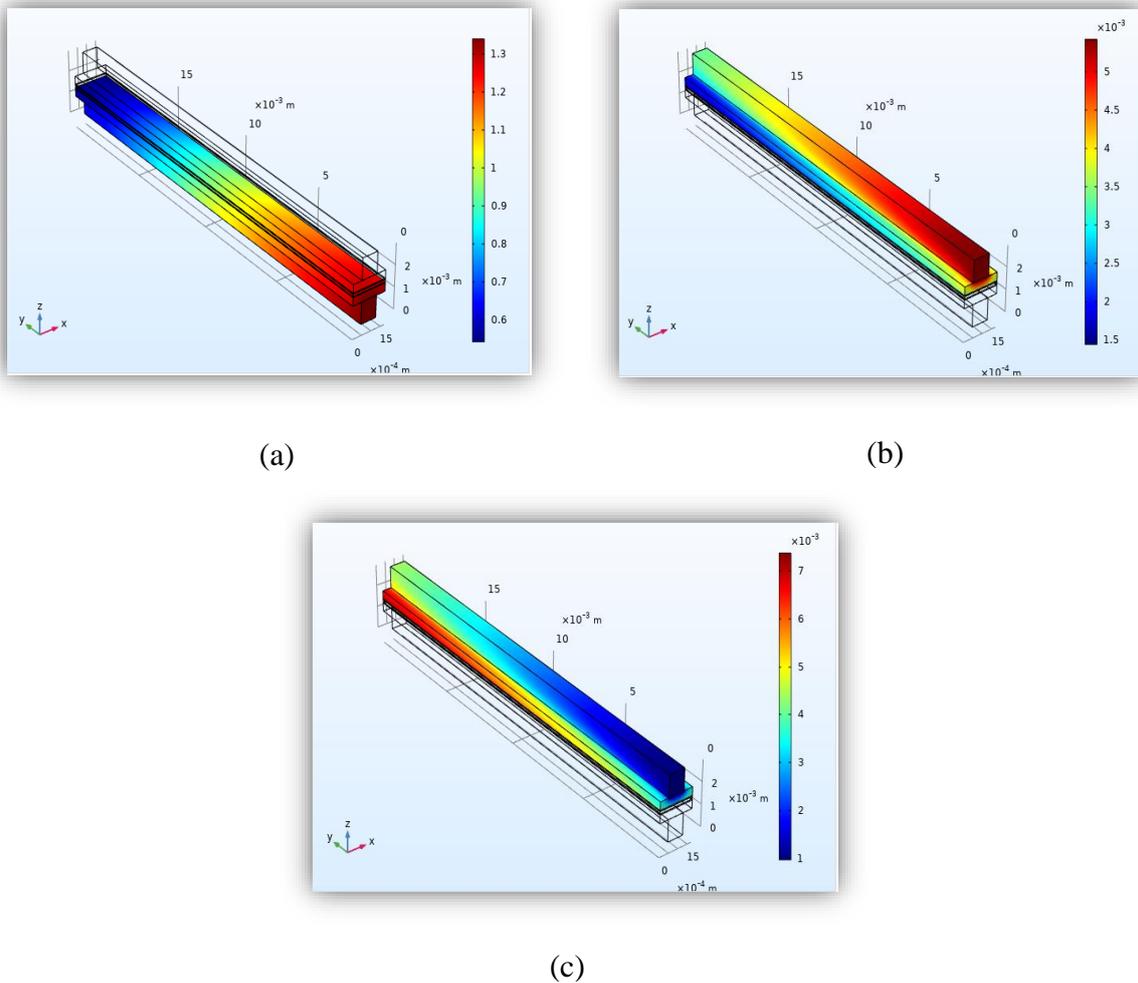
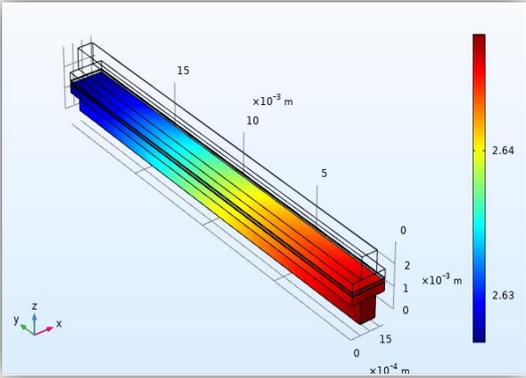
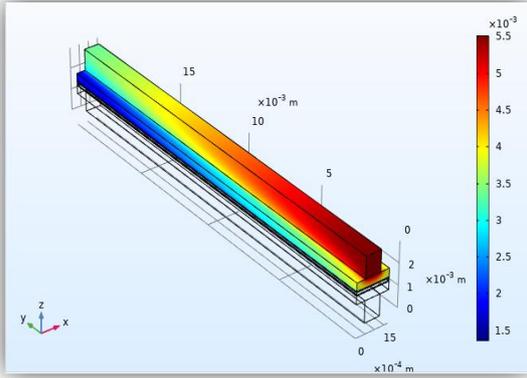


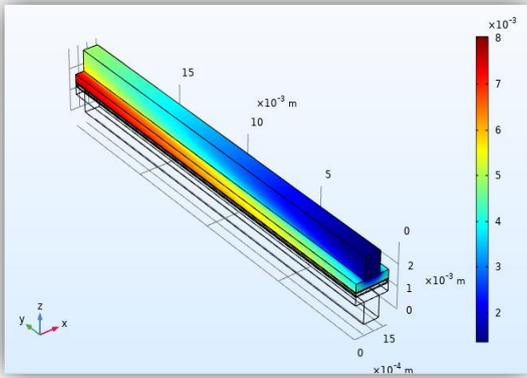
Figure IV.8 : Répartition des concentrations (a) de l'hydrogène à l'anode, (b) de l'oxygène à la cathode (c) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CD $\epsilon_{agdl} = 0.1$ et $\epsilon_{mem} = 0.1$



(a)

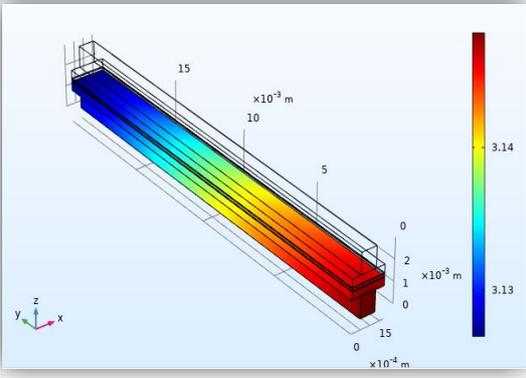


(b)

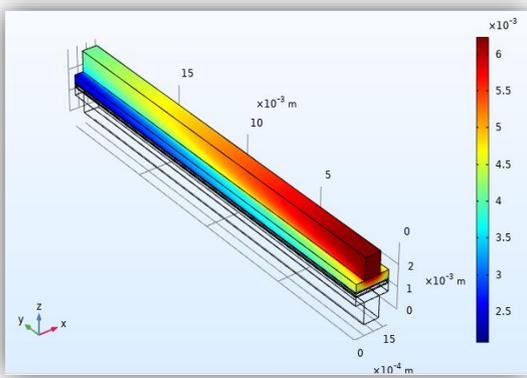


(c)

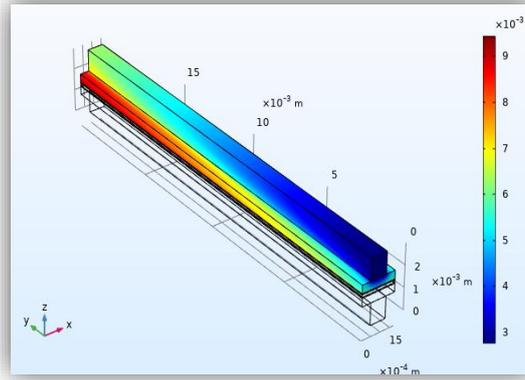
Figure IV.9 : Répartition des concentrations a) de l'hydrogène à l'anode, b) de l'oxygène à la cathode c) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CD $\epsilon_{agdl} = 0.3$ et $\epsilon_{mem} = 0.1$



(a)

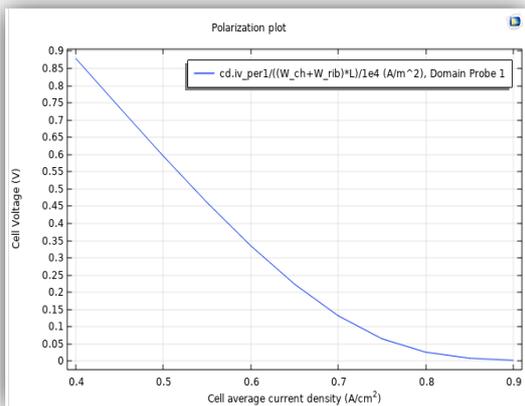


(b)

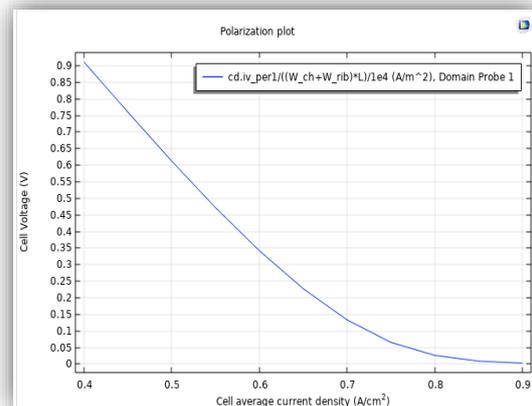


(c)

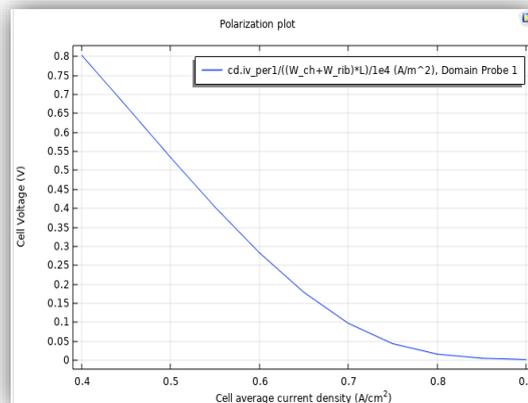
Figure IV.10 : Répartition des concentrations (a) de l'hydrogène à l'anode, c) de l'oxygène à la cathode b) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CD $\epsilon_{agdl} = 0.5$ et $\epsilon_{mem} = 0.1$



(a)



(b)



(c)

Figure IV.11 : Effets de la porosité du CD sur les performances de la pile à combustible PEMFC (a) $\epsilon_{CDA} = 0.5$, (b) $\epsilon_{CDA} = 0.3$, (c) $\epsilon_{CDA} = 0.1$.

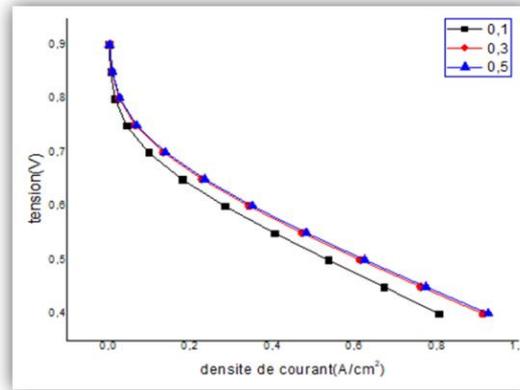


Figure IV.12 : Effets de la porosité du CD sur les performances de la pile à combustible PEMFC $\varepsilon_{CDA} = 0.1, \varepsilon_{CDA} = 0.3, \varepsilon_{CDA} = 0.5$.

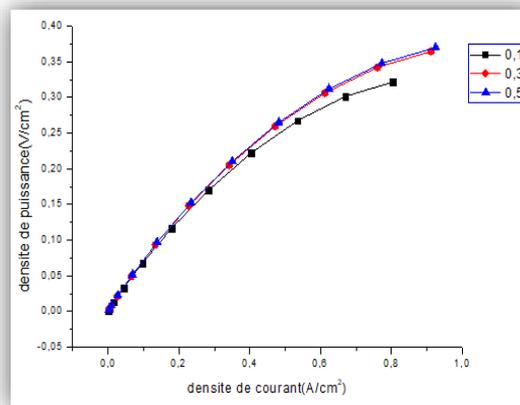


Figure IV.13 : Performances de la pile à combustible, densité de puissance (V/cm^2) en fonction de la densité de courant (A/cm^2). Conditions de modélisation, $\varepsilon_{CDA} = 0.1, \varepsilon_{CDA} = 0.3, \varepsilon_{CDA} = 0.5$. Tracé avec l'Origin Pro8.

La **Figure IV.12** ou les courbes ont été tracé par l'Origin Pro 8 et dans laquelle on a rassemblé les trois courbes pour les trois avec porosités de CD $\varepsilon_{agd} = 0.1$ et $\varepsilon_{mem} = 0.1$ à l'aide des valeurs qui sont étai tiré à partir de COMSOL 5.5. Avec ces courbes on peut bien voir la différence entre les graphes.

Les **Figure IV.8**, **Figure IV.9**, **Figure IV.10**, montres la distribution de la fraction molaire de l'oxygène, et de l'eau au côté de la cathode et de l'hydrogène au cote de l'anode dans des différentes porosités de la couche de diffusion anodique CDA. La fraction molaire en hydrogène 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 cathodique est qui et l'eau.

La **Figure IV.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 l'hydrogène vers la couche catalyseur anodique CCA. Une plus grande porosité en volume a des effets positifs sur le transport de masse de l'oxygène et de l'eau côté cathode ainsi que de l'hydrogène côté anode. Cette permutation de l'eau à travers la membrane permette d'avoir le phénomène d'inondation ou bien de sécheresse de la membrane qui diminue la performance de la pile PEMFC.

La **Figure IV.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 [59].

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

IV.4 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 l'hydrogène pour éviter les problèmes qui pourrait se passer dans la pile à combustible [60 et 61].

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 $\varepsilon_{mem} = 0.29$ [62 et 63].

La Figure IV.14 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 dernière 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 $\varepsilon_{mem} = 0.18$

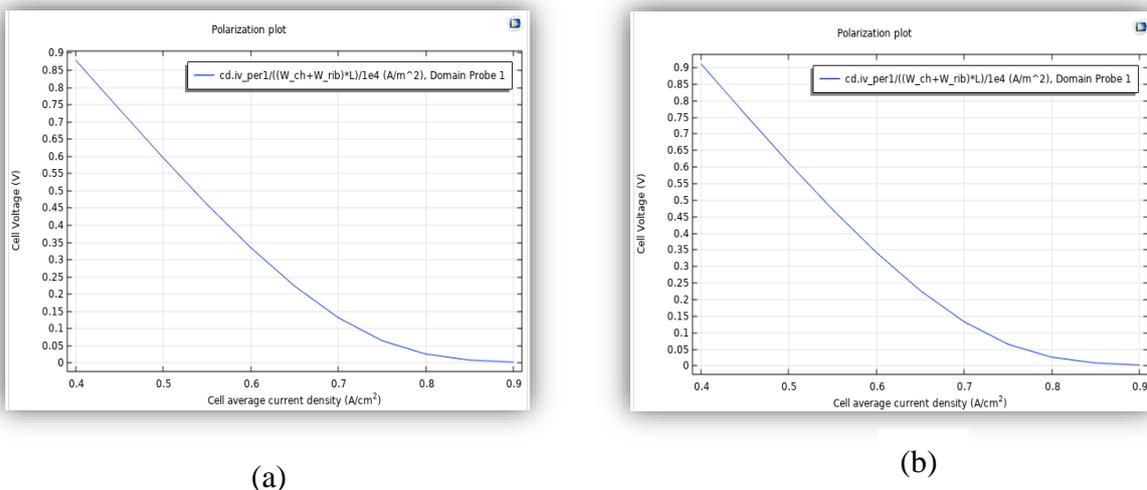


Figure IV.14 : Effets de la porosité de la membrane sur les performances d'une pile à combustible PEMFC $a - \varepsilon_{mem} = 0.29$ $b - \varepsilon_{mem} = 0.18$.

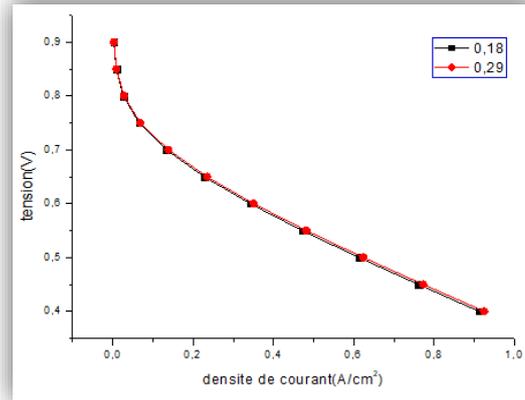


Figure IV.15: Effets de la porosité de la membrane sur les performances d'une pile à combustible PEMFC $a - \epsilon_{mem} = 0,29$ $b - \epsilon_{mem} = 0,18$ tracer avec Origin pro8.

IV.5 Effet de la vitesse de l'air d'admission sur les performances du HT-PEMFC

L'air fournit de l'oxygène au côté cathode de la pile à combustible PEM pour participer à la réaction électrochimique afin 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. 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 illustrent les courbes de polarisation, correspondant à deux vitesses différentes $U_{air} = (0,1 - 1 (m/s))$ tandis que la vitesse d'entrée de l'hydrogène est maintenue constante à $U_{H_2} = 0,1 (m/s)$.

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 IV.16**

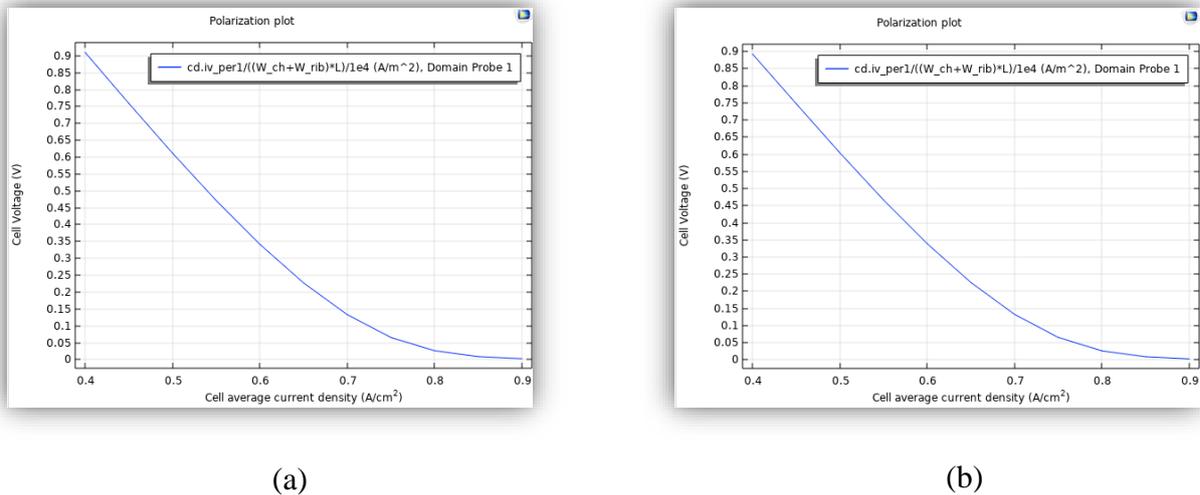


Figure IV.16 Effet de la vitesse d'entrée d'air sur les performances de la pile à combustible cote cathodique (a) $U_{air} = 1(m/s)$ (b) $U_{air} = 0.1(m/s)$.

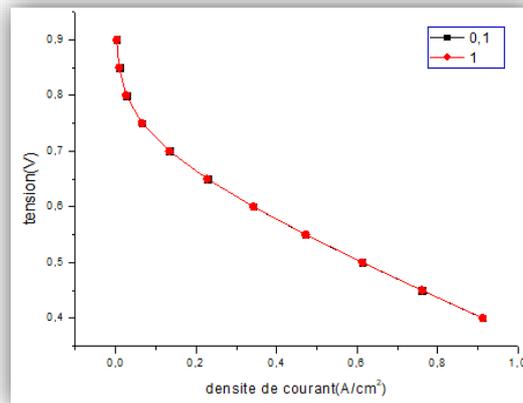


Figure IV.17 Effet de la vitesse d'entrée d'air sur les performances de la pile à combustible cote cathodique (a) $U_{air} = 0.1(m/s)$ (b) $U_{air} = 1(m/s)$ tracer avec Origin Pro 8.

IV.6 Effet de la vitesse de l'hydrogène d'injection sur les performances du HT-PEMFC

Un autre paramètre critique qui affecte les performances de la pile à combustible PEMFC est la vitesse d'écoulement de l'hydrogène au côté d'anode. En fait, les vitesses d'entrée de l'hydrogène 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 PEMFC. Une étude dans cet axe a montré que la géométrie de la couche de canal d'anode CA croisée donne une meilleure performance [56].

Dans cette partie on a étudié numériquement les effets de la modification de la vitesse d'entrée de l'hydrogène côté anode sur les performances de la pile à combustible. Les **Figures IV.18** illustrent les courbes de polarisation, correspondant à différentes vitesses $U_{H_2} = (0.1-1(m/s))$ tandis que la vitesse d'air au côté cathode est maintenue constante à $U_{air} = 0.1(m/s)$.

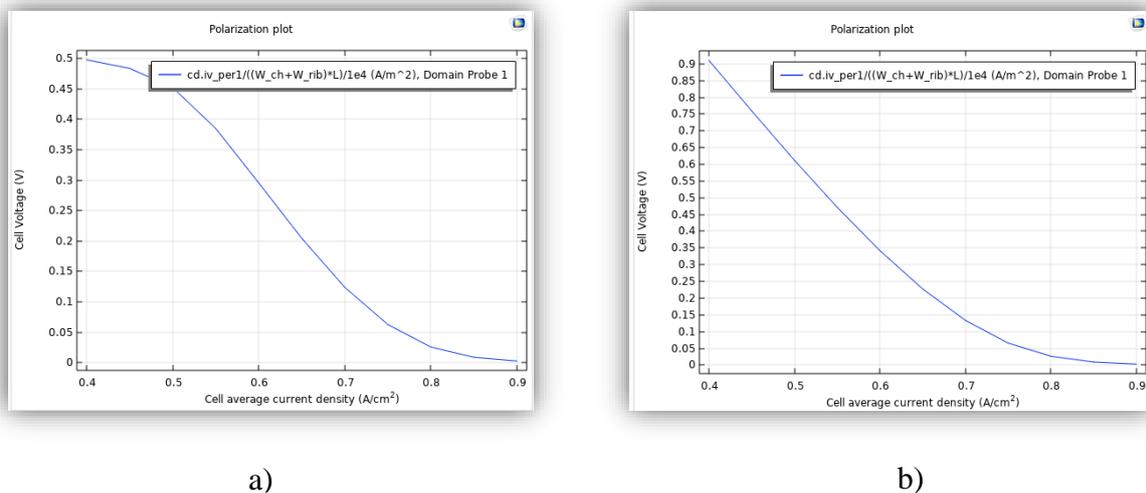


Figure IV.18 Effet de la vitesse d'entrée de l'hydrogène sur les performances de la pile à combustible PEMFC côté cathodique (a) $U_{H_2} = 0.1(m/s)$ (b) $U_{H_2} = 1(m/s)$.

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

[65]. Alors pour cela le débit de l'hydrogène choisi pour le bon fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC ne doit pas dépasser $0.1(m/s)$.

IV.7 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 membrane (M), la vitesse de l'air d'admission, la vitesse de l'hydrogène 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

CHAPITRE V

V.1 Introduction

Dans cette section, on présente en détail le banc d'essai, les tests réalisés ainsi que tous les résultats expérimentaux obtenus. Effectivement, ce travail de maîtrise n'est pas un travail expérimental. La partie expérimentale n'est, dans le cadre de ce travail, qu'un outil de validation du modèle. Aussi, on cherche ici principalement à aboutir aux conclusions en termes de validation (ou non) du modèle.

V.2 L'objectif

L'objectif de cette section est de valider expérimentalement la modélisation des Courbes caractéristique courant-tension d'une pile à combustible PEM dans l'électrode (CAC). Ainsi, d'un point de vue modèle, on considère l'ensemble constitué des modules canal et GDL à la cathode et du module potentiel cellule. Ce dernier est nécessaire car il permet la comparaison des voltages expérimentaux avec la simulation. En effet, le banc d'essai ne permet pas d'obtenir des mesures internes à la pile portant sur les gaz. Aussi, on ne peut mener la comparaison que par l'intermédiaire du voltage (seule grandeur mesurable qui nous donne des informations internes à la pile). La pile utilisée pour la validation comporte une cellule. Elle est intégrée dans un banc d'essai schématisé à la figure. (En plus des notations habituelles, désignent sur ce schéma la tension et la puissance aux bornes de la cellule, le débit en conditions atmosphériques).

V.3 Efficacité de la pile à combustible PEM

Pour déterminer l'efficacité de la pile à combustible, les deux gazomètres du bar à gaz doivent être aussi pleins que possible.

Pour cela connecter les deux gazomètres à l'électrolyseur (colliers ouverts). Faire fonctionner l'électrolyseur avec une tension maximale (2V) ou un courant maximal (2 A). Si la production de gaz dépasse la capacité volumique maximale du gazomètre (environ 250 ml), le gaz en excès s'échappe par l'entonnoir dans l'atmosphère.

En conséquence, non seulement le gazomètre H_2 , mais également le gazomètre O_2 peuvent être facilement remplis complètement à l'aide de l'électrolyseur.

Après avoir rempli le gazomètre, éteignez l'électrolyseur et serrez fermement le tube derrière l'électrolyseur.

- Les deux gazomètres doivent contenir environ 250 ml de gaz.
 - Réaliser le montage expérimental selon la **Figure V.1** et le schéma électrique de la **Figure V.2**.
 - Scellez hermétiquement les raccords de sortie inférieurs avec de courts morceaux de tuyau en caoutchouc (diamètre = 4 mm) et des colliers de serrage.
 - Relier chacun des deux raccords d'admission supérieurs de la pile à combustible à un gazomètre.
 - Desserrer les colliers des flexibles de raccordement entre le gazomètre et la pile à combustible.
 - Raccordez une résistance de charge de 1Ω à la pile à combustible conformément au schéma électrique de la **Figure V.2**.
 - La pile à combustible consomme de l'hydrogène et de l'oxygène dans un rapport de 2:1. Mesurer le volume V_{H_2} d'hydrogène consommé en fonction du temps t .
- Remarque : Les valeurs de tension et de courant ne sont pas constantes pendant de longues périodes, car l'alimentation en gaz des électrodes devient plus faible. Par conséquent, il est conseillé de mesurer le temps de consommation de 25 ml d'hydrogène dans chaque cas, et de rincer la pile à combustible avec de l'hydrogène et de l'oxygène entre les mesures.
- Desserrer avec précaution le collier de serrage du raccord de sortie inférieur du côté oxygène de la pile à combustible et laisser environ 25 ml d'oxygène s'écouler à travers la pile. Serrez la pince.
 - Laisser ensuite s'écouler l'hydrogène de la même manière jusqu'à ce que le niveau d'eau dans l'entonnoir cylindrique soit d'environ 1 mm au-dessus d'un repère d'étalonnage et resserrer le collier. Commencez à mesurer le temps lorsque le niveau d'eau dépasse le repère d'étalonnage et arrêtez de le mesurer lorsque 25 ml d'hydrogène ont été utilisés.
 - Mesurer la tension U et le courant I au début et à la fin de l'intervalle de temps.

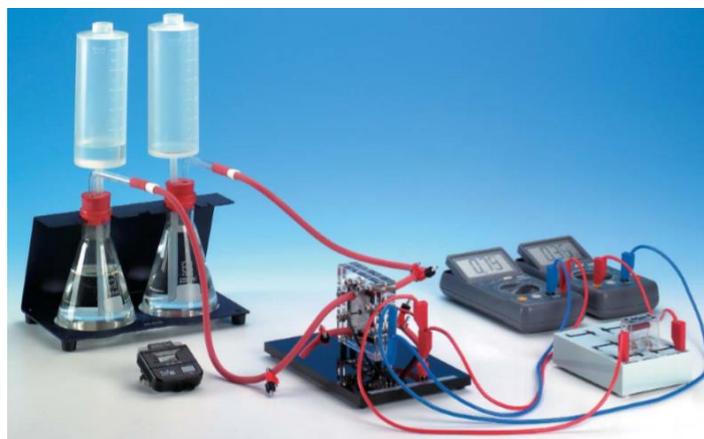


Figure V.1 : Montage expérimental : Rendement de la pile à combustible[66].

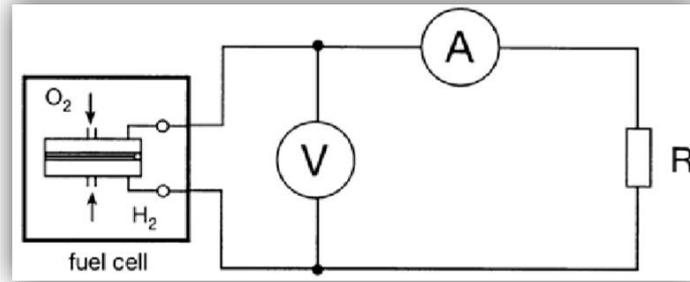


Figure V.2 : Schéma électrique : caractéristique et efficacité de la pile à combustible.

- Rincer à nouveau la pile à combustible avec de l'oxygène et de l'hydrogène, et effectuer une nouvelle mesure du temps pour la consommation de 25 ml d'hydrogène.
- Mesurer la température ambiante T_{amb} et la pression ambiante P_{amb} .
- Une répétition de cette expérience avec une autre résistance de charge (par exemple 2Ω) est facilitée, lorsque, par exemple, les gazomètres ont été remplis pour une autre expérience avec l'électrolyseur.

Théorie et évaluation

La partie principale de l'unité d'électrolyse PEM et de la pile à combustible PEM est une unité membrane-électrode. Une couche de matériau catalyseur a été appliquée sur les deux faces de la fine membrane conductrice de protons (PEM = proton exchange membrane). Ces deux couches forment l'anode et la cathode de la cellule électrochimique.

Dans l'électrolyseur, la réaction suivante se produit **Figure V.3** :

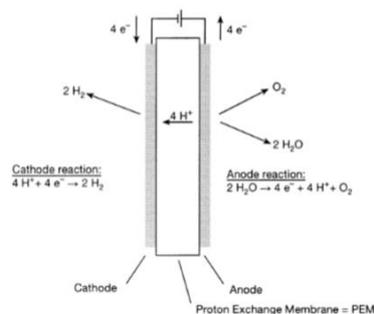
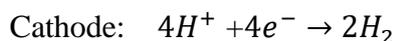
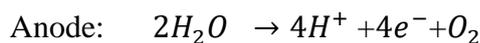


Figure V.3 : Principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM.

Du côté de l'anode, de l'oxygène gazeux, des électrons et des ions H^+ se forment lorsqu'une tension externe est appliquée. Les ions H^+ traversent la membrane conductrice de protons jusqu'à la cathode et ils forment de l'hydrogène gazeux avec les électrons circulant dans le circuit conducteur externe.

Dans la pile à combustible, la réaction suivante se produit **Figure V.4** :

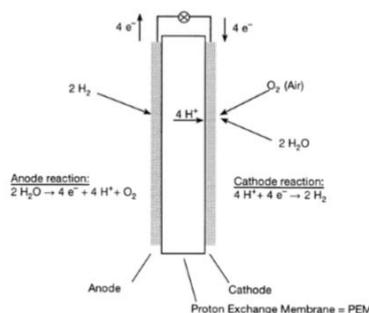
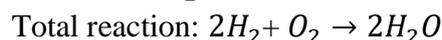
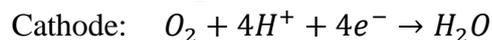
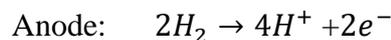


Figure V.4 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEM.

Étant donné que l'hydrogène gazeux qui est fourni à l'anode est oxydé, il se décompose en raison de l'action catalytique de l'électrode (par exemple le platine) en protons et électrons. Les ions H^+ traversent la membrane conductrice de protons jusqu'au côté cathode. Les électrons traversent le circuit électrique extérieur fermé jusqu'à la cathode et effectuent un travail électrique de cette manière. L'oxygène gazeux qui est fourni à la cathode est réduit. Dans le processus, de l'eau se forme en plus des protons et des électrons.

Si une électrode à hydrogène et une électrode à oxygène sont situées dans un électrolyseur ou une pile à combustible, il existe une différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes. Il dépend de la température ; sa valeur théorique peut être calculée à partir de l'enthalpie libre de réaction ΔG et est égale à :

$$\Delta E = 1.23 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$$

En électrolyse, la tension appliquée doit être au moins aussi grande que cette tension de cellule théorique pour qu'un courant puisse circuler. Dans la pile à combustible, la tension maximale aux bornes peut être aussi élevée que cette valeur théorique. Dans l'électrolyseur comme dans la pile à combustible, des potentiels supplémentaires apparaissent au niveau des électrodes.

Dans l'équilibre électrochimique, des potentiels de limite de phase entre l'électrode et la membrane se produisent également au niveau des électrodes. Dans le processus, il y a un échange continu de charges entre les deux, mais la réaction brute est égale à zéro.

Si, en plus, un courant traverse l'électrolyseur ou la pile à combustible, l'équilibre électrochimique aux électrodes est perturbé. Le potentiel d'électrode prend une autre valeur, qui dépend de la densité de courant, en raison de diverses réactions au niveau de l'électrode. Cet écart par rapport à la valeur d'équilibre est appelé « polarisation électrique », c'est-à-dire que l'électrode se polarise.

Les raies caractéristiques de l'électrolyseur et de la pile à combustible ne présentent donc une évolution presque linéaire qu'à des valeurs de courant plus élevées ; dans cette section, le mouvement des ions à travers la membrane est décisif.

La quantité de substance n libérée à une électrode peut être calculée en utilisant la loi de Faraday.

$$\eta = \frac{I.t}{z.F} \quad (\text{V.1})$$

Où I : courant, t : temps, z : nombre d'électrons nécessaires pour libérer une molécule,

F : constante de Faraday.

$F = 96,487 \text{ As/mol}$.

Dans cette expérience, des gaz se dégagent. Le volume d'une quantité de substance n peut être déterminé à l'aide de l'équation générale des gaz :

$$V = \frac{n.R.T}{p} \quad (\text{V.2})$$

Où T : température absolue, p : pression, R ; constante générale des gaz $R = 8,31 \text{ J/ (mol. K)}$.

Si un courant I circule dans un électrolyseur, le volume de gaz suivant par unité de temps est généré selon les équations (V.1) et (V.2) :

$$\frac{V}{t} = \frac{I.R.T}{z.F.p} \quad (\text{V.3})$$

Dans la pile à combustible, ce volume de gaz par unité de temps est nécessaire pour que le courant I puisse circuler.

Pour déterminer l'efficacité de l'électrolyseur et de la pile à combustible, les énergies électrique W_{el} et chimique W_{H_2} de l'hydrogène généré ou requis sont calculées par :

$$W_{el} = U.I. T \quad (\text{V.4})$$

$$W_{H_2} = \eta. H \quad (\text{V.5})$$

Où U : tension, I : courant, t : temps, n : quantité d'hydrogène, H : contenu calorique molaire (enthalpie molaire de réaction) de l'hydrogène.

On différencie entre le contenu calorique inférieur H_U et le contenu calorique supérieur H_O .

Le teneur calorique molaire de l'hydrogène sera donné comme suit :

$$H_U = 242.0 \text{ kJ/mol.}$$

$$H_O = 266.1 \text{ kJ/mol.}$$

La différence entre les deux est l'enthalpie molaire de vaporisation (enthalpie de condensation) q de l'eau.

$$H_O = H_U + q \quad (\text{V.6})$$

L'efficacité de l'électrolyseur dépend fortement des conditions de fonctionnement respectives. S'il n'a pas été utilisé pendant une longue période, l'intensité du courant à 2 A peut être inférieure à celle indiquée dans le **Tableau V.1** ; après une longue période de fonctionnement, parfois beaucoup plus importante (par exemple supérieure à 4 A).

Tableau V.1 : Caractéristique courant-tension de l'électrolyseur PEM.

U/V	I/A
2.00	2.69
1.91	2.20
1.81	1.50
1.75	1.00
1.68	0.51
1.61	0.21
1.55	0.11
1.51	0.06
1.40	0.03
0.99	0.02
0.40	0.00

Les valeurs mesurées dans le **Tableau V.1** sont tracées sur la **Figure V.5**. À partir du segment linéaire de la ligne caractéristique, la tension de décomposition U_z est déterminée comme l'intersection de la ligne droite prolongée avec l'axe U :

$$U_z = 1.60 \text{ V.}$$

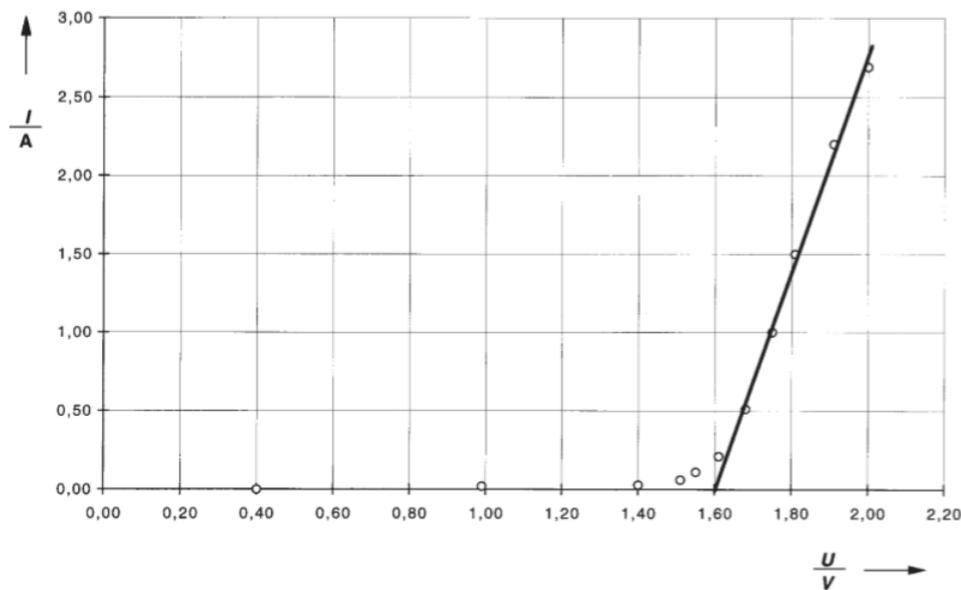


Figure V.5 : Ligne caractéristique courant-tension d'un électrolyseur PEM.

Tableau V.2 : Ligne caractéristique de la pile à combustible PEM.

R/ Ω	Combinaison	U/V	I/A
Infinité		0.93	0.00
28	=10+10+5+2+1	0.83	0.02
25	=10+10+5	0.82	0.03
20	=10+10	0.81	0.04
15	=10+5	0.80	0.05
10		0.79	0.07
7	=5+2	0.78	0.11
5		0.76	0.14
4	=2+2	0.75	0.18
3	=2+1	0.74	0.24

2		0.72	0.35
1		0.68	0.71
0.83	=1//5	0.67	0.71
0.67	=1//1	0.63	1.10
0.40	=1//1//2	0.62	1.30
0.37	1//1//2//5	0.61	1.41

L'efficacité de la pile à combustible est fonction des pressions de gaz, du débit de gaz, de l'humidité de la membrane et de la température.

Les valeurs mesurées dans le **Tableau V.2** sont tracées sur la **Figure V.6**. La tension à vide est :

$$U_0 = 0.93 \text{ V}$$

Pour des valeurs de courant plus élevées, la ligne caractéristique de la **Figure V.6** présente un parcours presque linéaire. Si la ligne caractéristique s'écarte d'une trajectoire linéaire dans cette région, il est possible que les apports d'hydrogène et d'oxygène à la pile à combustible soient insuffisants.

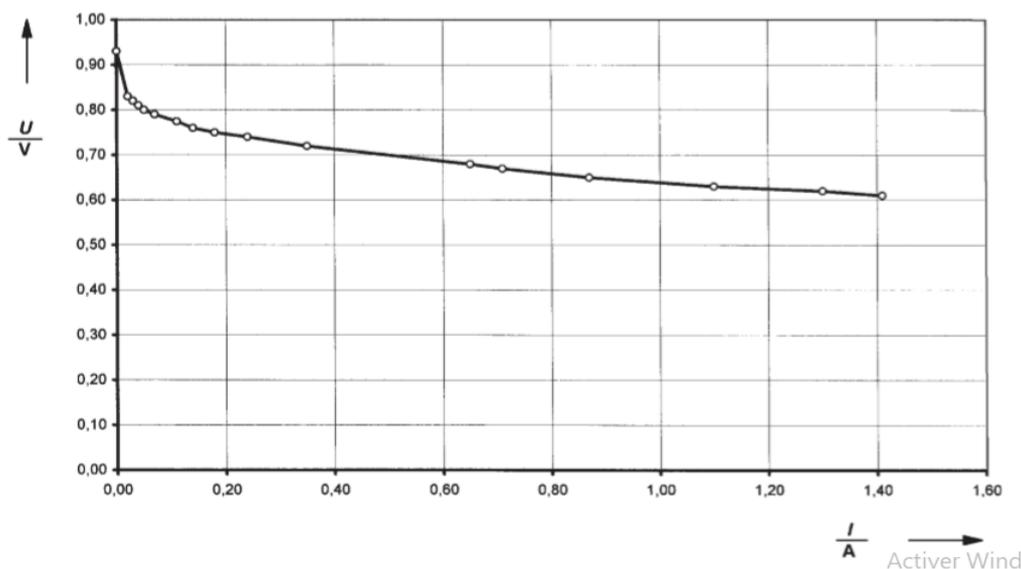


Figure V.6 : Courbe caractéristique courant-tension d'une pile à combustible PEM.

V.4 Efficacité de l'électrolyseur PEM

$$I=1.02A \quad U=1.71V$$

$$p_{amb} = 984 \text{ hPa} \quad \vartheta = 21^\circ\text{C}$$

Tableau V.3 : Volume de l'hydrogène généré par l'électrolyseur PEM en fonction du temps.

$$(I= 1.02 \text{ A} \quad U=1.71V)$$

V_{H_2} (ml)	t (min : s)	t (s)
0	0 :00	0
25	3 :27	207
50	6 :50	410
75	10 :18	618
100	13 :42	822
125	17 :08	1028
150	20 :40	1240
175	24 :16	1456

$$I=2.01A \quad U=1.83V$$

$$p_{amb} = 984 \text{ hPa} \quad \vartheta = 21^\circ\text{C}$$

Tableau V.4 : Volume de l'hydrogène généré par l'électrolyseur PEM en fonction du temps.

$$(I=2.01A \quad U=1.83V)$$

V_{H_2} (ml)	t (min : s)	t (s)
0	0 :00	0
25	1 :42	102
50	3 :24	204
75	5 :07	307
100	6 :49	409
125	8 :34	514
150	10 :15	615
175	12 :03	723

Les valeurs mesurées dans les **Tableaux V.3 et V.4** sont représentées sur la **Figure V.7**. À partir de la pente des droites, les volumes générés par unité de temps V_{H_2}/t (mesurés) peuvent être lus.

Elles sont comparées aux valeurs théoriques selon l'équation (V.3) et à partir de là, le rendement en gaz, c'est-à-dire l'efficacité de courant, est calculé :

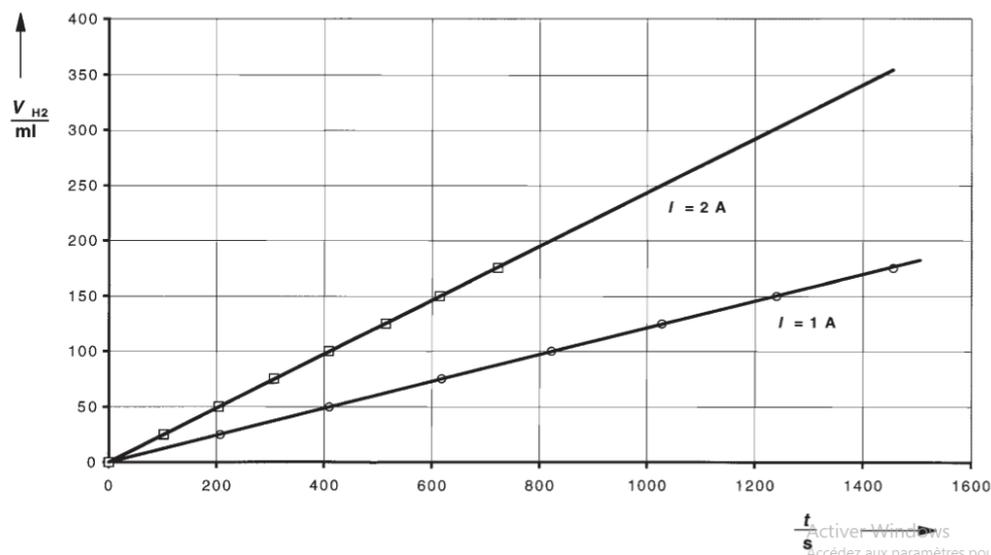


Figure V.7 : Volume de l'hydrogène généré par l'électrolyseur PEM en fonction du temps à différents courants I.

La pression générée par la colonne d'eau dans le gazomètre doit être ajoutée à la pression ambiante mesurée P_{amb} , Celui-ci a une valeur moyenne d'environ 20 hPa. D'autre part, l'hydrogène produit est saturé en vapeur, dont la pression partielle est de 23 hPa. Comme ces deux effets se compensent, aucune correction de la pression n'est à effectuer.

$$p = p_{amb} = 984 \text{ hPa}$$

$$T = 294 \text{ K}$$

Tableau V.5 : Rendement de gaz dans les deux cas $I=1.02A$, $V=1.71V$ et $I=2.01A$, $V=1.83V$.

Conditions expérimentaux	V_{H_2}/t Mesuré	V_{H_2}/t Théorique	Rendement en gaz
$I=1.02A$ $V=1.71V$	0.121 ml/s	0.131 ml/s	92%
$I=2.01A$ $V=1.83V$	0.243ml/s	0.258ml/s	94%

Le gaz manquant est dû à des pertes de diffusion à l'intérieur de la cellule. L'efficacité de l'électrolyseur peut être calculée à l'aide des équations (V.4) et (V.5) :

$$\eta = \frac{W_{H_2}}{W_{el}} = \frac{H_0 \cdot n}{U \cdot I \cdot t} \quad (\text{V.8})$$

En utilisant l'équation générale des gaz (V.2), les volumes mesurés V_{H_2} d'hydrogène sont convertis en quantités de substance n . Ainsi, on obtient pour l'efficacité :

$$\eta = \frac{H_0 \cdot p \cdot V}{R \cdot T \cdot U \cdot I \cdot t} \quad (\text{V.9})$$

De plus, un facteur de correction doit être pris en considération à ce stade, si les marques de volume sur les entonnoirs du gazomètre ont été vérifiées avec un appareil de mesure de volume. Dans notre cas, une mesure a montré ce qui suit :

250 ml en gazomètre = 255 ml en appareil de mesure de volume.

$$V_{\text{corr}} = 1.02 \cdot V_{H_2}$$

$$p_{\text{amb}} = 984 \text{ hPa}$$

$$T = 294 \text{ K}$$

Tableau V.6 : Rendement de l'électrolyseur dans les deux cas $I=1.02\text{A}$, $V=1.71\text{V}$ et $I=2.01\text{A}$, $V=1.83\text{V}$.

Conditions de fonctionnement	Efficacité
$I = 1.02\text{A}$ $V = 1.71\text{V}$	82%
$I = 2.01\text{A}$ $V = 1.83\text{V}$	78%

Le rendement de l'électrolyseur est un peu plus important à 1,71 V/1,02 A qu'à 1,83 V/2,01 A. Le rendement en gaz est le même dans les deux cas.

V.5 Efficacité de la pile à combustible PEM

Tableau V.7 : (Résistance de charge 1 Ω) $P_{\text{amb}} = 984 \text{ hPa}$ $T = 22^\circ\text{C}$.

Marque	V_{H_2} (ml)	t (min :s)	U(V)	I(A)
225	25	0 :00	0.68	0.67
200		4 :42	0.66	0.65
175	25	0 :00	0.67	0.66
150		4 :47	0.66	0.64
125	25	0 :00	0.67	0.65
100		4 :57	0.65	0.64
75	25	0 :00	0.67	0.65
50		4 :42	0.65	0.63

Valeurs moyennes : $t = 287 \text{ s}$ $U = 0,66 \text{ V}$ $I = 0,65 \text{ A}$

Tableau V.8 : (résistance de charge 2 Ω) $p_{\text{amb}} = 984 \text{ hPa}$ $T = 23^\circ\text{C}$.

Marque	V_{H_2} (ml)	t(min : s)	U(V)	I(A)
225	25	0 :00	0.75	0.35
200		9 :05	0.75	0.35
175	25	0 :00	0.75	0.35
150		9 :07	0.73	0.34
125	25	0 :00	0.75	0.35
100		8 :57	0.75	0.35
75	25	0 :00	0.75	0.35
50		8 :51	0.74	0.35

Valeurs moyennes : $t = 540 \text{ s}$ $U = 0.75 \text{ V}$ $I = 0.35 \text{ A}$

La pression générée par la colonne d'eau dans le gazomètre doit être ajoutée à la pression ambiante mesurée P_{amb} . Celui-ci a une valeur moyenne d'environ 20 hPa.

D'autre part, l'hydrogène produit est saturé en vapeur, dont la pression partielle est de 23 hPa. Comme ces deux effets se compensent, aucune correction de la pression n'est à effectuer.

$$p = P_{amp}$$

Le volume de gaz théoriquement requis, déterminé selon l'équation (V.3), est comparé à celui mesuré, et à partir de celui-ci, l'utilisation du gaz est calculée.

Tableau V.9 : Consommation de gaz dans les deux cas I=1.02A, V=1.71V et I=1.02A, V=1.71V

Conditions d'exploitation	V _{H₂} /t Mesuré	V _{H₂} /t Théorique	Consommation de gaz
I= 1.02A V= 1.71V P= 992hPa, T =295k	0.0871 ml/s	0.0832 ml/s	96%
I= 1.02A V= 1.71V P= 992hPa, T =295k	0.0463 ml/s	0.0447 ML/S	97%

Le gaz manquant est dû à des pertes de diffusion à l'intérieur de la cellule.

L'efficacité de la pile à combustible est calculée à l'aide des équations (V.4) et (V.5).

$$\eta = \frac{W_{el}}{W_{H_2}} = \frac{U.I.t}{n.H} \tag{V.10}$$

En raison de la réaction se produisant dans la pile à combustible, la teneur calorifique supérieure H_o doit être utilisée pour calculer le rendement. Dans l'industrie, il est cependant normal de calculer avec le contenu calorifique inférieur H_u car la chaleur de condensation ne génère que de la chaleur et pas d'énergie électrique. Les deux résultats sont comparés dans le **Tableau V.10**

Les volumes mesurés V d'hydrogène sont convertis en quantités de substance n à l'aide de l'équation générale des gaz (V.2). On obtient ainsi pour l'efficacité :

$$\eta = \frac{R.T.U.I.t}{H_{o,p}.V} \tag{V.11}$$

De plus, un facteur de correction doit être pris en considération à ce stade, si les marques de volume sur les entonnoirs du gazomètre ont été vérifiées avec un appareil de mesure de volume. Dans notre cas, une mesure a montré ce qui suit : 250 ml dans le gazomètre = 255 ml dans le dispositif de mesure du volume.

$$V_{\text{corr}} = 1.02 \cdot v_{\text{H}_2}$$

Tableau V.10 : comparaison des deux résultats de la chaleur de condensation Huet de la chaleur d'énergie électrique H_0

Conditions de fonctionnement	Rendement (using H_0)	Rendement (using H_u)
I= 0.65A ,U= 0.66V P= 992hPa, T =295k	42%	49%
I= 0.35A, U= 1.71V P= 998hPa, T =295k	48%	57%

V.6 Conclusion

Le rendement de la pile à combustible est un peu plus élevé à 0,75 V/0,35 A qu'à 0,66 V/0,65 A. Le rendement en gaz est le même dans les deux cas.

Conclusion générale

L'augmentation de la température signifie que la concentration de l'hydrogène et dans la plus grande valeur, alors que cette température permette le bon fonctionnement de PEMFC lorsqu'elle vaporise l'eau et d'un autre côté avec l'existence d'une concentration supérieure de l'hydrogène on aura une autre fois l'apparition de phénomène de sécheresse de la membrane, alors on a été obligé de définir la valeur limite de cette température ou la pile PEMFC peut avoir le plus grand rendement. 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 est la performance d'une pile à combustible à échange protonique PEMFC, La partie bibliographique nous a permis de définir la description de la pile à combustible électrochimique en fort développement : la pile à combustible PEMFC, qui permet d'être une solution très intéressante dans une politique énergétique soucieuse de l'environnement. Elles permettent la conversion, avec un rendement énergétique théorique très élevé, de l'énergie chimique des gaz consommés en énergie électrique sans dégagement des gaz à effet de serre, Nous avons également appris le principe de fonctionnement de la batterie PEMFC, du processus de transfert de l'hydrogène et de l'augmentation de sa concentration. Les paramètres qu'on peut être modifiés pour améliorer les performances de la PEMFC est la température, la concentration en hydrogène.

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 l'hydrogène améliorerait la densité de puissance et les densités de courant. Une analyse à 60 C° indique que le l'hydrogène à 1.5 M a donné les meilleurs résultats. Cela se produit car il y a plus de l'hydrogène 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 d'hydrogène nécessaire pour réagir.

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

Conclusion générale

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 l'hydrogène, distribution de l'oxygène, distribution d'eau et des courbes de polarisation 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, permettant ainsi une réaction électrochimique plus complète. Les résultats de cette étude sont en accord avec les travaux de recherche.

Une augmentation de débit de l'hydrogène d'injection correspond à une augmentation de la consommation des réactifs et une augmentation des performances.

Perspectives

Le modèle peut être amélioré par les propositions suivantes :

- L'eau et l'hydrogène et l'oxygène dans les couches de diffusion sont à l'état liquide et gazeux. Il faut donc prendre en compte l'évaporation de l'eau dans les couches de diffusion.
- La membrane peut être légèrement perméable aux liquides, donc il faut calculer la permutabilité de l'eau et le facteur d'humidification.
- 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.

Bibliographie

- [1]: Observ'ER, « *La production d'électricité d'origine renouvelable dans le monde* », Collection chiffres et statistiques, Onzième inventaire, Edition 2009.
- [2]:wikipedia.org/wiki/Pile_%C3%A0_combustible#Pile_%C3%A0_combustible_%C3%A0_hydrog%C3%A8ne
- [3]: www.h2sys.fr/fr/pile-a-combustible-pile-a-hydrogene-explications/
- [4]: B.WAHDAME, « Analyse et optimization du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences », thèse de doctorat, université de technologie de belfort montbeliard et de l'université de France – Comté, 2006.
- [5]: National Energy Technology Laboratory, «Fuel Cell Handbook», 6th Ed., pp. 2 – 9, 2002.
- [6]: I.SADLI; « modélisation par impédance d'une pile a combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance »; thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de lorraine; 2006.
- [7]: Jérôme Lachaize, « Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à Pile à Combustible (PAC) destinés à la traction », thèse de doctorat, institut national polytechnique de TOULOUSE, 2004.
- [8]: energie.promes.cnrs.fr/IMG/pdf/H2_PAC.pdf
- [9]: 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.
- [10]: 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),
- [11]: 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
- [12]: 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.
- [13]: 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.

Bibliographie

- [14]: 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.
- [15]: 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.
- [16]: 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.
- [17]: 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.
- [18]: 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.
- [19]: 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.
- [20]: 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.
- [21]: 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.
- [22]: 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.
- [23]: 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.
- [24]: 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.
- [25]: 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.
- [26]: 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.

Bibliographie

- [27]: 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.
- [28]: 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.
- [29]: Yang WW, Zhao TS. A two-dimensional, two-phase mass transport model for liquid-feed DMFCs. *Electrochim Acta*. 2007; 52(20): 6125- 6140.
- [30]: 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.
- [31]: 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
- [32]: P. Piela, R. Fields, P. Zelenay, Electrochemical impedance spectroscopy for direct methanol fuel cell diagnostics, *J Electrochem Soc*, 153 (2006), pp. A1902-A1913
- [33]: D. Cheddie and N. Munroe, Mathematical model of a PEMFC using a PBIMembrane, *Energy Convers. Manag.*, vol. 47, no. 11–12, pp. 1490–1504, Jul. 2006.
- [34]: J. Zhang *et al.*, High temperature PEM fuel cells, *J. Power Sources*, vol. 160, no. 2, pp. 872–891, Oct. 2006.
- [35]: 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.
- [36]: 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.
- [37]: 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.
- [38]: 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.
- [39]: B. Yang, A. Manthiram, Multilayered membranes with suppressed fuel crossover for direct methanol fuel cells, *Electrochem Commun*, 6 (2004), pp. 231-236
- [40]: Y.L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt, and R. F. Savinell, Conductivity of PBIMembranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 1, pp. A8–A16, Jan. 2004.
- [41]: 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

Bibliographie

- [42]: V. Tricoli, N. Carretta, M. Bartolozzi, A comparative investigation of proton and methanol transport in fluorinated ionomeric membranes, *J ElectrochemSoc*, 147 (2000), pp. 1286-1290
- [43]: Scott K, Taama WM, Argyropoulos P. Engineering aspects of the direct hydrogen fuel cell system. *J Power Sources*.1999; 79(1): 43- 59.
- [44]: energie.promes.cnrs.fr/IMG/pdf/H2_PAC.pdf
- [45]: Berning T, Lu DM, Djilali N, Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell, *J Power Sources*, 106(1–2) (2002) 284–94.
- [46]: Nguyen PT, Berning T, Djilali N. Computational model of a PEM fuel cell with serpentine gas flow channels, *J Power Sources*,130(1–2) (2004) 149–57.
- [47]: A.J.Bard, L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1980.
- [48]: D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, A mathematical model for the solid-polymer electrode fuel cell, *J. Electrochem. Soc*, 139 (1992) 2477–2491.
- [49]: Gurau V, Liu H, Kakac S, Two-dimensional model for proton exchange Membrane fuel cells, *AIChEJ*, 44 (11) (1998) 2410–22.
- [50]: EDF, Direction Participations & Activités Nouvelles, « *La biomasse : production d'électricité* », 2006
- [51] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (8) (1991) 2334-2342.
- [52]: E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, and S. Srinivasan, Methods to Advance Technology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 135(9) (1988) 2209–2214.
- [53]: K. B. Oldham and J. C. Myland, *Fundamentals of Electrochemical Science*, Academic Press, 1994.
- [54]: J.Larminie, *Fuel Cell Systems Explained*, Andrew Dicks.-2nd ed.p.cm. 2003.
- [55]: 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
- [56]: 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)
- [57]: 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.

Bibliographie

- [58]: Saied ME, Ahmed KI, Ahmed MA, Nemat-alla MM, El-Sebaie MG. Numerical Study of Solid Oxide Fuel Cell Performance with Helical and Serpentine Flow Field Designs. *Int J.* 2015; 4(3): 27- 33.
- [59]: 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
- [60]: 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.
- [61]: 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.
- [62]: L. Li, J. Zhang, Y. Wang, Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell, *J MembrSci*, 226 (2003), pp. 159-167
- [63]: Scott K, Taama WM, Argyropoulos P. Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system. *J Power Sources*. 1999; 79(1): 43- 59.
- [64]: 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
- [65]: 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.
- [66]: Institut de tissensilt