

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 MECANIQUE**

Laboratoire d'Etude et de Recherche en Technologie Industrielle

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

Modélisation tridimensionnelle de l'effet de température et de la  
concentration sur la performance d'une pile à combustible à  
méthanol direct D.M.F.C.

Proposé et encadré par :  
Pr. ALLALI Abderrazak  
Mag. MEDKOUR Mihoub

Réalisé par :  
MEGUENNI Ali  
OUBYI Mohamed Amine

Année universitaire : 2018/2019

## **DEDICACES.**

*À mes très chers parents.*

*À mes frères et mes sœurs.*

*À toute ma famille.*

*À tous mes amis(es).*

*À tous les Enseignants du Département de Génie Mécanique.*

## **REMERCIEMENTS.**

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

Nous voudrions également remercier Monsieur TEMMAR M., responsable du département mécanique, qui m'a beaucoup aidé pendant mon programme, ainsi que son équipe active.

## : ملخص

تتبا نموذج رياضي أحادي البعد وشبه تجريبي بأداء ميثانول خلية الوقود المباشر في درجات حرارة مختلفة لغشاء تبادل البروتون باستخدام معلمات تم الحصول عليها من الطرق التقليدية طرق التوصيف الكلاسيكية المستخدمة هي: طيف المقاومة (بروتونات التوصيل) ، امتصاص الماء ، التبخر (الميثانول ونفاذية الماء) وتجارب نفاذية الغاز (نفاذية الأكسجين ، النيتروجين) وثاني أكسيد الكربون). تم التحقق من صحة هذا النموذج تجريبيًا باستخدام النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام أغشية بولي (فينيليدين ، فلوريد سداسي فلوريد ، وكذلك D.M.F.C. يتتبا النموذج بدقة بـ (PVDF ، HFP) أو بولين) / أكسدة نافيون / هيدروكسيد أكسيد الألومنيوم منحنيات وأداء الاستقطاب من حيث الجهد والكثافة الحالية في الدائرة المفتوحة ، وتركيز الميثانول والماء ، وهذا يتوقف باستخدام المعلمات التقليدية ، D.M.F.C على خصائص الغشاء. تؤكد هذه التأثيرات أن المحاكاة يمكنها التنبؤ بنجاح بأداء لنموذج إدخال بيانات التكوين. للتحقق من صحة النموذج المحدد في هذه الدراسة ، ينبغي مقارنة نتائج المحاكاة المقابلة لظروف خط الأساس والبيانات التجريبية لمنحنى الاستقطاب

## : RESUME

Un modèle mathématique uni- dimensionnelle, semi-empirique qui permet la prédiction de la performance d'une pile à combustible à méthanol direct (D.M.F.C) a des différentes températures pour une membrane d'échange de proton par l'intermédiaire des paramètres obtenus à partir des méthodes de caractérisation classique est présenté. Les méthodes de caractérisation classique utilisées sont: la spectroscopie d'impédance (Conductivité des protons), l'absorption d'eau (Absorption d'eau), la perévaporation (Perméabilité de méthanol et d'eau) et les expériences de perméation des gaz (Perméabilité à l'Oxygène, l'azote et le dioxyde de Carbone). Ce modèle a été validée expérimentalement en utilisant les résultats obtenus avec des membranes en Poly-(Vinylidene fluoride-hexafluor opropylene) (PVdF-HFP)/Nafion ionomer/ aluminium oxy hydroxide préparés par la technique d'inversion de phase. Le modèle prédit avec précision les courbes de polarisation D.M.F.C et les performances en termes de tension de circuit ouvert et la densité de courant, la concentration de méthanol et d'eau selon les propriétés de la membrane de manière efficace. Ces effets confirment que le simulateur peut prédire avec succès les performances D.M.F.C, en utilisant les données de caractérisation classique comme paramètres d'entrée du modèle. 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 pour la courbe de polarisation.

## : ABSTRACT

A one-dimensional, semi-empirical mathematical model that allows the prediction of the performance of a direct methanol fuel cell (DMFC) at different temperatures for a proton exchange membrane through the parameters obtained from classical characterization methods is presented. The classical characterization methods used are: impedance spectroscopy (proton conductivity), water absorption (water absorption), permeability (methanol and water permeability) and gas permeation experiments. (Permeability to Oxygen, Nitrogen and Carbon Dioxide). This model has been validated experimentally using the results obtained with poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) / Na fi ionomer / aluminum oxyhydroxide membranes prepared by the phase inversion technique. The model accurately

predicts D.M.F.C polarization curves and performances in terms of open circuit voltage and current density, the concentration of methanol and water according to the properties of the membrane effectively. These effects confirm that the simulator can successfully predict D.M.F.C performance, using conventional characterization data as input parameters of the model. To validate the model established in this study, comparisons must be made between the simulation results corresponding to the baseline conditions and the experimental data for the polarization curve.

# **TABLES DES MATIERES.**

**DEDICACES.**

**REMERCIEMENTS.**

**RESUME.**

**LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX.**

**NOMENCLATURES.**

**PROBLEMATIQUE.**

**INTRODUCTION GENERALE.**

## **CHAPITRE 1.**

### **LA PILE A COMBUSTIBLE : DESCRIPTION ET ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES DE MODELISATION.**

|  |    |
|--|----|
| 1. INTRODUCTION.....   | 3  |
| 1.1. Pile à combustible.....   | 3  |
| 1.2. Histoire des piles à combustible.....                             | 3  |
| 1.3. Description de la pile à combustible.....                         | 4  |
| 1.4. Types de piles à combustible.....                                 | 6  |
| 1.5. Avantages et inconvénients.....                                   | 10 |
| 1.6. Applications.....   | 12 |
| 1.7. Performance de cellule unique - Comportement de polarisation..... | 14 |
| 1.8. Modèles semi-empiriques.....                                      | 15 |
| 1.9. Conclusion.....   | 15 |

## **CHAPITRE 2.**

### **DESCRIPTION DU MODELE.**

|  |    |
|--|----|
| 2. Cellules de pile à combustible à méthanol direct : état de l'art..... | 17 |
| 2.1. Introduction.....   | 17 |
| 2.2. Principe de fonctionnement d'une pile DMFC.....                     | 18 |
| 2.3. Principes de base d'une pile DMFC.....                              | 19 |
| 2.4. Phénomènes d'écoulement à bi-phasique.....                          | 25 |
| 2.5. Phénomènes de transport de masse.....                               | 29 |
| 2.6. Conclusion.....   | 30 |

## **CHAPITRE 3.**

### **SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.**

|   |    |
|---|----|
| 3. Modèle mathématique proposé à l'étude .....                        | 33 |
| 3.1. Le transport de masse .....                                      | 34 |
| 3.2. Membrane d'échange protonique .....                              | 36 |
| 3.3. Cinétique électrochimique.....                                   | 38 |
| 3.4. Tension de la cellule.....                                       | 40 |
| 3.5. Rendement des cellules .....                                     | 41 |
| 3.6. Etapes d'utilisation de logiciel Comsol Multiphysics 4.3 a ..... | 44 |
| 3.7. Algorithme de la Comsol multiphysique .....                      | 44 |
| 3.8. Conclusion.....  | 54 |

## **CHAPITRE 4.**

### **INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON**

|   |    |
|---|----|
| 4. Résultats et discussions.....                                    | 57 |
| 4.1. Validation du modèle.....                                      | 57 |
| 4.2. Étude de cas de base pour les plans x-y et y-z .....           | 58 |
| 4.3. Effet de la porosité du GDL.....                               | 62 |
| 4.4. Effet de la porosité effective de la couche de catalyseur..... | 67 |
| 4.5. Effet de la porosité de la membrane (M).....                   | 75 |
| 4.6. Conclusion.....  | 76 |

### **CONCLUSION GENERALE.**

### **REFERENCES.**

### **ANNEXES.**

# LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX.

## LISTE DES FIGURES :

- Figure 1. 1: Représentation schématique d'une pile à combustible produisant de l'électricité à partir d'un combustible.
- Figure 1. 2 : Coupe transversale de la pile à combustible générale.
- Figure 1. 3 : Schémas Représente la courbe de polarisation des piles à combustible.
- Figure 1. 4 : Exemples d'applications des piles à combustible.
- Figure 2. 1 : Principe de fonctionnement d'une pile DMFC.
- Figure 2. 2 : Schéma Représentatif d'une courbe de polarisation d'une cellule de DMFC typique.
- Figure 2. 3 : Courbes de polarisation et de densité de puissance pour les différentes membranes dans MEA sat 90 ° C, méthanol 2M.
- Figure 2. 4 : Photo d'un DMFC transparent.
- Figure 2. 5 : Comportement des bulles côté anode à l'aide du papier carbone hydrophobe (a) et du tissu carbone hydrophile (b).
- Figure 3. 1 : Schéma de la DMFC illustrant le transport de masse des différentes espèces à travers la membrane d'échange des protons de la pile à combustible DMFC.
- Figure 3. 2 : Sélection de "Model Wizard" dans le Comsol Multiphysics.
- Figure 3. 3 : Sélection de la "Space Dimension".
- Figure 3. 4 : Principale physique dans le Comsol.
- Figure 3. 5 : Sous-physique électrochimique.
- Figure 3. 6 : Sous-physique de l'écoulement réactionnel dans la physique des milieux poreux.
- Figure 3. 7 : Physique ajoutée pour la modélisation DMFC.
- Figure 3. 8 : Sélection des études dans le Comsol MultisPhysics.
- Figure 3. 9 : Outil «Définitions» et ses sous-sections.
- Figure 3. 10 : Section «Paramètres» dans le Comsol.
- Figure 3. 11: Section «Matériaux» dans le logiciel Comsol.
- Figure 3. 12 : Outil «Définitions» dans la section "Component" de Comsol Multiphysics.
- Figure 3. 13 : Section " anode " Schéma du domaine de modélisation.
- Figure 3. 14 : Section " l'anode GDL " Schéma du domaine de modélisation.
- Figure 3. 15 : Section " Anode Electrode" Schéma du domaine de modélisation.
- Figure 3. 16 : Section " Membrane " Schéma du domaine de modélisation.
- Figure 3. 17 : Section " Cathode Electrode " Schéma du domaine de modélisation.
- Figure 3. 18 : Section " Cathode GDL" Schéma du domaine de modélisation.
- Figure 3. 19 : Schéma du domaine de modélisation.
- Figure 3. 20 : Section «Electrolyte» et ses paramètres dans le Comsol Multiphysics.
- Figure 4. 1. a : Données expérimentales moyennes (Jung et al., 2005) [63].
- Figure 4. 1. b : Résultats de modélisation.
- Figure 4. 2 : Fonctionnement d'une pile DMFC a différentes températures (a) 90 Co, (b) 80 Co, (c) 70 Co, (d)60 Co, (e) 50 Co, (f)40 Co, avec 1 M de méthanol.
- Figure 4. 3 : (a) Distribution de Méthanol à l'anode; b) Distribution de l'Oxygène à la cathode c) Distribution du dioxyde de Carbone à l'anode;; d) Distribution d'eau à la cathode à 50 °.
- Figure 4. 4 : Répartition des concentrations (a) de Méthanol à l'anode, b) de l'Oxygène à la cathode c) du dioxyde de Carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de GDL  $\varepsilon_{agdl} = 0.1$  et  $\varepsilon_{mem} = 0.1$ .

Figure 4. 5 : Répartition des concentrations (a) de Méthanol à l'anode, b) de l'Oxygène à la Cathode c) du dioxyde de Carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la Cathode avec porosités de GDL  $\varepsilon_{agdl} = 0.3$  et  $\varepsilon_{mem} = 0.1$  .

Figure 4. 6: Répartition des concentrations (a) de Méthanol à l'anode, b) de l'Oxygène à la cathode c) du dioxyde de Carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de GDL  $\varepsilon_{agdl} = 0.5$  et  $\varepsilon_{mem} = 0.1$  .

Figure 4. 7: Effets de la porosité du GDC sur les performances de la pile à combustible PEM (a)  $\varepsilon_{agdl} = 0.1$  , (b)  $\varepsilon_{agdl} = 0.3$  , (c)  $\varepsilon_{agdl} = 0.5$  .

Figure 4. 8 : Influence de la porosité effective de la couche de catalyseur sur les performances de la pile à combustible PEM (a)  $\varepsilon_{cc} = 0.02$  ,(b)  $\varepsilon_{cc} = 0.04$  ,(c)  $\varepsilon_{cc} = 0.1$  .

Figure 4. 9 : Répartition des concentrations (a) de Méthanol à l'anode, b) de l'Oxygène à la cathode c) du dioxyde de Carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CC  $\varepsilon_{cc} = 0.02$  .

Figure 4. 10 : Répartition des concentrations (a) de Méthanol à l'anode, b) de l'Oxygène à la cathode c) du dioxyde de Carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CC  $\varepsilon_{cc} = 0.04$  .

Figure 4. 11: Répartition des concentrations (a) de Méthanol à l'anode, b) de l'Oxygène à la cathode c) du dioxyde de Carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CC  $\varepsilon_{cc} = 0.1$  .

Figure 4.12 : Effets de la porosité de la membrane sur les performances d'une pile à combustible DMFC.



## **LISTE DES TABLEAUX :**

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

Tableau 3. 1 : Valeurs de modèle proposé à l'étude.

## Nomenclature.

|                           |  |
|---------------------------|--|
| $a$                       | Surface spécifique de l'anode, ( $\text{cm}^{-1}$ )                      |
| $A_a$                     | Surface active, ( $\text{cm}^2$ )  |
| $A_I$                     | Superficie totale sans les trous, ( $\text{cm}^2$ )                      |
| $A_{cell}$                | Surface de la zone de réaction, ( $\text{cm}^2$ )                        |
| $A_{holes}$               | Surface totale des trous, ( $\text{cm}^2$ )                              |
| $C$                       | Concentration, ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )                              |
| $C_1$                     | Concentration à l'interface AFC / ADL, ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )      |
| $C_2$                     | Concentration à l'interface ADL / ACL, ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )      |
| $C_3$                     | Concentration à l'interface ACL / M, ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )        |
| $C_4$                     | Concentration à l'interface M / CCL, ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )        |
| $C_5$                     | Concentration à l'interface CCL / CDL, ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )      |
| $C_6$                     | Concentration à l'interface CDL / CFC, ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )      |
| $C_{O_2,ref}$             | Concentration de référence d'oxygène, ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )       |
| $C_p$                     | Capacité thermique spécifique, ( $\text{J}/\text{mol.K}$ )               |
| $\partial E / \partial T$ | Taux de variation de la force électromotrice, ( $\text{V}/\text{K}$ )    |
| $q$                       | Quantité de gaz ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )                               |
| $D$                       | Coefficient de diffusion, ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )                     |
| $F$                       | Constante de Faraday, 96500(C/mol)                                       |
| $G$                       | Énergie libre de Gibbs, ( $\text{J}/\text{mol}$ )                        |
| $g$                       | Accélération de la pesanteur, ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )                 |
| $H$                       | Enthalpie de réaction, ( $\text{J}/\text{mol}$ )                         |
| $S$                       | Entropie, ( $\text{J}/\text{kg}$ )                                       |
| $E$                       | Energie interne, ( $\text{J}/\text{kg}$ )                                |
| $h_{mass}$                | Coefficient de transfert de masse, ( $\text{cm}/\text{s}$ )              |
| $h_{heat}$                | Coefficient de transfert de chaleur, ( $\text{W}/\text{cm}^2 \text{K}$ ) |
| $j_A$                     | Densité de courant volumétrique, ( $\text{A}/\text{cm}^3$ )              |
| $k$                       | Constant dans l'expression de taux, (EQ.(27))                            |
| $K$                       | Conductivité thermique, ( $\text{W}/\text{m. K}$ )                       |
| $k_M$                     | Conductivité protonique de la membrane                                   |
| $L$                       | Longueur de la surface active, ( $\text{cm}$ )                           |
| $N$                       | Débit molaire, ( $\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$ )                     |
| $Q$                       | Débit volumétrique ( $\text{m}^3/\text{s}$ )                             |
| $P_{air}$                 | Pression de l'air dans la cathode, (atm)                                 |
| $E_{Cell}$                | Tension de la cellule à un courant de I, (V)                             |
| $R$                       | Constante des gaz, 8.314, ( $\text{J}/\text{mol.k}$ )                    |
| $R_{cell}$                | Résistance interne de la pile à combustible, ( $\text{K}/\text{W}$ )     |
| $R_{cond}$                | Résistance de conduction, ( $\text{K}/\text{W}$ )                        |
| $R_{conv}$                | Résistance de convection, ( $\text{K}/\text{W}$ )                        |
| $R_v$                     | Résistance finie, ( $\text{K}/\text{W}$ )                                |

|                |   |
|----------------|---|
| $R_{contact}$  | Résistance de contact D.M.F.C, (K/W)  |
| $R_{total}$    | Résistance thermique totale, (K/W)  |
| $T$            | Température, (K)  |
| $z$            | Coordonnée axiale   |
| $x$            | Direction de coordonner normale à l'anode, (cm)   |
| $y_i$          | Fraction molaire de la phase gazeuse de l'espèce i, (mol/mol)   |
| $x_i$          | Fraction molaire des espèces i,(mol/mol)  |
| $W$            | Travail, (J)  |
| $d_M$          | Épaisseur de la membrane d'échange de protons, ( $\mu\text{m}$ )  |
| $x_i^{AC}$     | Fraction molaire de Méthanol locale,(mol/mol)   |
| $I$            | Densité de courant, ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )  |
| $U$            | Tension, (V)  |
| $i_A$          | Courant anodique locale d'échange des protons, ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )   |
| $i_C$          | Densité d'échange des protons à la cathode, ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )  |
| $i_{MeOH}$     | Courant d'échange parasite dû à la réaction du méthanol dans la couche de Catalyseur cathodique, ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )     |
| $i_{A,ref}$    | Échange de proton référentiel de la densité de courant dû à l'oxydation du Méthanol dans l'anode, ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )    |
| $i_{C,ref}$    | Échange de proton référentiel de la densité de courant dû à la réduction de Oxygène dans la cathode, ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) |
| $i_{MeOH,ref}$ | Densité de courant d'échange des protons de référence pour l'oxydation de Méthanol coté (Cathode) , ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )  |

### Lettres grecques

|                  |  |
|------------------|--|
| $\Delta$         | Variation  |
| $\alpha$         | Coefficient de transport de l'eau nette                                      |
| $\alpha_A$       | Coefficient de transfert anodique  |
| $\alpha_C$       | Coefficient de transfert cathodique  |
| $\alpha_{MeOH}$  | Coefficient de transfert de charge   |
| $\delta$         | Épaisseur, (cm)  |
| $\varepsilon$    | Porosité   |
| $\gamma$         | Ordre de la réaction chimique pour la réduction de l'oxygène                 |
| $\eta$           | Surtension, (V)  |
| $K$              | Conductivité ionique de la membrane, (S/cm)                                  |
| $\lambda$        | Constant dans l'expression de débit (Eq. (27)), ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) |
| $\mu$            | Viscosité dynamique, ( $\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$ )                   |
| $\nu$            | Viscosité cinématique, ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )                            |
| $\rho$           | Densité, ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  |
| $u_{O_2}$        | Coefficients stœchiométriques d'oxygène dans la réaction de cathode          |
| $u_{H_2O}$       | Coefficients stœchiométriques d'eau dans la réaction de cathode              |
| $u_{cross,O_2}$  | Coefficients stœchiométriques d'oxygène dans la réaction de cathode          |
| Indésirable      |  |
| $u_{cross,H_2O}$ | Coefficients stœchiométriques d'eau dans la réaction de cathode              |
| Indésirable      |  |

|                |  |
|----------------|--|
| $\xi_{CH_3OH}$ | Coefficient de traînée électroosmotique de méthanol            |
| $K_{2-8}$      | Coefficients des partitions                                    |
| $\nu_{1,i}$    | Coefficient stœchiométrique des espèces $i$ dans la réaction 1 |
| $n_{drag}$     | Nombre de transport d'eau                                      |
| $n_d$          | Coefficient de traînée électro-osmotique de l'eau              |

## Indices

|                    |             |
|--------------------|-------------|
| A                  | Anode       |
| C                  | Cathode     |
| CH <sub>3</sub> OH | Methanol    |
| $i$                | Espèces $i$ |
| $j$                | Espèces $j$ |
| H <sub>2</sub> O   | Eau         |
| O <sub>2</sub>     | Oxygène     |

## Exposants

|                      |  |
|----------------------|--|
| OCV                  | Circuit ouvert                           |
| MeOH                 | Methanol                                 |
| MEA                  | Assemblage d'électrode et d'une membrane |
| MOR                  | Methanol oxidation reaction              |
| 0                    | Conditions d'alimentation                |
| AFC, AF              | Canal d'écoulement Anodique              |
| ADL, AD              | Couche de Diffusion Anodique             |
| ACL, AC              | Couche de Catalyseur Anodique            |
| M                    | Membrane                                 |
| CCL, CC              | Couche de Catalyseur Cathodique          |
| CDL, CD              | Couche de Diffusion Cathodique           |
| CFC, CF              | Canal d'écoulement Cathodique            |
| CDG,GDL, <i>agdl</i> | Couche de Diffusion de Gaz               |
| CNT                  | Cathode bleue de Prusse                  |
| PEM                  | Membrane d'Electrolyte Polymère          |
| Pt                   | Catalyseur platine                       |
| Ru                   | Catalyseurs ruthénium                    |
| CG                   | Canaux de gaz                            |
| eff                  | Effective                                |
| M                    | Membrane                                 |
| ref                  | Reference                                |
| <i>cell</i>          | Cellule                                  |

**Mots-clés** - Passif Direct Methanol Fuel Cell, Modélisation, Cross over de Méthanol, Cross over de l'eau

## **PROBLEMATIQUE.**

Les performances d'une pile à combustible au cours de son fonctionnement s'abaissent avec le temps d'une manière inexorable. Cette diminution des performances fait suite à une dégradation pouvant affecter différentes parties du système allant des collecteurs de courant, des électrodes à la membrane en passant par le catalyseur, et autre partie, et peut avoir des origines multiples. A l'heure actuelle, une chose est certaine : une dégradation au niveau des électrodes et/ou du catalyseur aura un effet immédiat sur les performances mais relativement indirect sur la durée de vie de la pile.

Les piles à combustible se différencient aussi par leurs domaines d'application. Ce sont principalement :

Les transports : voitures électriques, bus, aéronefs ;

Application transport

Le transport est un des secteurs les plus consommateurs en ressources énergétiques et la quasi-totalité de l'énergie est fournie par des hydrocarbures. Dans un souci environnemental et considérant la raréfaction des énergies fossiles, de nouvelles sources doivent être imaginées

les appareils portables : ordinateurs, téléphones, DVD, etc ;

Le marché des appareils électroniques portatifs (téléphones, ordinateurs, caméscopes, agendas électroniques...etc.) en constante croissance peut également être conquis par les piles à combustibles

la production stationnaire d'électricité et la cogénération chaleur/électricité ;

Application stationnaire :

Compte tenu de la tendance à la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur commence à intéresser de nombreux industriels. Les applications stationnaires sont les plus diversifiées pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le large spectre de puissance du kW à plusieurs MW offre une grande diversité des applications envisageables, allant de l'approvisionnement en électricité à la cogénération en passant par la génération de vapeur ou de froid [CGO].

la Défense (sous-marins) et l'espace.

Chaque domaine d'application exige des puissances électriques, des températures de fonctionnement, des modes d'alimentation en combustibles (hydrogène, méthanol, oxygène...) correspondant à un type de pile.

Les familles PEMFC, DMFC et AFC fonctionnent à basse température (20-100°C) et ont des puissances allant de quelques watts à la centaine de kilowatts. Elles conviennent donc plutôt aux applications portables et aux transports.

Recharger la batterie d'un geste, en changeant un réservoir en plastique, comme on remplacerait la cartouche d'un stylo à plume : c'est la promesse des piles à combustible au méthanol, alias DMFC (direct methanol fuel cell). Depuis plusieurs années, différents fabricants tentent de rendre commercialement utilisable ce procédé connu depuis des lustres.

Comme les piles à combustible utilisées dans les voitures à propulsion électrique, une DMFC produit du courant grâce à la réaction de l'hydrogène et de l'oxygène pour donner de l'eau. Mais, différence de taille, l'hydrogène n'est pas stocké dans un volumineux réservoir. Il est fourni sous forme de méthanol ( $\text{CH}_3\text{-OH}$ ) en solution dans l'eau. A l'anode, cet alcool perd de l'hydrogène et donne du gaz carbonique, en même temps que des électrons. L'hydrogène ( $\text{H}^+$ ) migre dans l'électrolyte jusqu'à la cathode où il réagit avec l'oxygène de l'air pour produire de l'eau (en captant des électrons).

## INTRODUCTION GENERALE.

Le plus grand défi du 21ème siècle est de fournir une énergie propre sans affecter 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 (par exemple, les centrales électriques des blocs) et les applications portables (par 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 physiquement (sans son et avec beaucoup moins de polluants atmosphériques nocifs).

Récemment, la cellule combustible à Méthanol direct (D.M.F.C) est identifié comme un générateur d'énergie alternative pour les applications de transport et des portables car, elle est d'une telle conception de système simplifié et compact, elle n'a pas d'unité de traitement de combustible (reformage) et de stockage. L'ensemble électrode/membrane (AME) affecte 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 D.M.F.C a une variété des paramètres qui affectent la performance globale. Ces paramètres sont les suivants : concentration de Méthanol, la température de fonctionnement, le débit de Méthanol et l'épaisseur de la membrane. En optimisant ces paramètres, le rendement élevé de D.M.F.C peut être obtenue tout en conservant le croisement de Méthanol, ainsi que le flux croisé sera faible.

Les caractéristiques obtenues d'une membrane doivent être utilisés comme des entrées dans un modèle mathématique pour prédire la performance de D.M.F.C correspondant. Ainsi, au lieu d'avoir seulement une prévision qualitative de la performance D.M.F.C basée sur les résultats des expériences de la recherche, ce type de modèle devrait permettre une prédiction quantitative. Cependant, une grande partie des recherches sur la modélisation de la D.M.F.C ont étaient portés sur le Nafion à l'aide de nombreux paramètres de la littérature.

Le présent travail se concentre sur le développement d'un modèle mathématique semi-empirique pour prédire la performance de D.M.F.C utilisant des entrants obtenus par des méthodes de caractérisation, telles que le spectroscope d'impédance et évaporation. Un changement bien défini dans la performance de D.M.F.C a été quantifiée à l'aide de cette membrane avec différentes températures. Par conséquent, le développement d'un modèle mathématique pour prédire les performances de D.M.F.C à l'état d'équilibre signifier la simulation d'une grande variété des propriétés de la membrane physique / chimique. En résumé, le but de cette étude dans le cadre de développement d'un simulateur qui peut effectivement réduire nos efforts pour déterminer les meilleures conditions de travail pour cette pile.

Ce mémoire commence par une introduction générale, et il est subdivisé complètement en 4 chapitres :

## **CHAPITRE 1 : LA PILE A COMBUSTIBLE : DESCRIPTION ET ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES DE MODELISATION**

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

## **CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DU MODELE**

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

## **CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.**

Nous fournissons le modèle mathématique proposé pour l'étude

Quelles sont les étapes à suivre pour utiliser Comsol Multiphysics 4.3a et

Algorithme de Comsol multi physique

## **CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.**

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



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

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

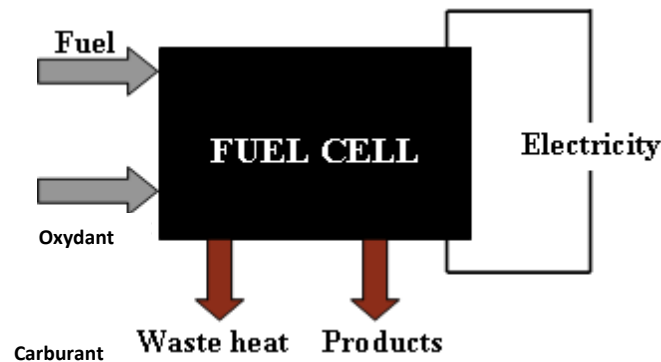
---

## 1. introduction :

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

### 1.1.pile à combustible :

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



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

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

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

### 1.2. Histoire des piles à combustible :

Les piles à combustible ne sont vraiment pas nouvelles! Sir William Robert Grove a développé la première pile à combustible en Angleterre en 1838. Grove pensait que s'il faisait l'inverse du processus d'électrolyse (Utiliser l'électricité pour diviser l'eau en Hydrogène et en Oxygène), il serait capable de produire de l'électricité et de l'eau. Il a enfermé deux bandes de platine dans des bouteilles scellées séparées. Une bouteille contenant de l'hydrogène et l'autre de l'oxygène. Lorsque ces bouteilles ont été immergées dans l'acide sulfurique dilué, un courant a commencé à circuler entre les deux électrodes et de l'eau s'est formée dans les

## **CHAPITRE 1 : LA PILE A COMBUSTIBLE : DESCRIPTION ET ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES DE MODELISATION.**

---

bouteilles de gaz. Pour augmenter la tension produite, Grove a relié plusieurs de ces appareils en série et a produit ce qu'il a appelé une «batterie à gaz» - la première pile à combustible [2].

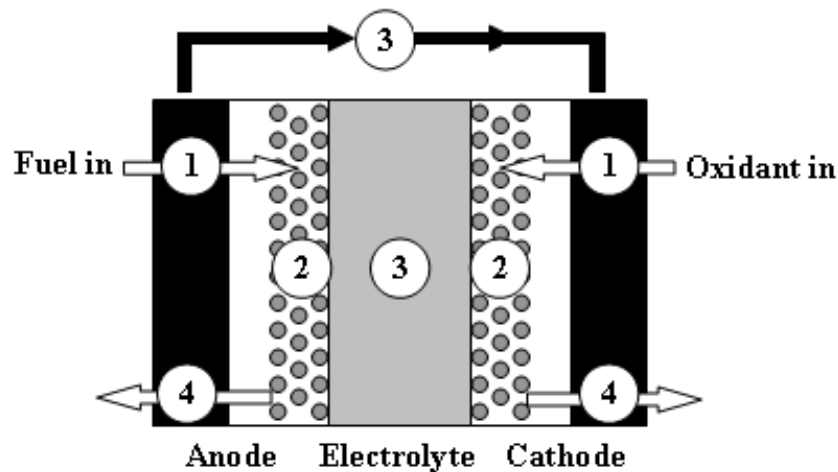
En 1889, Ludwig Mond et son assistant Carl Langer ont tenté de construire le premier dispositif pratique utilisant de l'air et du gaz de charbon industriel. Friedrich Wilhelm Ostwald, un des fondateurs du domaine de la chimie physique, a fourni une grande partie de la compréhension théorique du fonctionnement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

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

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

### **1.3.Description de la pile à combustible :**

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



**Figure 1. 2 : Coupe transversale de la pile à combustible générale.**

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

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

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

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

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

contribuant à l'inefficacité lors de l'exploitation d'une cellule à haute tension et faible densité de courant. Au milieu de la plage de fonctionnement, la perte prédominante est la perte Ohmique et est due à la conduction ionique et électronique. À des densités de courant très élevées, la perte majeure est la perte de concentration due au transport de masse. Un exemple d'une courbe de polarisation de pile à combustible avec les trois pertes est montré à la Figure. 1.3 [6].

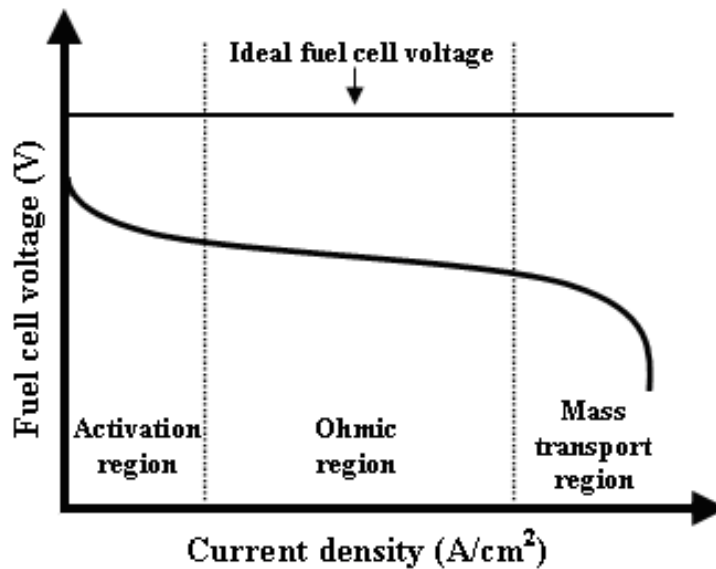


Figure 1. 3 : Schémas Représente la courbe de polarisation des piles à combustible.

**1.4.Types de piles à combustible :**

Les piles à combustible sont classées par leur matériau électrolytique. Actuellement il existe plusieurs types des piles à combustible qui sont développées pour différentes applications. Bien que tous les types de piles à combustible sont basés sur les mêmes principes électrochimiques sous-jacents, ils fonctionnent tous à des températures différentes, incorporent des matériaux différents et ils diffèrent souvent par leur tolérance au carburant et leurs caractéristiques de performance, comme le montre le tableau 1.1 [8].

Tableau 1. 1 : caractéristiques principales des différents types des piles à combustible.

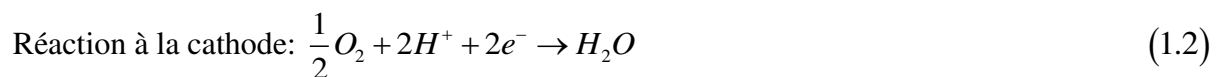
| Type de pile à combustible | Électrolyte       | La charge transportée | Température de fonctionnement | Compatibilité carburant |
|----------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 1                          | 2                 | 3                     | 4                             | 5                       |
| P.E.M.F.C                  | Membrane polymère | H <sup>+</sup>        | 20-80°C                       | Hydrogène               |

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

| 1       | 2                              | 3                             | 4          | 5                                      |
|---------|--------------------------------|-------------------------------|------------|--|
| D.M.F.C | Membrane polymère              | H <sup>+</sup>                | 20-80°C    | Méthanol                               |
| A.F.C   | Hydroxyde de potassium liquide | OH <sup>-</sup>               | 60-220°C   | Hydrogène                              |
| P.A.F.C | Acide phosphorique liquide     | H <sup>+</sup>                | 200°C      | Hydrogène                              |
| M.C.F.C | Carbonate fondu                | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 650°C      | Hydrogène et Méthane                   |
| S.O.F.C | Céramique                      | O <sup>2-</sup>               | 600-1000°C | Hydrogène, Méthane et Carbone monoxyde |

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

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



Par rapport aux autres types de piles à combustible, les P.E.M.F.C génèrent plus de puissance pour un volume ou un poids de pile à combustible donné, ce qui les rend compacts et légers. La température de fonctionnement est inférieure à 100°C, ce qui permet un démarrage rapide.

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

---

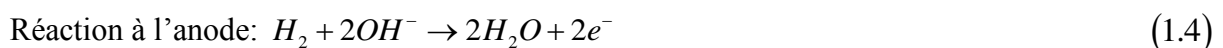
Comme ce type de pile à combustible utilise un matériau solide comme électrolyte, l'étanchéité des gaz d'anode et de cathode est plus simple et donc moins coûteuse à fabriquer. L'électrolyte solide présente moins de problèmes de corrosion, ce qui entraîne une durée de vie plus longue des piles [7]. En raison de leurs avantages, les P.E.M.F.C.s sont considérés comme le meilleur type de pile à combustible en tant que source d'énergie pour les moteurs à combustion interne.

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

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

### 1.4.2. Pile à combustible alcaline (A.F.C) :

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



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

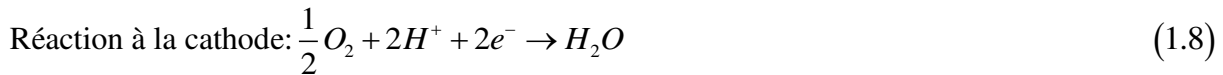
### 1.4.3. Pile à combustible à acide phosphorique (P.A.F.C) :

Les piles à combustible acide phosphorique (P.A.F.C) utilisent comme électrolyte l'acide phosphorique qui peut atteindre des concentrations élevées. La conductivité ionique de l'acide phosphorique est faible à basse température, tandis que les P.A.F.C fonctionnent à des températures plus élevées. Le porteur des charges dans ce type de pile à combustible est l'ion

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

---

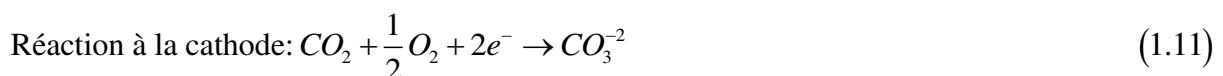
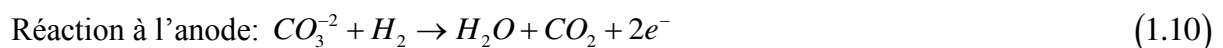
Hydrogène (Proton). Similaire à la P.E.M.F.C, l'hydrogène introduit à l'anode est divisé en protons et électrons. Les protons migrent à travers l'électrolyte et se combinent avec l'oxygène, habituellement de l'air, à la cathode pour former de l'eau. Les électrons sont acheminés à travers un circuit externe où ils peuvent effectuer un travail utile. Ces réactions produisent de l'électricité et de la chaleur en tant que produit. Les réactions qui se produisent du côté de l'anode et de la cathode sont [10]:



Le rendement élevé du P.A.F.C en fonctionnement de cogénération est un avantage de ce type de pile à combustible. En outre, le CO<sub>2</sub> (Dioxyde de Carbone) n'affecte pas l'électrolyte de la cellule et peut donc être facilement utilisé avec un combustible fossile réformé. Une construction simple, une faible volatilité électrolytique et une stabilité à long terme sont des avantages supplémentaires. De telles caractéristiques ont fait du P.A.F.C un bon candidat pour les applications stationnaires précoces [10].

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

Les piles à combustibles de carbonate fondu (M.C.F.C) fonctionnent différemment des autres piles à combustible car elles utilisent un électrolyte composé d'un mélange fondu de sels de carbonate. Les deux mélanges qui pouvaient être utilisés sont le Carbonate de Lithium et Le Carbonate de Potassium. Pour faire fondre les sels de Carbonate et atteindre une grande mobilité ionique à travers l'électrolyte, les M.C.F.C fonctionnent à des températures élevées. Lorsqu'ils sont chauffés, ces sels fondent et deviennent conducteurs d'ions Carbonate (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>). Ces ions s'écoulent de la cathode à l'anode où ils se combinent avec l'hydrogène pour donner de l'eau, du dioxyde de Carbone et des électrons. Ces électrons traversent un circuit externe vers la cathode, générant de l'électricité et de la chaleur. Les réactions qui se produisent du côté de l'anode et de la cathode sont les suivantes [11] :





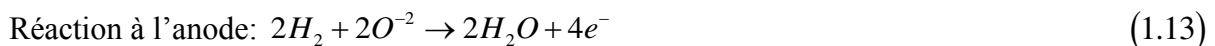
## **CHAPITRE 1 : LA PILE A COMBUSTIBLE : DESCRIPTION ET ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES DE MODELISATION.**

---

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

### **1.4.5. Pile à combustible à oxyde solide (S.O.F.C) :**

La pile à combustible à oxyde solide (S.O.F.C) est actuellement la pile à combustible à plus haute température qui est en développement. Pour fonctionner à de telles températures élevées, l'électrolyte est un matériau céramique mince et solide (Oxyde solide) qui est conducteur aux ions Oxygène ( $O^{2-}$ ), le porteur de charge dans la S.O.F.C. À la cathode, les molécules d'oxygène de l'air sont divisées en ions d'oxygène avec l'addition de quatre électrons. Les ions d'oxygène sont conduits à travers l'électrolyte et se combinent avec l'hydrogène à l'anode [12], libérant quatre électrons. Les électrons parcourent un circuit externe fournissant de l'énergie électrique et produisant de la chaleur.



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

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

### **1.5. Avantages et inconvénients :**

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

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

## **CHAPITRE 1 : LA PILE A COMBUSTIBLE : DESCRIPTION ET ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES DE MODELISATION.**

---

faibles que celles des technologies de conversion d'énergie conventionnelles comparables.

- Rendement élevé- Piles à combustible n'utilisant pas la combustion, leur efficacité n'est pas liée à leur température de fonctionnement maximale. En conséquence, l'efficacité de l'étape de conversion de puissance (La réaction électrochimique réelle par opposition à la réaction de combustion réelle) peut être significativement plus élevée que celle des moteurs thermiques.
- Temps de ravitaillement - Systèmes à pile à combustible ne nécessitent pas de recharge. Au contraire, les systèmes de piles à combustible doivent être ravitaillés, ce qui est plus rapide que la charge d'une batterie et peut fournir une plus grande autonomie en fonction de la taille du réservoir de stockage.
- Pas de pièce mobile et longue durée de vie - Comme les piles à combustible n'ont pas de pièces mobiles, on peut s'attendre à ce qu'elles aient une longue durée de vie.
- Modulaire - Piles à combustible sont modulaires, donc plus de puissance peut être générée simplement en ajoutant plus de cellules. Les piles à combustible produites en série peuvent être nettement moins chères que les centrales électriques traditionnelles.
- Taille et poids - Piles à combustible peuvent être faites dans une variété de tailles qui les rend utiles dans une variété d'applications, de l'alimentation des dispositifs électroniques pour alimenter des bâtiments entiers.

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

- Hydrogène - Hydrogène qui présente de tels avantages pour l'environnement lorsqu'il est utilisé dans une pile à combustible, est également sa plus grande responsabilité, car il est difficile à fabriquer et à stocker. Les procédés de fabrication actuels sont coûteux et consomment beaucoup d'énergie, et proviennent souvent des combustibles fossiles.
- Sensibilité aux contaminants - Piles à combustible nécessitent un combustible relativement pur, exempt de contaminants spécifiques. Ces contaminants peuvent désactiver le catalyseur de la pile à combustible en détruisant efficacement sa capacité à fonctionner.
- Catalyseur à coût élevé- Piles à combustible adaptées aux applications automobiles nécessitent généralement l'utilisation d'un catalyseur au platine

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

pour favoriser la réaction de génération d'énergie et le platine est un métal rare et coûteux.

- Nouvelle technologie - Piles à combustible sont une technologie émergente. Les réductions de coût, de poids et de taille ainsi que l'augmentation de la fiabilité et de la durée de vie sont donc nécessaires.

### 1.6. Applications :

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



**Figure 1. 5 : Exemples d'applications des piles à combustible (Courtoisie de Honda, Ballard, Samsung, Shell, Jadoo, Motorola, Suzuki, Compagnie XX25, Pearl Hydrogen, Yamaha, Daimler Chrysler et Plug Power Inc.) [12].**

#### 1.6.1. Transport :

L'application commerciale Une clé des piles à combustible et c'est de remplacer éventuellement le moteur à combustion interne dans les applications de transport. Une grande

## **CHAPITRE 1 : LA PILE A COMBUSTIBLE : DESCRIPTION ET ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES DE MODELISATION.**

---

partie de l'excitation et du potentiel réside dans les opportunités de marché pour les véhicules à pile à combustible. Aujourd'hui, tous les grands constructeurs automobiles et plusieurs entreprises liées développent des prototypes des véhicules à pile à combustible pour étudier cette possibilité. Certaines des entreprises impliquées dans la région sont Daimler Chrysler, Ford, General Motors, Honda, Hyundai, Mazda, Mitsubishi Motors, Nissan, PSA Peugeot, Citroën, Renault et Toyota Motors Corporation. Il existe de nombreux véhicules à divers stades de démonstration et de développement. Depuis que Ballard a révélé le premier autobus à pile à combustible au monde en 1993, environ vingt-cinq autobus à pile à combustible ont été construits et exploités dans le monde entier. Les piles à combustible peuvent également être utilisées dans les camions, les scooters, les bicyclettes, les véhicules utilitaires (Fauteuils roulants), les voiturettes de golf, les avions, les navettes spatiales, les orbiteurs spatiaux et les locomotives. Dans la zone d'expédition, des travaux de développement sont en cours dans les domaines de la propulsion et de l'énergie auxiliaire pour les navires de croisière, les barges motorisées, les transbordeurs, les bateaux de ravitaillement, les remorqueurs, les sous-marins et même les sous-marins. Les piles à combustible ont également été suggérées pour être utilisées comme sources d'énergie pour les ports, les plates-formes pétrolières offshore, les installations sous-marines et pour la réfrigération des porte-conteneurs. Pour les applications de transport de piles à combustible, l'un des développements les plus importants concerne la manutention du combustible et le traitement du combustible. Par exemple, la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (P.E.M.F.C), qui est considérée comme le principal candidat pour les applications de propulsion de transport, a besoin d'un combustible à Hydrogène pur et propre [13].

### **1.6.2. Puissance stationnaire :**

Les piles à combustible pourraient potentiellement produire de l'électricité pour les maisons, les commerces, les institutions et l'industrie grâce à des centrales électriques fixes. Les tailles vont de 1 kilowatt à plusieurs mégawatts (Assez pour alimenter les institutions ou les usines). Certains développeurs de piles à combustible pour applications stationnaires sont Avista Labs (P.E.M.F.C), Ebara Ballard (P.E.M.F.C), Fuel Cell Energie (M.C.F.C), Fuel Cell Technologies (S.O.F.C), GE Microgen (P.E.M.F.C), General Motors (P.E.M.F.C), H Power (P.E.M.F.C), Ida Tech (P.E.M.F.C), Matsushita Electric Industriel Co Ltd (P.E.M.F.C), Nuvera (P.E.M.F.C), Plug Power, Inc. (P.E.M.F.C) et UTC Fuel Cell (P.A.F.C, P.E.M.F.C). Dans les applications résidentielles, de petites centrales à piles à combustible pourraient être installées pour la production d'électricité et de chaleur ou d'eau chaude pour l'utilisation habitats. Les applications industrielles faisant référence à un groupe général d'applications à

## **CHAPITRE 1 : LA PILE A COMBUSTIBLE : DESCRIPTION ET ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES DE MODELISATION.**

---

grande échelle qui comprennent généralement plusieurs bâtiments comprennent les universités et les collèges, les prisons, les installations gouvernementales ou militaires. Dans ces applications, la capacité de produire de l'électricité et du chauffage sur le site présente de multiples avantages, y compris l'utilisation de la chaleur pour le refroidissement par air, les installations de buanderie, les installations de cafétéria et le préchauffage des chaudières sur place. Une inversion de puissance est nécessaire pour convertir la puissance en courant continu produite habituellement par la pile à combustible en courant alternatif sur le réseau de distribution. En outre, la technologie de contrôle est nécessaire pour réaliser un fonctionnement fiable et rentable des piles à combustible et pour produire une énergie de haute qualité [14].

### **1.6.3. Charge des portables :**

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

### **1.7. Performance de cellule unique - Comportement de polarisation :**

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

#### **1.7.1 Concentration en Méthanol :**

Les résultats simulés et expérimentaux, augmentant le Méthanol la concentration et la température de fonctionnement peuvent améliorer les performances de la D.M.F.C. De plus, augmenter la concentration en Oxygène dans la cathode conduit également à de meilleures performances [10].

L'effet de la concentration en Méthanol sur la performance du D.M.F.C reflète généralement deux phénomènes. L'augmentation de la concentration en Méthanol entraîne une augmentation de la couverture des sites d'électro catalyseur par les espèces méthanoliques,

## **CHAPITRE 1 : LA PILE A COMBUSTIBLE : DESCRIPTION ET ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES DE MODELISATION.**

---

mais augmente également le gradient de concentration entre le côté anodique et le côté cathodique, ce qui entraînant en même temps une augmentation du croisement à travers la membrane Nafion.

La D.M.F.C alimentée avec de la vapeur de Méthanol pure est théoriquement analysée. L'effet du débit d'air et de la température de fonctionnement sur la performance de la cellule est ensuite étudié expérimentalement. Les résultats ont montré que le débit d'air est fortement lié avec la performance de la cellule [2].

### **1.7.1.1. Débit de Méthanol et d'air :**

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

### **1.8. Modèles semi-empiriques. :**

Des études expérimentales sont réalisées sur différents systèmes D.M.F.C pour valider modèle semi-empirique proposé, la stratégie de contrôle et la réponse du système aux ajustements. Des simulations numériques sont également effectuées pour étudier les mécanismes sous-jacents de la stratégie d'opération adaptative proposée [8].

La plupart des modèles de performance empiriques combinent des équations théoriques différentielles et algébriques avec des corrélations empiriques déterminées. Le grand avantage de ces modèles est leur structure simple et leur faible effort de calcul. Cependant, les paramètres estimés à partir des données expérimentales sont normalement spécifiques à certains types de cellules et valables pour une gamme limitée de conditions de fonctionnement.

### **1.9. Conclusion:**

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

# **CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DU MODELE**

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

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

### **2.1. Introduction :**

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



facile à manipuler, relativement facile à distribuer et à faible coût puisqu'il peut être produit à partir de gaz naturel, de charbon ou biomasse. En raison de ses caractéristiques importantes, les piles à combustible à Méthanol direct (D.M.F.C<sub>S</sub>) ont reçu au cours des dernières années l'attention et les efforts les plus étendus par rapport à d'autres types de piles à combustible.

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

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

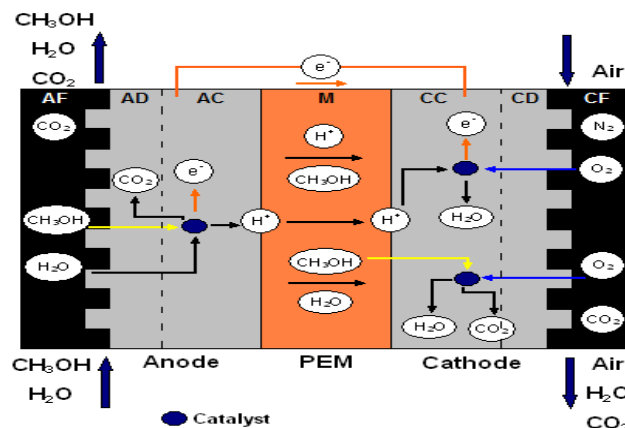


Figure 2. 1 : Principe de fonctionnement d'une pile D.M.F.C [6].

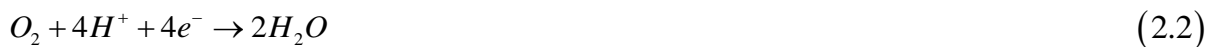
La membrane polymère électrolytique (PEM) est l'une des composantes clés des piles à combustible à Méthanol direct. Cependant, le PEM reçoit généralement une attaque par des espèces réactives de l'oxygène pendant la période de fonctionnement, entraînant la perte de l'intégrité de la membrane et la formation de défauts [6].

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

Finally, on the two sides of the MEA, graphite plates with flow channels distribute the aqueous methanol solution and ensure gas supply to the cathode. A methanolic solution is introduced into the anodic compartment D.M.F.C (AF), either in liquid phase or in vapor phase. The reactant diffuses through the diffusion layer (AD) to the anode catalyst layer (AC) where it is converted into carbon dioxide, protons and electrons. The oxidation reaction occurring at the anodic catalyst layer is given by:



The carbon dioxide generated by the oxidation reaction emerges in the anodic diffusion layer in the form of bubbles and is eliminated by flowing outwards, as the membrane is almost impermeable to gases. Protons and electrons are transported, respectively, through the membrane and through the external circuit to the cathode. Simultaneously, air is introduced into the cathode compartment (CF) where oxygen is transported through the cathode diffusion layer (CD) to the cathode catalyst layer (CC). Here, oxygen combines with electrons and protons to form water. The reduction reaction occurring at the cathode is given by:



The water produced moves towards the cathode flow channel via the diffusion and catalyst layers of the cathode, and also, under certain operating conditions, by back-diffusion towards the anode.

The two electrochemical reactions occurring on both sides (Anode and cathode) are combined to form a global reaction as follows:



The operating temperature of a D.M.F.C stack is lower than 100°C, which allows for a fast start-up.

### 2.3. Principles of a D.M.F.C stack :

In this part, we will discuss the fundamental transport processes of methanol, water and heat in D.M.F.Cs. The basic transport phenomena, as well as the electrochemical kinetics, are essential to address the four technical challenges in a D.M.F.C.

- I) Low methanol oxidation kinetics on the anode,
- II) Methanol crossover through the membrane,

### 2.3.1. Composants cellulaires :

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

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

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

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

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

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

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

### 2.3.2. Thermodynamique et courbe de polarisation :

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

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

Où :  $n$  représente le nombre d'électrons impliqués (égal à 6),  $F$  est la constante de Faraday, les valeurs  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à 25 (°C) et 1(atm) sont respectivement de -704 (kJ/kg), -727 (kJ/kg) et -77 (kJ/kg). Pour la D.M.F.C, le potentiel de la cellule thermodynamique est de 1,21 V.

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

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

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

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

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

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

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

Où :  $I_{celle}$  est le courant cellulaire et  $I_{CH_3OH}$  est le courant provoqué par le méthanol cross over.

L'efficacité énergétique totale d'une pile D.M.F.C est donnée par :

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

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

La chaleur résiduelle produite dans la D.M.F.C est donnée par:

$$Q = \frac{I_{celle} \times E_{celle}}{\eta} - I_{celle} \times E_{celle} = \frac{-\Delta H (I_{celle} + I_{CH_3OH})}{nF} - I_{celle} \times E_{celle} \quad (2.9)$$

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

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

La figure 2.2 montre une courbe de polarisation (Tension (V) en fonction de la densité de courant (A/cm<sup>2</sup>)) d'une D.M.F.C typique.

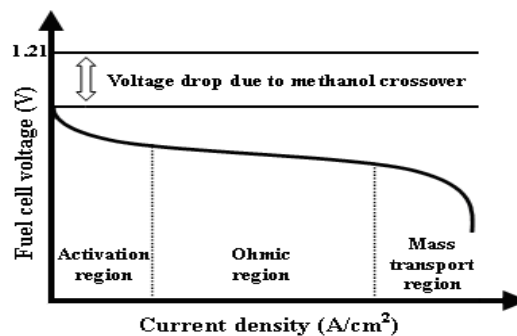
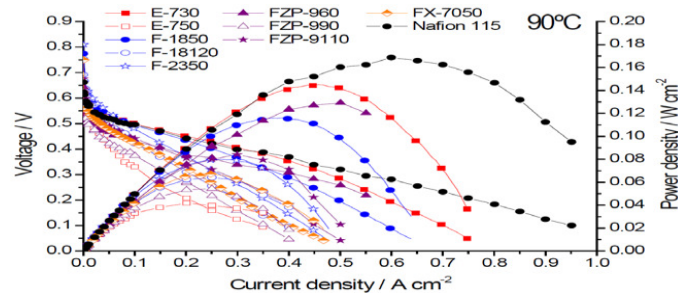


Figure 2. 2 : Schéma Représentatif d'une courbe de polarisation d'une cellule de D.M.F.C typique. [4]



**Figure 2. 3 : Courbes de polarisation et de densité de puissance pour les différentes membranes dans M.E.A sat 90 ° C, méthanol 2M.**

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

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

L'oxydation à cinétique lente et la formation de molécules intermédiaires de CO lors de la réaction d'oxydation du Méthanol (MOR) constitue un défi majeur associé avec des catalyseurs de Pt mono-méta [12].

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

Les mécanismes supposés pour l'oxydation du Méthanol sur un catalyseur à base de Pt ont été passés en revue par Parsons et al. [13] Et peuvent être divisés en deux étapes majeures : i) Adsorption du Méthanol suivie de plusieurs étapes de déshydrogénation / déportation et ii) Dissociation de l'eau pour fournir de l'oxygène permettant aux intermédiaires adsorbés contenant du carbone de générer du dioxyde de Carbone.

De nombreux efforts de recherche sont en cours sur les catalyseurs pour en trouver un qui puisse éviter l'effet d'empoisonnement des espèces CO [16 et 17]. L'un des matériaux secondaires les plus importants et les plus étudiés est le Ruthénium (Ru). Un alliage bimétallique constitué de Pt et Ru supporté sur du carbone jusqu'à présent est l'un des principaux intérêts de recherche sur le catalyseur pour les piles à combustible à Méthanol

direct. D'autres matériaux tels que Sn (Etain), Os (Osmium), W (Tungstène), Mo (Molybdène) et d'autres métaux sont également étudiés pour l'oxydation du Méthanol et l'intoxication au CO [18 et 23] et pour avoir un effet promoteur sur l'activité catalytique de l'oxydation du Méthanol.

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



Les métaux nano particuliers à base de platine (Pt) ont attiré beaucoup d'attention et sont les plus populaires catalyseurs pour une pile à combustible à Méthanol direct (D.M.F.C). Cependant, le coût élevé des catalyseurs au Pt, la discussion de chaque catalyseur et support en termes de morphologie, d'activité électro catalytique, de structure les caractéristiques et les performances de la pile à combustible sont présentées dans la référence [24].

La nature du support du catalyseur, la taille des particules du catalyseur et le rapport atomique entre le platine (Pt) et le ruthénium (Ru) sont des facteurs importants qui s'affectent sur la performance du catalyseur anodique. Arico et al. [24] et Ren et al. [25] ont trouvé que des couches de support plus minces et même un catalyseur non supporté conduisent à des meilleures performances. Les auteurs ont également constaté que des particules plus petites et des surfaces plus élevées sont bénéfiques pour le processus. Au contraire, le rapport atomique entre le platine et le ruthénium semble avoir une moindre influence.

Dans la cathode, la réduction de l'oxygène en formant de l'eau se fait généralement sur des catalyseurs au platine pur ou supportés en Carbone noir. Bien que ces catalyseurs soient les plus largement utilisés dans les piles à combustible à basse température, en raison de leur activité intrinsèque et de leur stabilité, il existe toujours un grand intérêt pour le développement d'électro catalyseurs plus actifs, sélectifs et moins coûteux pour la réaction cathodique. Cependant, il existe quelques options qui peuvent être étudiées pour réduire les coûts et améliorer l'activité électro catalytique du Pt, en particulier en présence de Méthanol croisé. L'un d'entre eux est d'augmenter l'utilisation de Pt, ceci peut être réalisé soit en augmentant sa dispersion sur le carbone et la région inter faciale avec l'électrolyte. Une autre

approche qui apparue réussite c'est d'améliorer l'électro catalyse de la réduction de l'oxygène ( $O_2$ ) consiste à allier Pt avec des métaux de transition.

#### **2.4. Phénomènes d'écoulement à bi-phasique :**

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

##### **2.4.1. Dioxyde de carbone gazeux dans l'anode :**

Dans ce travail, nous avons proposé un peroxyde de Méthanol Hydrogène pile à combustible équipée d'une cathode bleue de Prusse et de PB / CNT comme catalyseur. Le PB / CNT synthétisé possède une haute conductivité due à un réseau de transfert d'électrons efficace offert par le CNT et activité catalytique supérieure du PB [32].

Du côté de l'anode d'un D.M.F.C, le dioxyde de Carbone  $CO_2$  est produit à la suite de la réaction d'oxydation du Méthanol. Si le dioxyde de Carbone  $CO_2$  ne peut pas être éliminé efficacement de la surface de la couche de diffusion gazeuse (AD), alors il reste en recouvrant cette surface et il induit par conséquent une diminution de la surface de transfert de masse effective. En outre, il en résulte un blocage du débit, en particulier dans les canaux de petites dimensions requis pour les D.M.F.CS micro portables. Par conséquent, la gestion du gaz du côté anode est un problème important et critique dans la conception de D.M.F.C. Argyropoulos et al. [33 et 34] étaient peut-être parmi les premiers à observer le schéma d'écoulement à deux phases dans l'anode d'un D.M.F.C. Ils ont utilisé des cellules acryliques et une caméra vidéo haute vitesse pour étudier visuellement le processus de dégagement de gaz carbonique dans un environnement D.M.F.C en fonctionnement. L'effet des conditions de fonctionnement sur la gestion du gaz en utilisant différentes couches de diffusion gazeuse



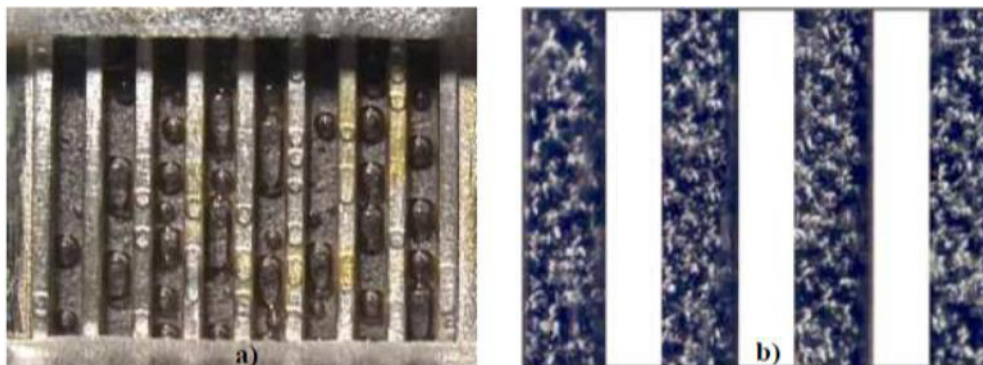
(Toile de Carbone et papier Carbone), la conception des canaux d'écoulement, la taille des cellules et la configuration des collecteurs d'échappement ont été étudiés. Les études de visualisation ont montré que le papier carbone avait une capacité relativement faible d'élimination des gaz. L'augmentation du débit d'entrée de la solution de Méthanol a été bénéfique pour l'élimination du gaz. L'augmentation de la densité de courant entraîne une production de gaz plus élevée et la formation de boues de gaz, en particulier pour les faibles débits, ce qui peut bloquer les canaux et réduire les performances de la cellule. La nouvelle conception des canaux d'écoulement, proposée par les auteurs et basée sur un concept d'échangeur de chaleur, qui a été plus efficace pour la gestion des gaz et il a permis une distribution plus uniforme du débit dans les canaux qu'un simple canal à flux parallèle. Cette étude a toutefois été réalisée dans des conditions de faible performance cellulaire. Quelques années plus tard, Nordlund et al. [35] ont développé un D.M.F.C visuel, comprenant une anode transparente et une plaque d'extrémité de cathode avec un échangeur de chaleur intégré et une méthodologie d'analyse d'image. Ils ont poussé l'analyse des données un peu plus loin, puisqu'ils ont présenté une méthodologie pour acquérir de bonnes données visuelles et il ont effectué une analyse de haute qualité et efficace dans le temps. En particulier, ils ont montré comment une cellule visuelle combinée à des enregistrements vidéo numériques et à une analyse d'image pouvait être utilisée pour donner un aperçu précieux de l'écoulement bi-phasique dans l'anode d'un D.M.F.C. Bewer et al. [36] ont développé une nouvelle méthode pour analyser l'interaction de la distribution des flux et de la génération des bulles dans un milieu aqueux. Le procédé est basé sur la décomposition d'une solution de peroxyde d'hydrogène en Oxygène et en eau dans des milieux aqueux en présence d'un catalyseur. En utilisant une concentration appropriée en peroxyde d'hydrogène, le taux de dégagement de gaz peut être réglé au même ordre de grandeur que dans la vraie D.M.F.C. Cette méthode peut simuler la formation des bulles dans le compartiment anodique d'un D.M.F.C sans aucun courant électrique. La densité de courant à simuler peut être ajustée par un réglage approprié de la concentration en peroxyde d'hydrogène indépendamment des pertes ohmiques. Comme aucune pièce conductrice de courant n'est nécessaire, la cellule entière peut être constituée d'un matériau transparent (Plexiglas) pour assurer une visibilité complète du flux. La cellule à une conception modulaire simple dans laquelle les différents champs de collecteur et de flux peuvent être testés. Lu et al. [37] ont mis au point un D.M.F.C transparent soigneusement conçu pour visualiser au site le flux des bulles dans l'anode d'un D.M.F.C. La figure 2.4 montre une image de la pile à combustible transparente utilisée dans leur travail.



**Figure 2. 4 : Photo d'un DMFC transparent, tiré de la référence [37].**

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

Ils ont utilisé deux types de MEA basés sur Nafion 112 pour étudier les effets de la structure des pores dorsaux et de la mouillabilité sur la polarisation cellulaire et la dynamique des écoulements à bi-phasique. Un matériau de support en papier Carbone hydrophobe a été utilisé et l'autre tissu en carbone hydrophile. Pour le papier carbone hydrophobe, ils ont observé que les bulles de dioxyde de Carbone se nucléon à un certains endroits et forment des limaces à bulles de grande taille dans le canal (voir Fig. 2.5 a). Pour le tissu de Carbone hydrophile, il a été montré que les bulles sont produites de manière plus uniforme et de plus petite taille (voir Fig. 2.5 b).



**Figure 2. 5 : Comportement des bulles côté anode à l'aide du papier Carbone hydrophobe (a) et du tissu carbone hydrophile (b), tiré de la référence [37].**

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

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

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

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

## **2.5. Phénomènes de transport de masse :**

### **2.5.1. Accroissement de Méthanol :**

Dans les piles à combustible à Méthanol direct, le croisement du Méthanol se produit en raison de l'incapacité des membranes Nafion à empêcher le Méthanol de pénétrer dans sa structure polymère. La diffusion et la traînée électroosmotique sont les principales forces motrices du transport du Méthanol à travers la membrane. Comme déjà mentionné, le Méthanol qui atteint le côté de la cathode réagit avec les sites de catalyseur au platine sur la cathode, conduisant à un potentiel mixte, ce qui provoque une diminution de la tension de la cellule [42].

Dans cet article, oxyde de titane magnétique fonctionnalisé par poly (étheréthercétone) / SO<sub>3</sub>H (SPEEK / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ TDI @ TiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H) membrane nano composite dans le but de réduire la perméabilité au méthanol et d'améliorer la conductivité des protons et la sélectivité du polymère vierge est la synthèse à utiliser à la place du Nafion dans une pile à combustible à Méthanol direct (D.M.F.C) [43].

Afin de réduire le passage du méthanol de l'anode vers la cathode dans les piles à combustible à Méthanol direct (D.M.F.C), Yang et al. [44 et 45] ont fabriqué et caractérisé des membranes multicouches contenant une couche mince de poly (étheréthercétone) sulfoné (SPEEK) avec différents niveaux et épaisseurs de sulfonation et deux couches extérieures de Nafion refondues. Avec une perte de polarisation comparable dans le D.M.F.C, les membranes multicouches présentent une réduction significative du croisement du Méthanol par rapport aux membranes Nafion car la couche intermédiaire mince de SPEEK bloque efficacement la perméation du Méthanol sans augmenter de manière significative la résistance des cellules.

Dans ce travail, nous avons montré que, même si les matières organophobes n'ont pas une bonne conductivité protonique par rapport à Nafion, si elles sont dispersées correctement et à l'emplacement optimal, elles peuvent avoir un effet significatif sur la perméabilité au Méthanol sans affecter négativement la conductivité des protons [46].

Jung et al. [50 et 51] ont examiné le croisement du Méthanol à travers des membranes composites Pt / Ru / Nafion pour la pile à Méthanol direct. La membrane composite est caractérisée par une spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif et une analyse thermogravimétrique. La perméabilité au Méthanol et la conductivité protonique des

membranes composites sont mesurées par chromatographie en phase gazeuse et spectroscopie d'impédance, respectivement [52].

Les membranes d'électrolyte polymères fonctionnalisées par l'acide sulfonique Nafion ont été développées dans la référence [53 et 54]. C'étaient des systèmes d'hydrocarbures, tels que les mélanges sulfonés polyétheréthercétone (SPEEK), systèmes d'acide perfluorosulfonique de nouvelle génération (PFSA), et polymères composites de Phosphate de Zirconium – PFSA.

Zhong et al. [55] ont concentré leurs travaux sur la modification de la poly (Etheréthercétone) sulfonée (SPEEK) en enrobant une couche de chitosane (CS) réticulée sur la surface de la membrane SPEEK, afin de diminuer le croisement du Méthanol. Comparativement aux membranes SPEEK et Nafion 117 pures, les membranes composites présentent une propriété de barrière au Méthanol nettement plus élevée.

### **2.5.2. Gestion de l'eau.**

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

### **2.5.3. Paramètres de configuration.**

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

#### **2.5.3.1. Chargement du catalyseur.**

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

### **2.5.3.2. Couches de diffusion.**

Le fonctionnement du DMFC nécessite que le méthanol ait un bon accès à l'anode tandis que le gaz carbonique généré peut s'écarter librement des sites de catalyseur. Idéalement, ces flux doivent être isolés l'un de l'autre de manière qu'il existe des chemins distincts pour le flux de gaz et pour le débit de liquide, plutôt cet écoulement liquide et bi-phasique rentre en collision avec l'écoulement des bulles de gaz de CO<sub>2</sub> déplaçant de la couche catalyseur vers la couche de diffusion induite par la réaction anodique et le transport électroosmotique de l'eau et du méthanol.

### **2.6. Conclusion :**

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

**CHAPITRE 3 :**  
**SIMULATION NUMÉRIQUE DE**  
**MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.**

### 3. Modèle mathématique proposé à l'étude :

Jusqu'à présent, les modèles mathématiques développés pour les piles à combustible D.M.F.C ont essentiellement portés sur les conditions de fonctionnement des piles à combustible utilisant des membranes PEM per fluorés [61]. Malheureusement, ces modèles utilisent des données tirées de la littérature, qui sont généralement impossibles à reproduire par des groupes de recherche de développement de la membrane et dans des nombreux cas, ces paramètres représentent les propriétés des membranes en cours de développement, ce qui limite donc le succès des modèles. Afin de fournir un outil utile pour prédire la performance de D.M.F.C pour une certaine matière, notre travail présente un modèle mathématique semi-empirique détaillée pour la D.M.F.C utilisant les propriétés PEM obtenus à partir des résultats de caractérisation classique [56 et 57]. Ce modèle développé qui est en régime permanent est unidimensionnel, comprenant la structure multicouche de la MEA (Figure 4. 1), en prenant en compte le transport multi-composant ( $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) et les réactions électrochimiques détaillées. Le modèle utilise les données obtenues par les méthodes de caractérisation suivantes rapportées dans [62]:

#### Expériences de pervaporation :

Perméabilité du Méthanol (1) et de l'eau (2),  $P_1^M, P_2^M$  respectivement.

#### Expériences de perméation de gaz :

Perméabilité de l'oxygène (3), le dioxyde de carbone (4) et d'azote (5), et  $P_3^M, P_4^M, P_5^M$  respectivement.

#### Expériences de gonflement :

Gonflement par l'eau liquide  $S_{2,L}^M$

#### Spectroscopie d'impédance :

Conductivité protonique de la membrane  $k_M$



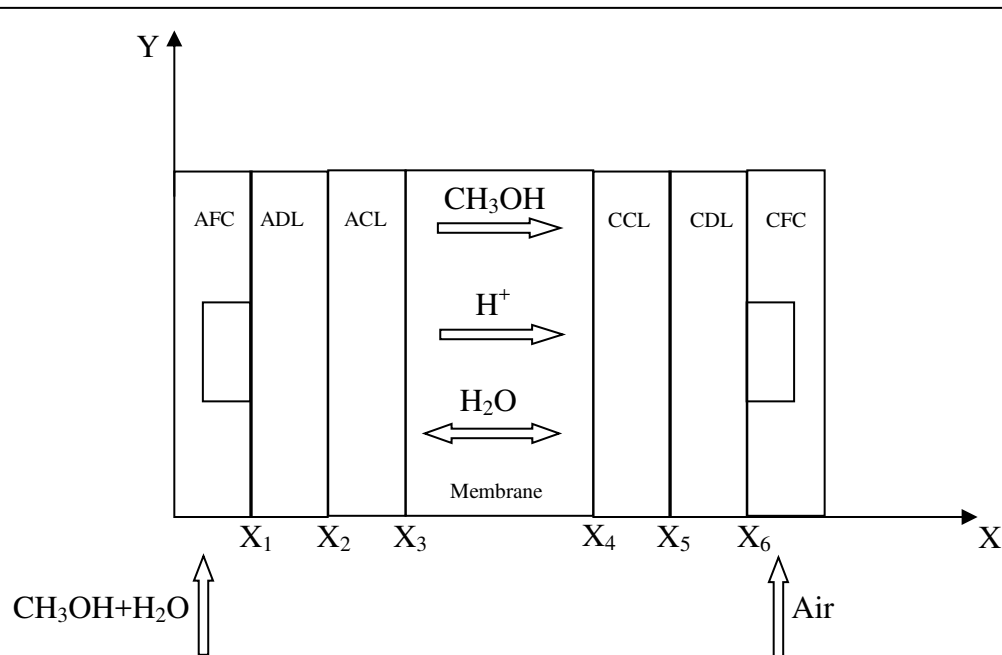


Figure 3. 1 : Schéma de la D.M.F.C illustrant le transport de masse des différentes espèces à travers la membrane d'échange des protons de la pile à combustible D.M.F.C.

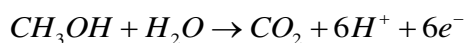
Tous les paramètres concernant les espèces transportées à travers les électrodes et la cinétique des réactions électrochimiques ont été prises à partir de la littérature (tableau 3.1). La résolution des équations de diffusion dans les couches de L'anode et la cathode et la membrane sont discrétisées en unidimensionnelle en utilisant la méthode des volumes finis [63]. La performance de D.M.F.C expérimental présenté dans [58] a été utilisée comme données de validation du modèle. Le transport de Méthanol et d'eau dans l'anode et la prédiction des courbes de polarisation, la tension de circuit ouvert sont modélisés.

### 3.1 Le transport de masse :

#### 3.1.1. Anode :

Réaction anodique:

Oxydation du Méthanol:



Les processus de transport de Méthanol et d'eau à partir du réservoir de carburant sont décrits par :

$$N_i^{AD} = Q^{AF} C_T (x_i^{AF} - x_i^A) \quad (3.1)$$

Où :  $Q^{AF}$  -est le débit volumétrique anode,  $N_i^{AD}$  est le débit molaire de l'espèce i dans la couche de diffusion anodique,  $C_T$  est la concentration totale,  $x_i^{AF}$  est la fraction molaire de

### CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

l'espèce  $i$  à l'entrée de canal anodique,  $x_i^A$  est la fraction molaire des espèces  $i$  à la sortie de canal anodique. Dans les équations du modèle, les flux sont considérés comme positives dans la direction de l'anode vers la cathode. Le transport de masse pour le Méthanol (1) et l'eau (2) dans les couches de diffusion et de réaction de (AD et AC, respectivement) Fig3.1, et considère à la fois des mécanismes de transport par diffusion et par convection. Dans ce modèle, on suppose que le terme de convection est dû au transport de l'eau, c'est à dire, la consommation de l'eau à la couche de catalyseur d'anode,  $\frac{I_{cell}}{6F}$  et à la permutation de l'eau à travers la membrane  $N_2^M$ , [64 et 65].

Par conséquent, le débit molaire de Méthanol et d'eau à travers la couche de diffusion et la couche catalyseur anodique peut être exprimé sous la forme.

$$N_i = -A_{cell} D_i^{L,eff} C_T \frac{dx_i}{dz} + x_i \left( \frac{I_{cell}}{6F} + N_2^M \right), \quad i = 1, 2 \quad (3.2)$$

Où :  $A_{cell}$  - Surface de la zone de réaction,  $D_i^{L,eff}$  - Coefficient de diffusion effective d'espèces  $i$  dans les couches d'anode (phase liquide),  $I_{cell}$  - Densité de courant,  $F$  - Constante de Faraday,  $z$  - Coordonnée axiale et  $x_i$  - Fraction molaire de l'espèce  $i$ .

En ce qui concerne l'oxygène (3), le dioxyde de Carbone (4) et l'Azote (5) les mécanismes de transport dans ces régions, sont par diffusion et par convection. Toutefois, pour ces espèces, la constante de la loi de Henry  $H_i$ , est incorporé dans le terme convectif, car il est supposé que les produits gazeux dissous [66]. En première approximation, la solubilité de l'espèce  $i$  dans l'eau pure a été utilisé car, la concentration du flux d'alimentation en Méthanol est très faible [59].

$$N_i = -A_{cell} D_i^{L,eff} C_T \frac{dx_i}{dz} + p_i^A H_i \left( \frac{I_{cell}}{6F} + N_2^M \right), \quad i = 3, 4, 5 \quad (3.3)$$

Où :  $p_i^A$  - Pression partielle des espèces  $i$  dans l'anode.

$D_i^{L,eff}$  - Coefficient de diffusion effective d'espèces  $i$  dans les couches de diffusion et de réaction de l'anode peut être dérivé à partir du coefficient de diffusion de masse  $D_i^L$  et la porosité des deux couches  $D^{AD}$  et  $D^{AC}$ , en utilisant la correction Bruggeman [67 et 68].

$$D_i^{L,eff} = (\varepsilon_A)^{3/2} D_i^L \quad (3.4)$$

### CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

D'autre part, la consommation d'eau et de Méthanol et la formation de dioxyde de Carbone se produit également dans la couche de réaction anodique. Par conséquent, dans des conditions d'état stable, la variation des débits molaires de l'espèce  $i$  est affectée par la vitesse de la réaction électrochimique anodique de la manière suivante:

$$\frac{dN_i^{AC}}{dz} = \nu_{1,i} \frac{i_A}{6F}, i = 1, 2, 4 \quad (3.5)$$

Où :  $i_A$  - Courant anodique locale d'échange des protons et  $\nu_{1,i}$  - Coefficient stœchiométrique des espèces  $i$  dans la réaction 1 (figure 4. 1).

La concentration à l'interfaces ( $AFC/ADL$ ) et ( $ADL/ACL$ ) est donnée en supposant l'équilibre local avec deux coefficient  $K_1$  et  $K_2$ , respectivement.

$$* x = x_1 \quad C_j^{ADL} = K_1 C_j^{AFC} \quad j \text{ représente le Méthanol ou l'eau.}$$

$$* x = x_2 \quad C_j^{ACL} = K_2 C_j^{ADL} \quad j \text{ représente le Méthanol ou l'eau.}$$

#### 3.2. Membrane d'échange protonique :

Comme a été mentionné précédemment, le but de ce travail est la prédiction de la performance dans la D.M.F.C en utilisant des paramètres tels que la conductivité protonique, le gonflement et les coefficients de perméabilité obtenus par des méthodes de caractérisation classique [62]. Comme dans les modèles D.M.F.C classiques, il est supposé que l'eau et le Méthanol permettent à travers la membrane en raison de la traînée électroosmotique (Terme convectif: résultant de la densité de courant de la cellule) et au gradient de concentration de l'espèce (Terme diffusif: résultant de l'état d'hydratation distinct de la membrane).

L'espèce de flux électroosmotique est supposée être entraîné par le gradient de concentration des protons [69] et paramétré par le nombre de transport d'eau  $n_{drag,i}$ , et la conductivité protonique  $k_M$  (Obtenu par spectroscopie d'impédance). Le nombre de transport d'eau est supposée être la même que celle pour le Nafion [70]. Le gradient de concentration de protons est paramétré dans la D.M.F.C par la vapeur d'eau et le gonflement tel que décrit dans [69 et 65]. D'autre part, le terme de diffusion est paramétré par le coefficient de perméabilité  $P_i$  évaluée par des expériences d'évaporation [67]: ce paramètre est une approximation de la perméabilité hydraulique de la membrane [65 et 71]. Par conséquent, le transport de l'eau et de Méthanol à travers la membrane a été exprimé sous la forme :

$$N_i^M = -n_{drag,i} \frac{RTk_M}{F^2} \frac{dx_{H^+}^M}{dz} - A_{cell} P_i \frac{dx_i^M}{dz}, i = 1, 2 \quad (3.6)$$

### CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

Où : R - Constante des gaz, T - Température de fonctionnement,  $x_i^M$  - Fraction molaire de l'espèce i dans la membrane et  $x_{H^+}^M$  - Fraction molaire des protons dans la membrane.

En ce qui concerne le transport de l'oxygène, du dioxyde de Carbone et de l'Azote à travers la membrane, il est également pris en charge à la fois les mécanismes de diffusion et de convection. Toutefois, pour ces espèces, la convection est superposée par le flux d'eau dans la membrane. En outre, comme pour les régions d'anode, il est supposé que le transport de ces espèces à travers la membrane se produit en tant que gaz dissous et donc la constante de Henry a été inclus dans le terme de convection. Le terme de diffusion est paramétré à l'aide des coefficients de perméabilité évaluée par des expériences de perméation de gaz:

$$N_i^M = H_i p_i^M N_2^M - A_{cell} P_i \frac{dx_i^M}{dz}, \quad i = 3, 4, 5 \quad (3.7)$$

L'utilisation des paramètres évalués par les méthodes de caractérisation classiques pour simuler la pénétration des protons et de toutes les autres espèces, est une approximation, car les valeurs réelles pour opération de D.M.F.C dépendent des conditions de fonctionnement à travers l'ensemble du MEA. En fonctionnement réel de D.M.F.C, la concentration des espèces et des protons dans les deux (Anode et Cathode) varie avec la charge appliquée et, par conséquent, des différentes conditions existent dans le transport de masse par rapport à ceux dans les méthodes de caractérisation classique tel que la spectroscopie d'impédance, la évaporation et de la permutation de gaz.

La concentration à l'interfaces (ACL/M) et (M/CCL) est donnée en supposant l'équilibre local avec deux coefficient  $K_3$  et  $K_4$ , respectivement.

$$* x = x_3 \quad C_j^M = K_3 C_j^{ACL} \quad j \text{ représente le Méthanol ou l'eau.}$$

$$* x = x_4 \quad C_j^{CCL} = K_4 C_j^M \quad j \text{ représente le Méthanol ou l'eau.}$$

#### 3.2.1. Cathode :



Les processus de transport d'oxygène à partir du réservoir de carburant et d'eau sont décrits comme suivant :

$$N_i^{CD} = Q^{CF} C_T (y_i^{CF} - Y_i^C) \quad (3.8)$$

## CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

Où :  $Q^{CF}$  - Débit volumétrique de la cathode,  $N_i^{CD}$  - Débit molaire de l'espèce  $i$  dans la couche de diffusion de la cathode,  $y_i^{CF}$  - Fraction molaire de la phase gazeuse d'espèces  $i$  dans la cathode,  $y_i^C$  - Fraction molaire de la phase gazeuse de l'espèce  $i$  à la sortie de cathode.

Le transport des masses de toutes les espèces dans la phase gazeuse à travers les couches de diffusion et de réaction dans la cathode (CD et CC, respectivement), Figure 3.1, est modélisé en utilisant l'approximation de diffusion de Fick qui peut être exprimée comme suivant.

$$N_i = -A_{cell} C_T D_i^{G,eff} \frac{dy_i}{dz} \quad (3.9)$$

Où :  $D_i^{G,eff}$  -est le coefficient de diffusion effective d'espèces  $i$  dans les couches de cathode (en phase gazeuse).

Dans la couche de réaction cathodique, la consommation et la formation d'espèces  $i$  se produit grâce à la réduction de l'oxygène et de l'oxydation du Méthanol parasite. Par conséquent, à l'état d'équilibre, la variation des débits molaires de l'espèce sont affectées par les réactions électrochimiques de la cathode de la manière suivante:

$$\frac{dN_i^{CC}}{dz} = \frac{1}{C_T A_{cell} 6F} (v_{2,i} i_c + v_{3,i} i_{MeOH}) \quad (3.10)$$

Où :  $i_{MeOH}$  -est le courant d'échange parasite dû à la réaction du méthanol dans la couche de catalyseur cathodique,  $i_c$  est la densité d'échange des protons à la cathode,  $N_i^{CC}$  est le débit molaire de l'espèce  $i$  dans la couche de catalyseur de cathode.

La concentration à l'interfaces ( $CDL/CCL$ ) et ( $CFC/CDL$ ) sont donnée en supposant l'équilibre local avec deux coefficient  $K_4$  et  $K_5$ , respectivement.

$$* \quad x = x_5 \quad C_j^{CDL} = K_5 C_j^{CCL} \quad j \text{ représente le Méthanol ou l'eau.}$$

$$* \quad x = x_6 \quad C_j^{CFC} = K_6 C_j^{CDL} \quad j \text{ représente le Méthanol ou l'eau.}$$

### 3.3 Cinétique électrochimique :

#### 3.3.1. Anode :

La vitesse de la réaction électrochimique à la couche de catalyseur d'anode peut être décrite à l'aide d'expression de Butler-Volmer [72]. Dans cet article on a simplifié tout avec l'équation de Tafel en termes de la concentration en Méthanol.

$$i_A(z) = i_{A,ref} \left( \frac{x_i^{AC}(z) C_T}{C_{1,ref}^{AC}} \right)^{y_A} \exp\left( \frac{\alpha_{AF}}{RT} \eta_A \right) \quad (3.11)$$

### CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

Où :  $i_{A,ref}$  -est l'échange de proton référentiel de la densité de courant dû à l'oxydation du Méthanol dans l'anode,  $x_i^{AC}$  est la fraction molaire de Méthanol locale,  $C_{1,ref}^{AC}$  est la concentration molaire référentiel de Méthanol,  $\alpha_A$  est le coefficient de transfert de charge,  $\eta_A$  est la surtension d'anode locale et  $\gamma_A$  est l'ordre de la réaction chimique pour l'oxydation du Méthanol dans l'anode.

L'intégration de la vitesse de réaction volumétrique local sur toute l'épaisseur de la couche de catalyseur  $l_C$ , nous permet de avoir la densité de courant globale  $I_A^{overall}$  :

$$I_A^{overall} = \int_0^{l_C} i_A(z) dz \quad (3.12)$$

En raison des pertes liées à la conduction des électrons dans la phase solide et les protons dans l'électrolyte, il y aura un changement localement de la surtension (Chute de tension) pendant l'opération de D.M.F.C. Par conséquent, la chute de tension totale dans la couche de catalyseur d'anode peut être évaluée en utilisant l'équation suivante :

$$\eta_A^{overall} = \frac{1}{I_{cell}} \int_0^{l_C} i_A(z) \eta_A(z) dz \quad (3.13)$$

Des informations plus détaillées concernant les paramètres cinétiques utilisés est ont données dans le tableau 3.1.

#### 3.3.2. Cathode :

A la cathode, les réactions électrochimiques sont également modélisées en utilisant les équations de Tafel pour à la fois la réaction de réduction de l'oxygène et de l'oxydation du Méthanol parasite [71]:

$$i_C(z) = i_{C,ref} \left( \frac{p_3^{CC}(z)}{p_{3,ref}^{CC}} \right)^{\gamma_C} \exp\left( -\frac{\alpha_C F}{RT} \eta_C \right) \quad (3.14)$$

$$i_{MeOH}(z) = i_{MeOH,ref} \left( \frac{C_1^{CC}(z)}{C_{1,ref}^{CC}} \right)^{\gamma_{MeOH}} \exp\left( -\frac{\alpha_{MeOH} F}{RT} \eta_{MeOH} \right) \quad (3.15)$$

Où :  $i_{C,ref}$  -est l'échange de proton référentiel de la densité de courant dû à la réduction de l'oxygène dans la cathode,  $p_3^{CC}$  est la pression partielle d'oxygène,  $p_{3,ref}^{CC}$  est la pression partielle d'oxygène de référence,  $\alpha_C$  est le coefficient de transfert de charge dans la cathode,  $\eta_C$  est la surtension cathodique locale,  $\gamma_C$ , est l'ordre de la réaction chimique pour la réduction de l'oxygène dans la cathode,  $i_{MeOH,ref}$  est la densité de courant d'échange des protons de

### CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

référence pour l'oxydation de Méthanol coté (Cathode),  $C_{1,ref}^{CC}$  est la concentration molaire de Méthanol de référence à la cathode,  $C_1^{CC}$  est la concentration molaire de Méthanol à la cathode,  $\alpha_{MeOH}$  est le coefficient de transfert de charge,  $\eta_{MeOH}$  est la Surtension dû à la réaction parasite,  $\gamma_{MeOH}$  est l'ordre de la réaction chimique correspondante.

L'évaluation de la densité de courant cathodique  $I_C^{overall}$  et la Surtension  $\eta_C^{overall}$  dans l'ensemble de la couche de catalyseur de cathode, ont été effectuées à l'aide des équations analogues aux équations (3.12) et (3.13), respectivement. D'autre part, la perte de la densité de courant globale dû à la réaction d'oxydation du Méthanol dans la couche de catalyseur de cathode,  $I_{MeOH}^{overall}$  a été évaluée en utilisant la loi de Faraday:

$$I_{MeOH}^{overall} = N_1^M 6F \quad (3.16)$$

Surtension associée à méthanol croisé,  $\eta_{MeOH}^{overall}$  a été obtenue en utilisant l'équation de Tafel à zéro pour la réaction [101]:

$$\eta_{MeOH}^{overall} = -\frac{RT}{\alpha_{MeOH} F} \ln \left[ \frac{I_{MeOH}^{overall}}{I_{MeOH,ref}^{overall}} \right] \quad (3.17)$$

Où :  $I_{MeOH,ref}^{overall}$  -est la densité de courant de référence pour la réaction du Méthanol dans la couche de catalyseur cathodique.

#### 3.4. Tension de la cellule :

La tension de sortie de D.M.F.C est le résultat de la tension de la pile en circuit ouvert (OCV),  $U_{cell}^0$ , les surtensions d'ensemble anode et cathode (Réactions de l'oxygène et de Méthanol) et la perte ohmique due à la résistance de PEM et les contacts entre les plaques, les électrodes et la membrane [70]. La perte ohmique en raison de la PEM est paramétrée en utilisant la conductivité protonique de la membrane obtenue par spectroscopie d'impédance. Par conséquent, la tension de cellule peut être déterminée comme suit :

$$U_{cell} = U_{cell}^0 - \eta_A^{overall} + \eta_C^{overall} + \eta_{MeOH}^{overall} - \frac{d_M}{k_M} I_{cell} - R_{contact} I_{cell} \quad (3.18)$$

Où :  $d_M$  - est l'épaisseur de la membrane d'échange de protons et  $R_{contact}$  est la résistance de contact D.M.F.C.

A titre d'estimation initiale de la tension en circuit ouvert, il a été supposé que cette valeur a été calculée par la tension de D.M.F.C standard (1.21V) soustraite par la perte surtension associée à la liaison de méthanol à circuit ouvert des conditions d'exploitation [72]. Par conséquent, il faut s'attendre à la plus grande valeur pour OCV en utilisant une membrane qui

## CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

n'a pratiquement aucune perméabilité vers Méthanol  $\eta_{MeOH}^{overall} \cong 0$ . En fait, lorsque l'OCV (Mesure expérimentale) est effectuée, il existe un courant circulant de l'anode à la cathode en raison des non idéalités du voltmètre (généralement  $I_{cell} \leq 1 mA / cm^2$ ). Idéalement, on devrait s'atteindre une résistance infinie pour mesurer la tension en circuit ouvert. Cependant, il est connu que les voltmètres réels ont une résistance finie ( $R_v > 10 M\Omega$ ), qui permet un certain passage du courant. Ainsi, si la membrane présente une très faible conductivité protonique, il pourrait présenter une perte ohmique importante qui diminue la valeur de l'OCV. Ce fait a été souvent vérifié expérimentalement pour les membranes avec des modifications inorganiques élevées. Par conséquent, dans le présent modèle, nous avons supposé une densité de courant de  $0.1 mA / cm^2$  pour des conditions des circuits ouverts (basé sur le test expérimental avec le voltmètre appliqué), afin de tenir compte de la chute ohmique due à l'application des membranes multicouches ayant des propriétés d'électrolyte plus faibles. Il est à noter que l'hypothèse de cette densité de courant, les surtensions de l'anode et de cathodes obtenues  $\eta_A^{overall}$  et  $\eta_C^{overall}$ , respectivement, évalués à travers l'expression de taux de Butler-Volmer sont négligeables pour la D.M.F.C fonctionnant à circuit ouvert (Pratiquement aucune réaction se produit en dehors de l'oxydation parasite de Méthanol dans la couche de catalyseur de cathode).

### 3.5. Rendement des cellules :

L'efficacité de la D.M.F.C dépend fortement de la perméabilité des membranes vers le Méthanol. La permutaion de Méthanol à partir de l'anode à la cathode par l'intermédiaire du MPE, favorise l'oxydation du Méthanol à la cathode, ce qui conduit à une perte de potentiel. En dehors de cela, elle conduit également à une perte des réactifs et par conséquent diminue le rendement de D.M.F.C. Habituellement l'efficacité D.M.F.C peut être obtenue à partir des potentiels de Faraday et l'efficacité [73]. Le rendement faradique,  $\eta_F$  est défini comme le rapport entre le courant obtenu à partir de combustible transformé pour (Anode) et celle de la quantité totale de combustible transformé (Anode et cathode). Par conséquent, elle est donnée par l'équation suivante:

$$\eta_F = \frac{I_{celle}}{I_{MeOH}^{overall} + I_{celle}} \quad (3.19)$$

D'autre part, l'efficacité potentielle  $\eta_p$ , est définie comme la tension de la D.M.F.C par rapport à la tension de la cellule standard en raison des pertes potentielles d'ensemble et est obtenu à partir de l'équation suivante:



### CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

$$\eta_P = \frac{U_{cell}}{U_{overall}} \quad (3.20)$$

Enfin, le rendement global de la D.M.F.C,  $\eta_{DMFC}$ , est obtenue en utilisant l'équation suivante:

$$\eta_{DMFC} = \eta_P \eta_F \quad (3.21)$$

**Tableau 3. 1 - Valeurs de modèle proposé à l'étude :**

| Paramètres                           | Valeurs  | Références |
|--------------------------------------|--|------------|
| $U_{O_2}$                            | 1.24 V   | [21]       |
| $U_{CH_3OH}$                         | 0.03 V   | [21]       |
| $\partial E / \partial T$            | $-1.4 \times 10^{-4} (V / K)$                                    | [22]       |
| $K$                                  | 0.036 (S/cm)   | [21]       |
| $\delta^M$                           | 0.018 (cm)   | [21]       |
| $\delta^{AFC}, \delta^{CFC}$         | 0.20 (cm)  | supposé    |
| $\delta^{ADL}, \delta^{CDL}$         | 0.015 (cm)   | supposé    |
| $\delta^{ACL}, \delta^{CCL}$         | 0.0023 (cm)  | supposé    |
| $\varepsilon^{AD}, \varepsilon^{CD}$ | 0.71   | supposé    |
| $\varepsilon^{AC}$                   | 0.81   | supposé    |
| $\varepsilon^{CC}$                   | 0.86   | supposé    |
| $a$                                  | 1000 (cm <sup>-1</sup> )   | [21]       |
| $I_{0,ref}^{CH_3OH}$                 | $9.425 \times 10^{-3} \exp((35570 / R)(1/353 - 1/T)) (A / cm^2)$ | [22]       |
| $I_{0,ref}^{O_2}$                    | $4.222 \times 10^{-6} \exp((73200 / R)(1/353 - 1/T)) (A / cm^2)$ | [22]       |
| $k$                                  | $7.5 \times 10^{-4}$   | [21]       |
| $\lambda$                            | $2.8 \times 10^{-9} (mol / cm^3)$                                | [21]       |
| $\alpha_A$                           | 0.52   | [21]       |
| $\alpha_C$                           | 1.55   | [21]       |
| $K_{1-2}$                            | 0.8  | supposé    |

**CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.**

| <b>1</b>                 | <b>2</b>   | <b>3</b>      |
|--------------------------|--|---------------|
| $K_{5-6}$                | 1.25   | supposé       |
| $K_{3-4}$                | 0.001  | supposé       |
| $q^{AFC}$                | $0.33 \text{ (cm}^3/\text{s)}$   | valeur réelle |
| $q^{CFC}$                | $1.67 \text{ (cm}^3/\text{s)}$   | valeur réelle |
| $n_{canales}$            | 15   | valeur réelle |
| $L$                      | 5 (cm)   | supposé       |
| $P_{air}$                | 1 (atm)  | [23]          |
| $T_{AFC}$                | 343 ( $K^0$ )  | valeur réelle |
| $T_{CFC}$                | 293 ( $K^0$ )  | valeur réelle |
| $D_{O_2}^{eff,CD,CC}$    | $\varepsilon^{CD,CC^{2.5}} \left[ (T^{1.75} \times 5.8 \times 10^{-4}) / (27.772 \times P) \right] \text{ (cm}^2/\text{s)}$      | [25]          |
| $D_{O_2}^{eff,CFC}$      | $\left[ (T^{1.75} \times 5.8 \times 10^{-4}) / (27.772 \times P) \right] \text{ (cm}^2/\text{s)}$                                | [25]          |
| $D_{CH_3OH}^{AFC}$       | $\left[ (7.608 \times 10^{-7} \times T) / (\mu_{H_2O} \times 9.485) \right] \text{ (cm}^2/\text{s)}$                             | [25]          |
| $D_{CH_3OH}^{eff,AD,AC}$ | $\varepsilon^{AD,AC^{2.5}} \left[ (7.608 \times 10^{-7} \times T) / (\mu_{H_2O} \times 9.485) \right] \text{ (cm}^2/\text{s)}$   | [25]          |
| $D_{CH_3OH}^{eff,CC}$    | $\varepsilon^{CC^{2.5}} \left[ (T^{1.75} \times 5.8 \times 10^{-4}) / (33.904 \times P) \right] \text{ (cm}^2/\text{s)}$         | [25]          |
| $D_{CH_3OH}^{eff,M}$     | $4.9 \times 10^{-6} \exp(2436 \times (1/333 - 1/T)) \text{ (cm}^2/\text{s)}$   | [21]          |
| $D_{H_2O}^{AFC}$         | $\left[ (6.295 \times 10^{-7} \times T) / (\mu_{CH_3OH} \times 5.833) \right] \text{ (cm}^2/\text{s)}$                           | [16]          |
| $D_{H_2O}^{eff,AD,AC}$   | $\varepsilon^{AD,AC^{2.5}} \left[ (6.295 \times 10^{-7} \times T) / (\mu_{CH_3OH} \times 5.833) \right] \text{ (cm}^2/\text{s)}$ | [25]          |
| $D_{H_2O}^{eff,CD,CC}$   | $\varepsilon^{CD,CC^{2.5}} \left[ (T^{1.75} \times 6.2 \times 10^{-4}) / (25.523 \times P) \right] \text{ (cm}^2/\text{s)}$      | [25]          |
| $D_{H_2O}^{eff,M}$       | $2.0 \times 10^{-6} \exp(2060 \times (1/303 - 1/T)) \text{ (cm}^2/\text{s)}$   | [25]          |
| $\xi_{CH_3OH}$           | $2.5 \times x_{CH_3OH}$  | [25]          |
| $n_d$                    | $2.9 \exp(1029 \times (1/333 - 1/T)) \text{ (cm}^2/\text{s)}$  | [22]          |
| $K^M$                    | 0.0043 (W/cm.K)  | [25]          |
|                          |  |               |

### CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

| 1        | 2   | 3    |
|----------|---|------|
| $K^{AD}$ | $1.95+6.57 \times 10^{-4}T$ (W/m.K)   | [25] |
| $K^{CD}$ | $1.71+2.96 \times 10^{-5}T$ (W/m.K)   | [25] |
| $K^{AC}$ | $(1-\varepsilon^{AC}) \times 86.7 + \varepsilon^{AC} (0.341 + 9.26 \times 10^{-4})$ (W/m.K) | [25] |
| $K^{CC}$ | $(1-\varepsilon^{CC}) \times 71 + \varepsilon^{CC} (0.0034 + 7.60 \times 10^{-5})$ (W/m.K)  | [25] |

#### 3.6. Etapes d'utilisation de logiciel Comsol Multiphysics 4.3: (Voir annexe)

Dans le cadre de ce mémoire, tous les modèles développés sont simulés à l'aide d'un programme de logiciel sous licence, Comsol Multiphysics 4.3 et de son application Fuel Cell & 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 ce mémoire. Les détails de toutes les équations, des hypothèses et les conditions aux limites qui gouvernent sont expliqués au chapitre précédent.

#### 3.7. Algorithme de la Comsol multi physique :

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 3.2. Cette étape est suivie de la sélection de "*Space Dimension*". Le **Comsol Multiphysics** permet de construire un model **zero-dimensional (0-D)**, **one dimensional (1-D)**, **axisymmetric (1-D)**, **two-dimensional (2-D)**, **axisymmetric (2-D)** ou **three-dimensional (3-D)**. La figure 3.3 montre la sélection de "*Space Dimension*" dans **Comsol Multiphysics**.

## CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

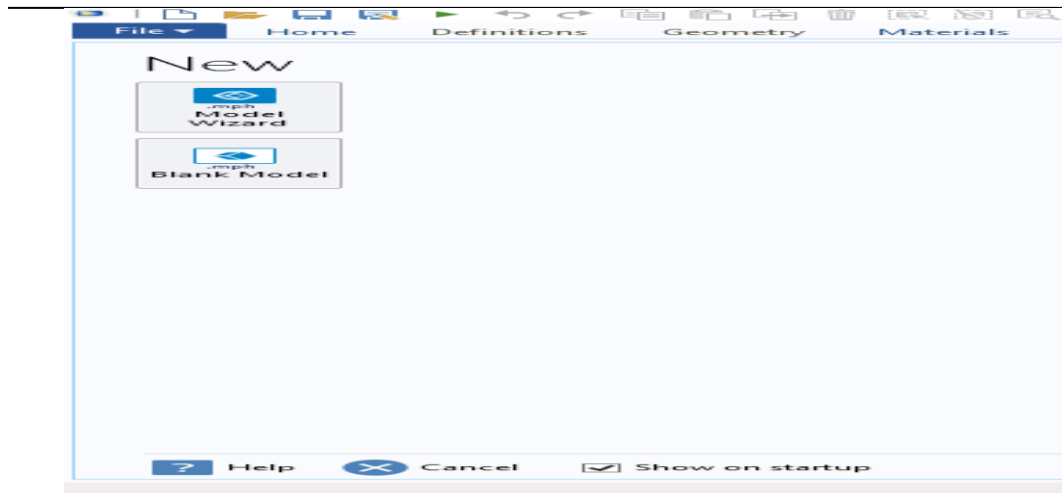


Figure 3. 2 : Sélection de “*Model Wizard*” dans le Comsol Multiphysics.



Figure 3. 3 : Sélection de la “*Space Dimension*”.

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

## CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

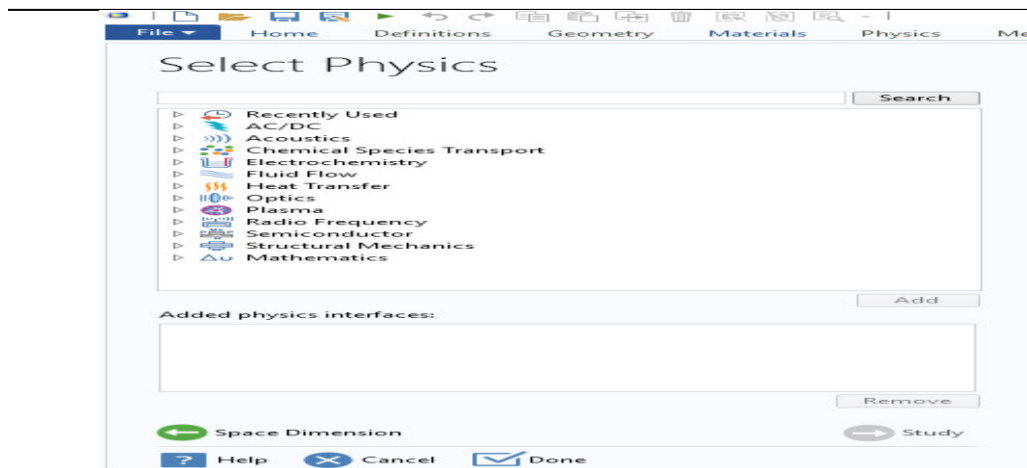


Figure 3. 4 : Principale physique dans le Comsol.

Pour la modélisation BT-D.M.F.C, deux des principales propriétés physiques sont utilisées: l'électrochimie et le transport des espèces chimiques. La figure 3.5 montre la sous-physique de l'électrochimie. La physique de "*Secondary Current Distribution*" qui inclut les équations de Butler-Volmer et Tafel afin d'obtenir la distribution actuelle de la cellule, est ajoutée à la modélisation BT-D.M.F.C. De plus, cette physique utilise la loi d'ohm pour décrire la conduction des courants.

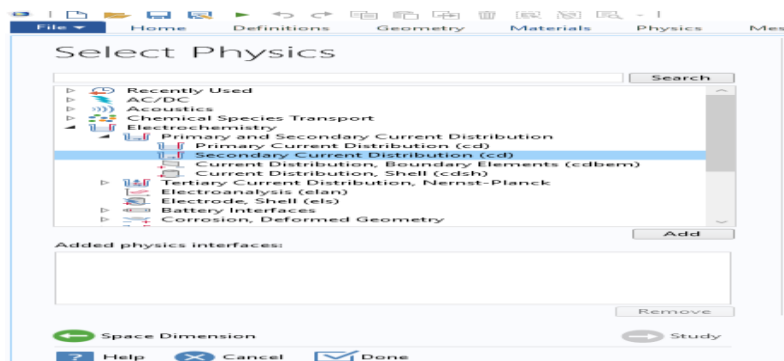
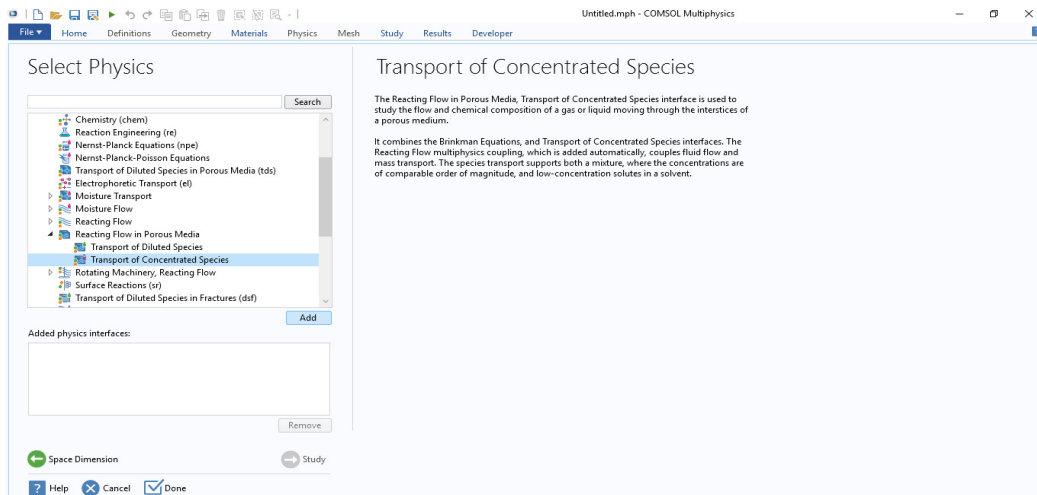


Figure 3.5 : Sous-physique électrochimique.

La physique des transports des espèces chimiques comporte de nombreuses sous-physiques, notamment le flux réactif dans les milieux poreux. Cette physique est utilisée pour la description du mouvement d'un fluide à travers un milieu poreux. "*Transport of Concentrated Species*" la physique, qui est ajoutée pour la modélisation BT-D.M.F.C, est placée dans les sous-sections de Flux réactif dans un milieu poreux. La physique employant l'équation de Brinkman est utilisée pour la solution de la quantité de mouvement dans les milieux poreux. Dans les régions à écoulement libre, l'équation de Navier-Stokes est remplacée pour la résolution de la quantité de mouvement. La figure 3.6 montre la sous-

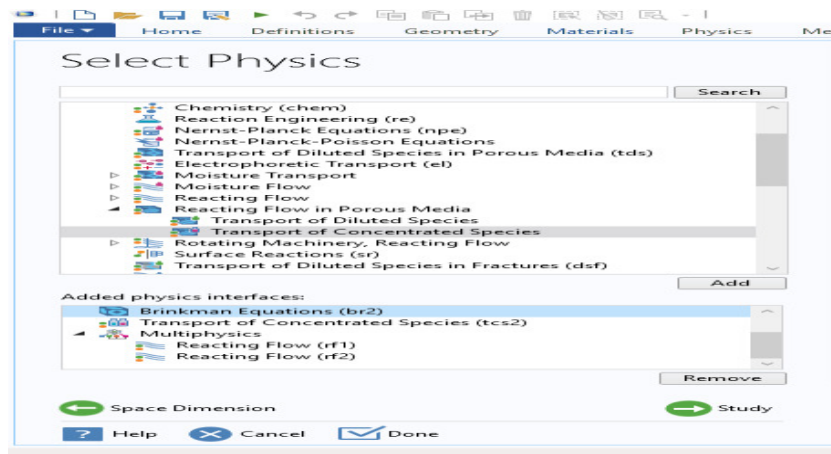
## CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

physique du transport des espèces chimiques et du flux réactif dans les milieux poreux dans le Comsol Multiphysics.



**Figure 3. 6 : Sous-physique de l'écoulement réactionnel dans la physique des milieux poreux.**

La physique *“Transport of Concentrated Species”* est ajoutée deux fois pour les compartiments anodique et cathodique, car le compartiment anodique contient de méthanol comme fluide et le compartiment cathodique contient de l'eau et de l'oxygène. La figure 3. 7 indique la physique ajoutée pour la modélisation BT-D.M.F.C dans le Comsol Multiphysics.



**Figure 3. 7 : Physique ajoutée pour la modélisation D.M.F.C.**

Une fois la dimension et les sélections de physique effectuées, la dépendance temporelle de l'étude doit être choisie comme prochaine étape de l'algorithme. L'étude peut être choisie comme étant stationnaire, ou instationnaire dépendante du temps. La figure 3. 8 présentes les

## CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

différents types de sélections d'études disponibles dans le Comsol Multiphysics. Dans le cadre de la modélisation BT-D.M.F.C, l'étude est choisie comme étant «stationnaire».

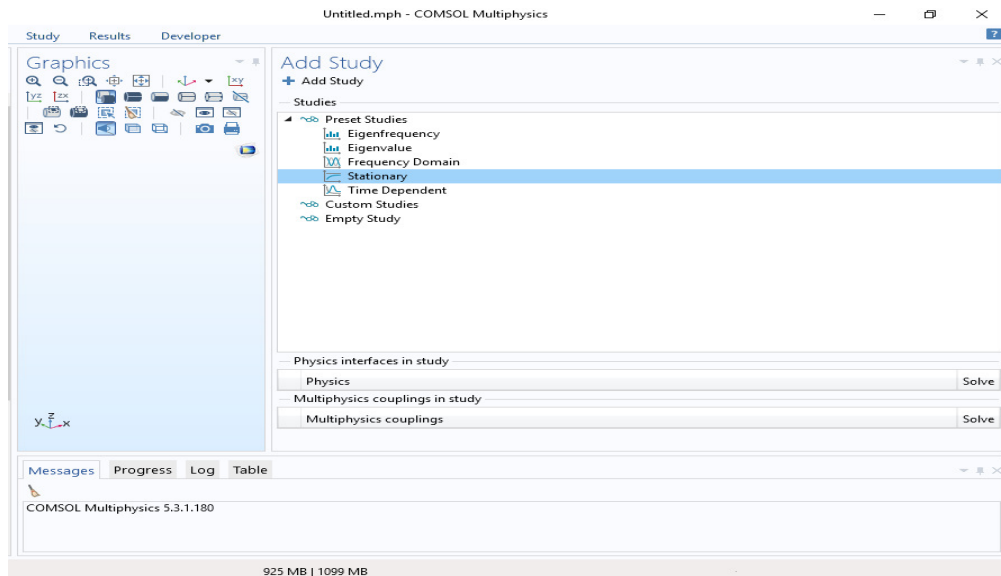


Figure 3. 8 : Sélection des études dans le Comsol MultsPhysics.

Dans le Comsol Multiphysics, l'outil « *Model Builder* » est utilisé pour développer un modèle complet. L'outil « *Définitions* » est utilisé pour l'identification des paramètres, des variables et des fonctions. Dans cette section, les paramètres requis peuvent être intégrés au programme et différentes variables peuvent être définies pour le programme. De plus, les équations qui ne sont pas incluses dans le programme Comsol Multiphysics peuvent être exprimées dans cette section. La figure 3. 8 illustre l'outil «*Définitions*» et ses sous-sections.

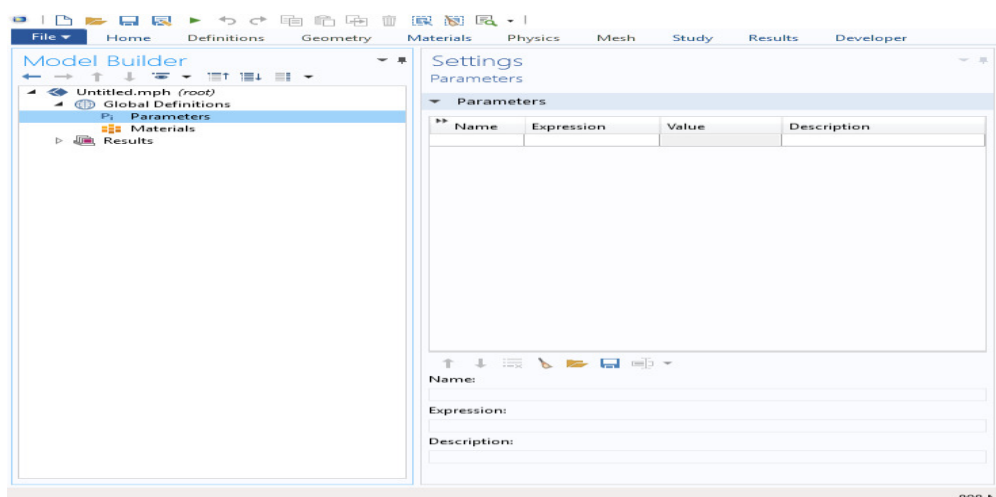


Figure 3. 8 : Outil «Définitions» et ses sous-sections.

## CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

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

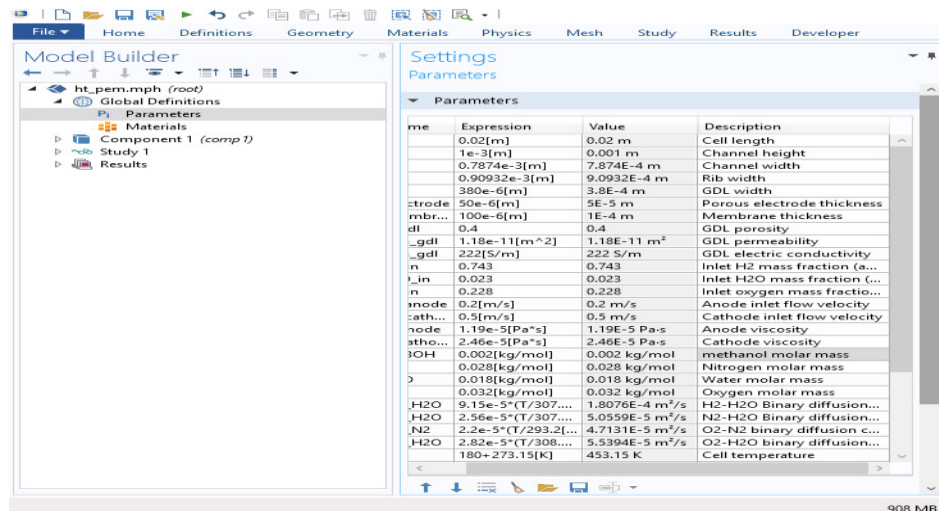


Figure 3.9 : Section «*Paramètres*» dans le Comsol.

La prochaine étape de l'algorithme est la sélection des matériaux qui seront utilisés dans le modèle construit. De nombreuses substances chimiques, tels que les produits chimiques organiques et inorganiques, sont intégrées au programme. Cependant, le Comsol Multiphysics permet aux utilisateurs de définir tout matériel non disponible dans le programme. La définition du matériau peut être réalisée en intégrant ses propriétés chimiques et physiques en tant que paramètres. Pour la modélisation BT-D.M.F.C, les matériaux requis sont le Methanol, l'oxygène et l'eau. Bien que ces matériaux soient disponibles dans la liste des matériaux du programme, les propriétés des matériaux sont introduites en tant que paramètres tels que leurs viscosités et leurs masses moléculaires. La figure 3.10 présente la section «*Matériaux*» du programme.



## CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

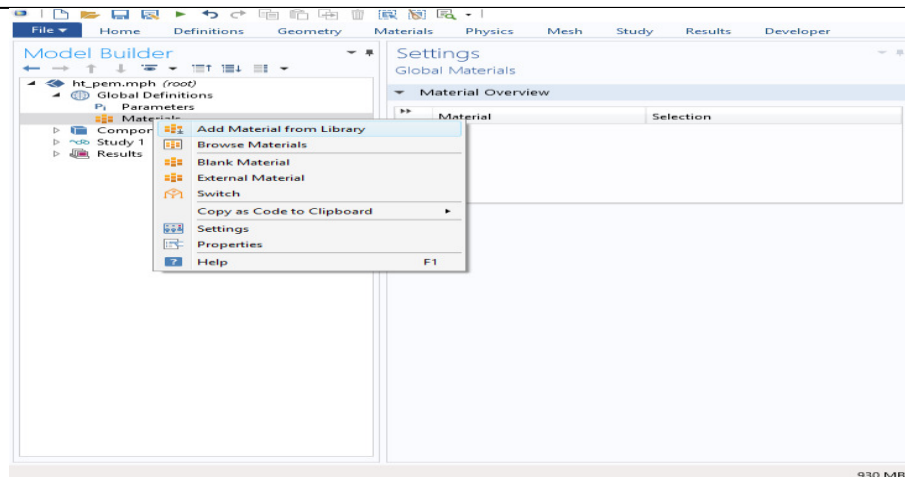


Figure 3. 10 : Section «*Matériaux*» dans le logiciel Comsol.

La section “*Component*” est la partie la plus critique de l’algorithme pour développer un modèle dans le Comsol Multiphysics car elle comprend la construction de géométrie, la définition du domaine de modèle, la physique appliquée en ce qui concerne les hypothèses et les conditions aux limites. La première sous-section de la section “*Component*” est “*Définitions*”. Cet outil permet de définir chaque domaine, limite, arête ou point de la géométrie du modèle. Cependant, afin de procéder à cette identification, la géométrie du domaine devrait être développée au premier lieu. L’interface de l’outil “*Définitions*” de la section “*Component*” est illustrée à la Figure 3.11.

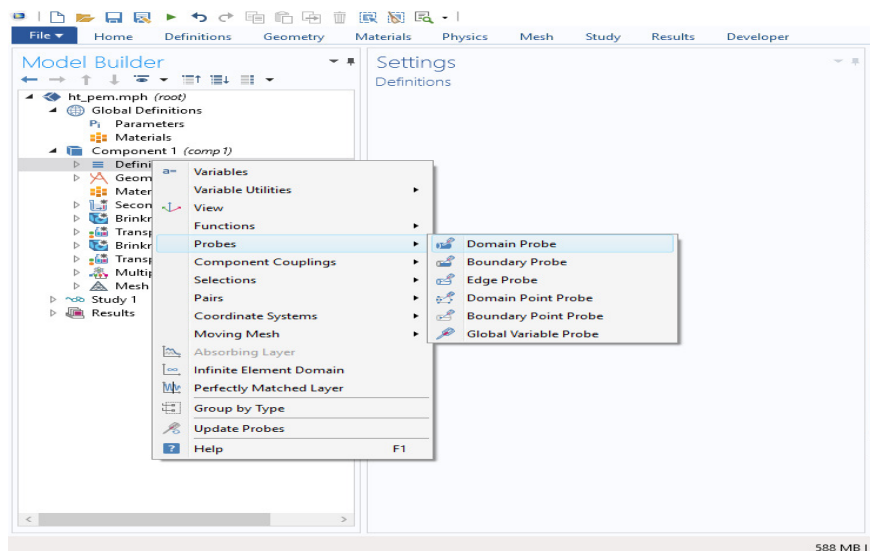


Figure 3. 11 : Outil «*Définitions*» dans la section “*Component*” de Comsol Multiphysics.

L’outil “*Geometry*” est la colonne vertébrale de la construction du modèle dans le Comsol Multiphysics. Les composants d’un modèle peuvent être construits sous forme de bloc, cône,

## CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

cylindre, sphère et plus. La section «**Géométrie**» et ses sous-sections sont présentées à la figure 3.12.

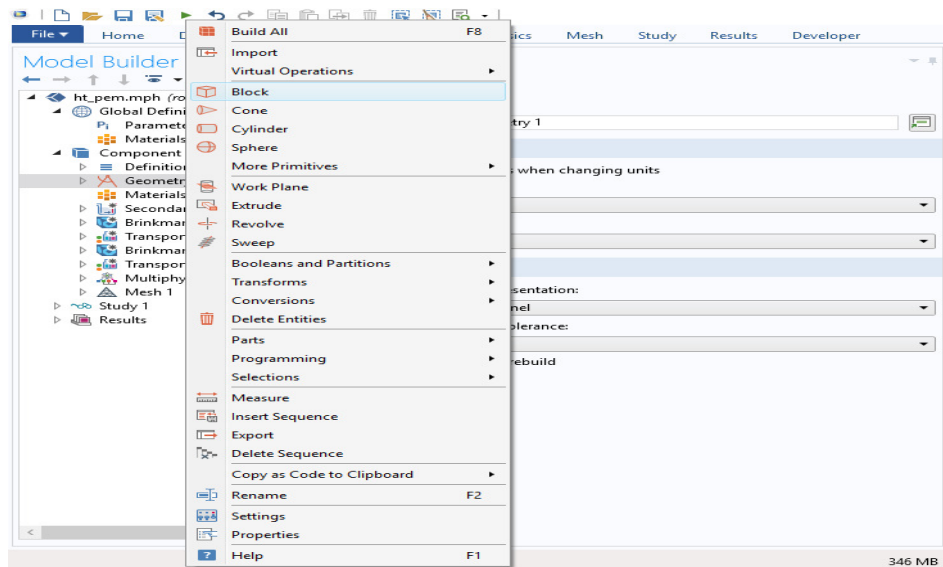


Figure 3. 12 : Section “Geometry” dans le Comsol Multiphysics.

Pour la modélisation BT-D.M.F.C, les composants du MEA sont construits à l'aide des blocs. Ces blocs sont construits en tenant compte des paramètres intégrés aux programmes, y compris les dimensions. Pour la modélisation D.M.F.C, sept sondes de domaine différents sont définies dans cette section: le compartiment anodique comprenant le canal anodique, l'anode GDL et catalyseur anodique CLA, ainsi que le compartiment cathodique comprenant le canal cathodique, la cathode GDL et catalyseur cathodique CLC. La figure 3.13 indique les sondes identifiées pour la modélisation BT-D.M.F.C.

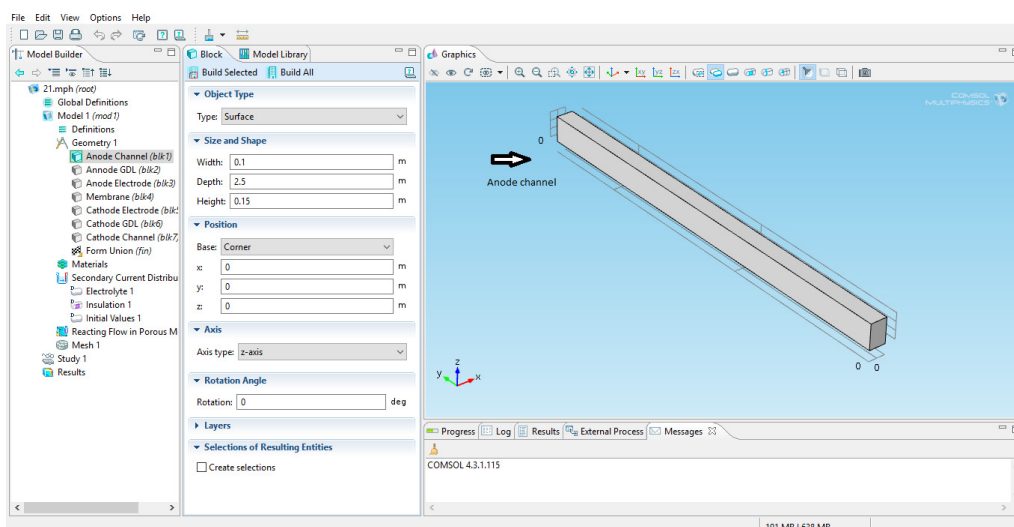


Figure 3. 13 : Section “anode ” Schéma du domaine de modélisation.

# CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

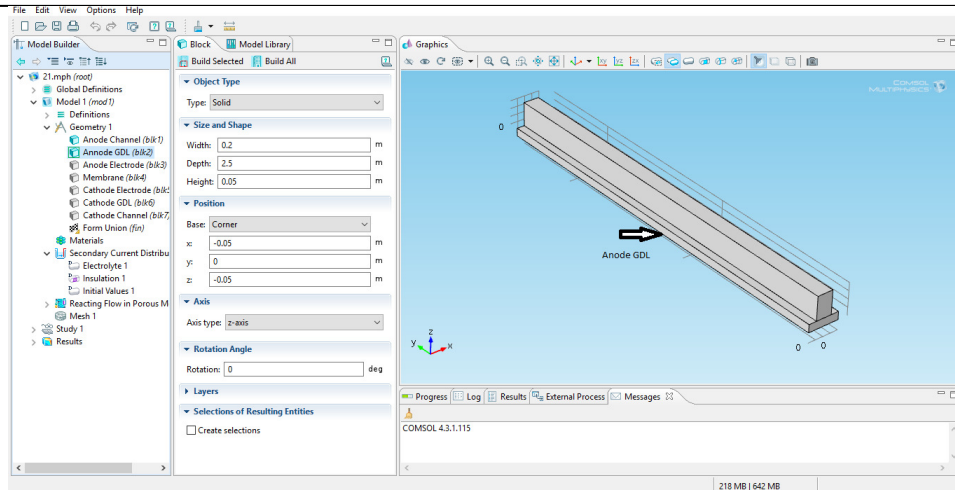


Figure 3. 14 : Section “ l'anode GDL ” Schéma du domaine de modélisation.

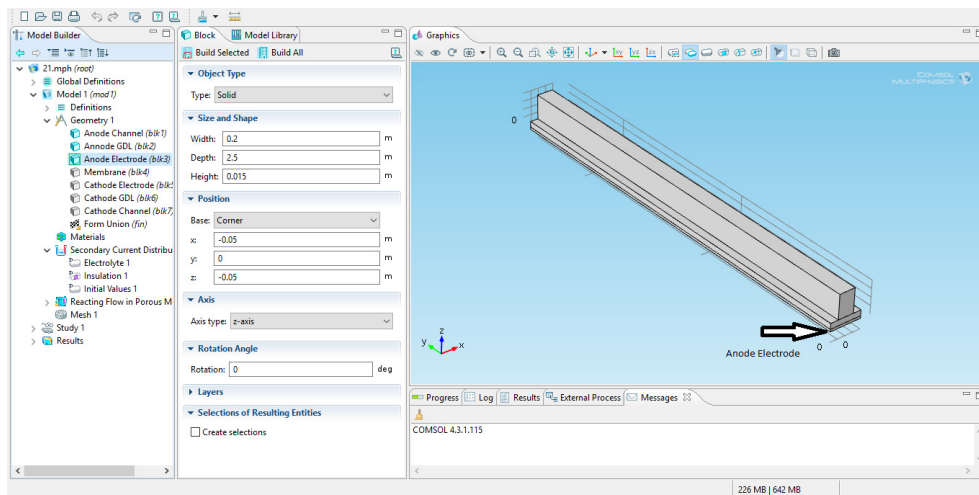


Figure 3. 15 : Section “ Anode Electrode” Schéma du domaine de modélisation.

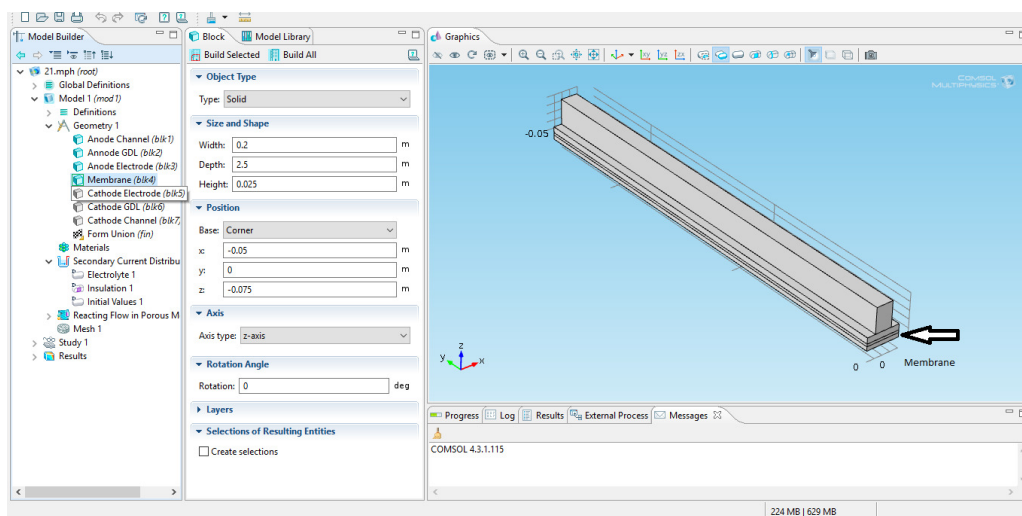


Figure 3. 16 : Section “ Membrane ” Schéma du domaine de modélisation.

# CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

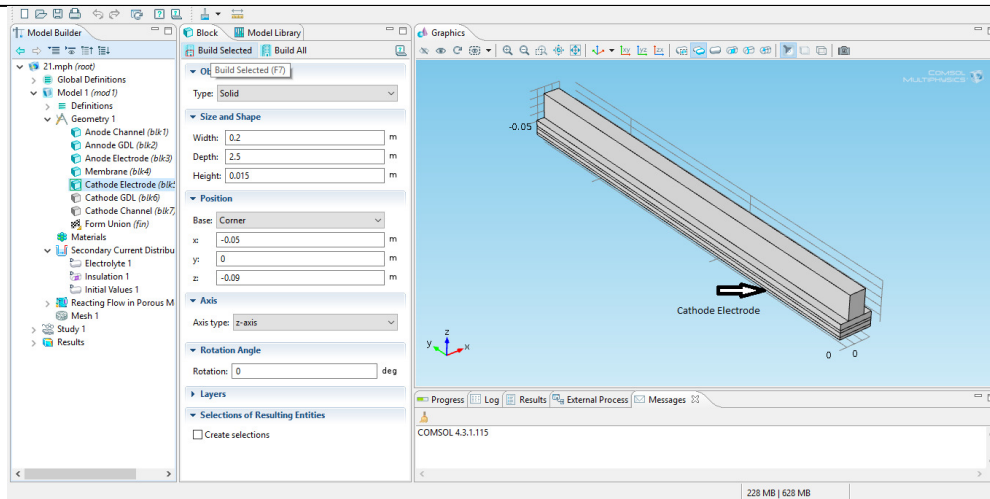


Figure 3. 17 : Section “ Cathode Electrode ” Schéma du domaine de modélisation.

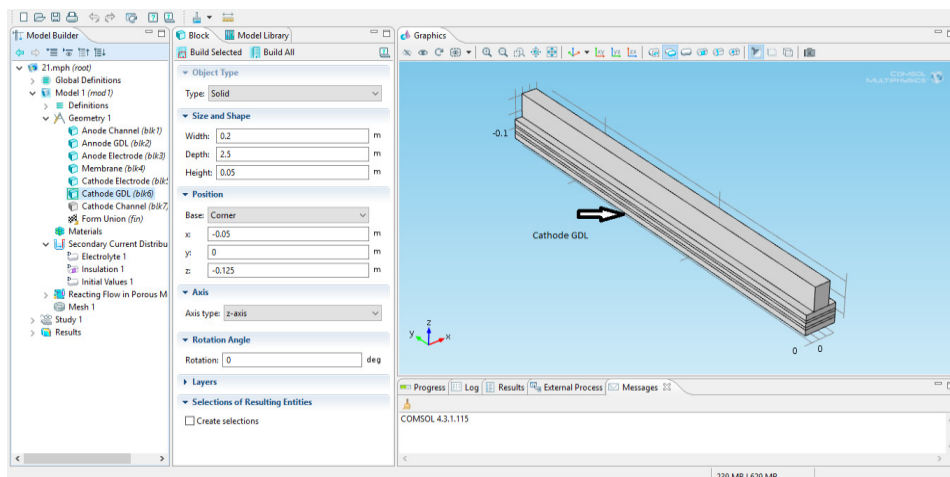


Figure 3. 18 : Section “ Cathode GDL ” Schéma du domaine de modélisation

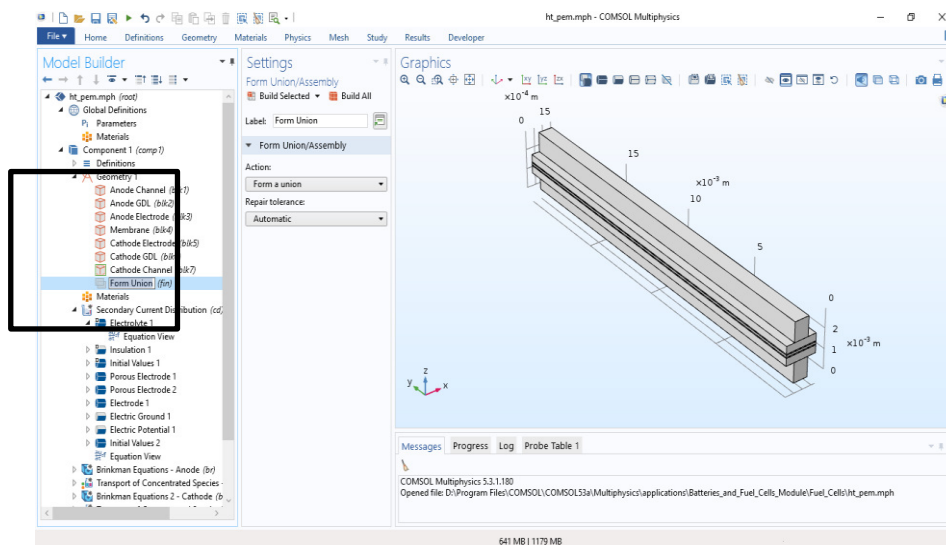


Figure 3. 19 : Schéma du domaine de modélisation.

## CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.

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

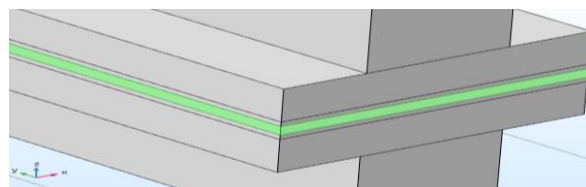
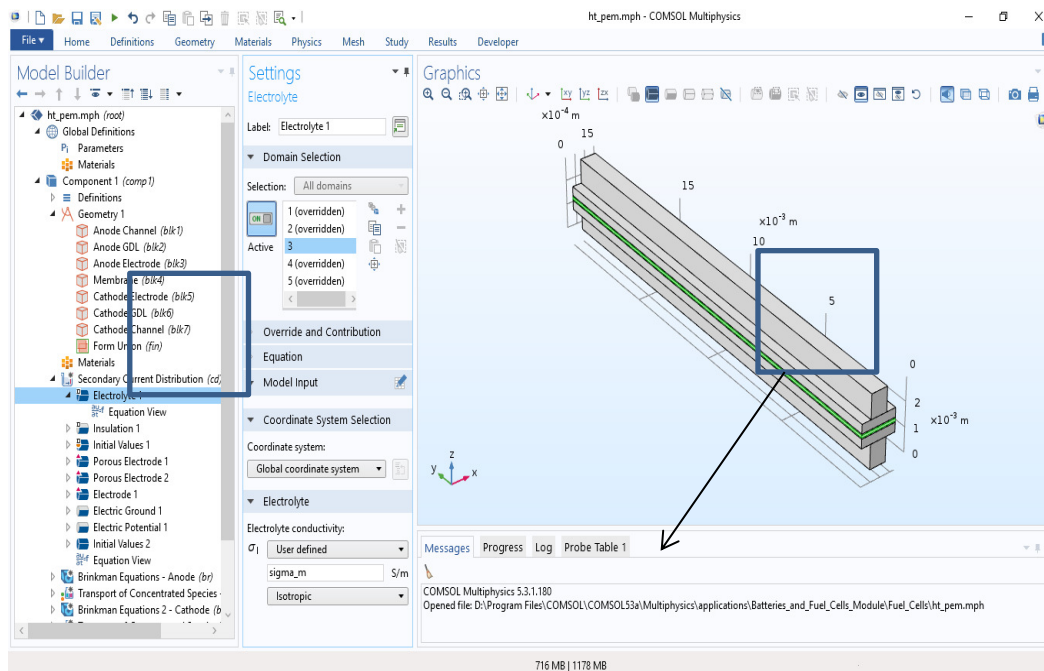


Figure 3. 20 : Section «*Electrolyte*» et ses paramètres dans le Comsol Multiphysics.

### 3.8. Conclusion :

Sur la base de l'effort de plus en plus sur le développement d'un système de D.M.F.C passive efficace et afin d'aider à comprendre le fonctionnement d'une D.M.F.C passive et les paramètres clés qui influent sur les performances de la cellule et qui nous permettent de définir les meilleures conditions de fonctionnement un modèle mathématique unidimensionnelle, semi-empirique est présenté. Nous avons étudié notre modèle mathématique, des simulations, la tension des cellules, Dans ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur le programme Comsol Multiphysics 4.3, son importance et son utilisation, et nous connaissons

### **CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DE MODÈLE PROPOSÉ À L'ÉTUDE.**

---

les étapes nécessaires à son fonctionnement et les outils les plus importants dont nous avons besoin dans ce sujet.

**CHAPITRE 4 :**  
**INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS**  
**DE RÉSULTATS ET COMPARAISON**

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.

### 4. Résultats et discussions :

#### 4.1. Validation du modèle :

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

Basant sur les conditions de base et avec les données expérimentales, on constate un bon accord entre les deux ensembles des résultats dans les plages de densité de courant observées, comme indiqué.

Figure 4.1, pour les deux plans: x-y et y-z. Pour le plan x-y représenté à la figure 4.1a (Région d'activation), une légère non-linéarité peut être observée dans cette région car la pente de la courbe de polarisation semble plus raide.

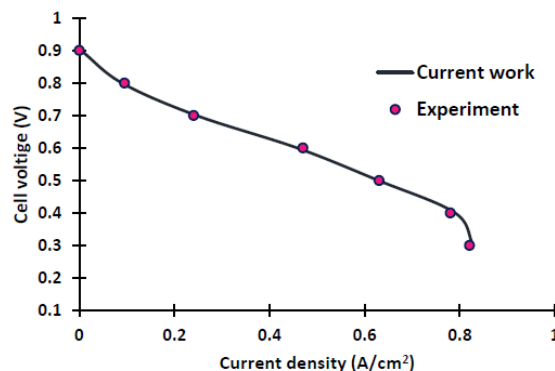
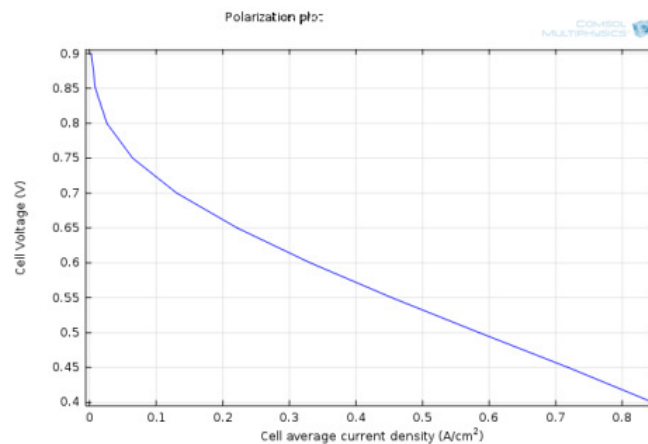


Figure 4. 1. a : Données expérimentales moyennes (Jung et al., 20005) [63].



## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.

---



**Figure 4. 1. b : Résultats de modélisation.**

Pour (a) :

Ox → 0 à 1 current density (A/cm<sup>2</sup>)

Oy → 0. 01à 1 cell voltage (v)

Pour (b) :

Ox → 0 à 0.9 cell average current density (A/cm<sup>2</sup>)

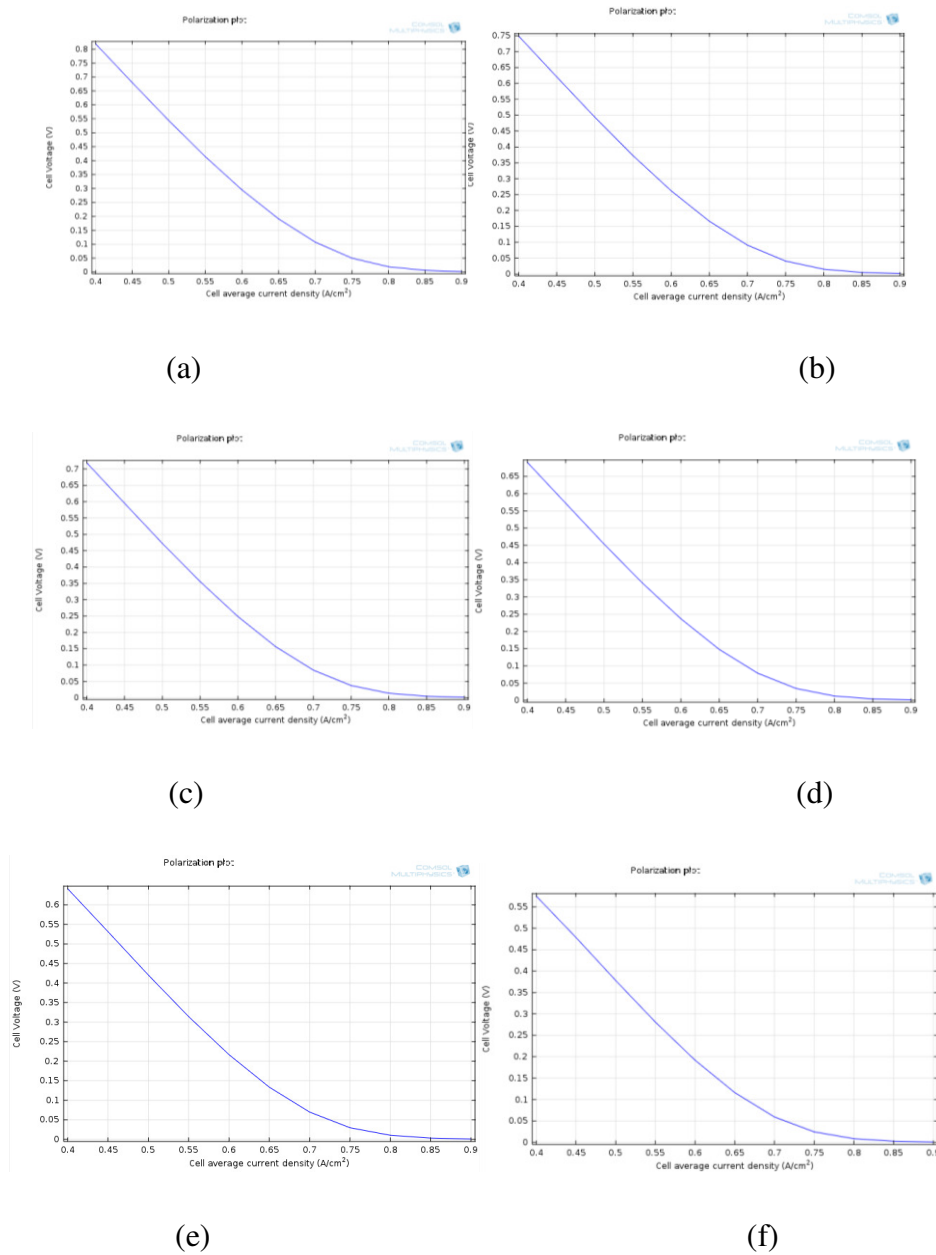
Oy → 0. 4 à 0.9 cell voltage (v)

### 4.2. 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 D.M.F.C est la température, la concentration en Méthanol.

La température influe fortement sur les performances de la pile à combustible. La Figure 4.2 montre l'effet de la température sur une D.M.F.C en utilisant une membrane de Nafion 112 et du Méthanol à 1 M. 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.

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.



**Figure 4.2 : Fonctionnement d'une pile DMFC à différentes températures (a) 90 C<sup>o</sup>, (b)80 C<sup>o</sup>, (c) 70 C<sup>o</sup>, (d)60 C<sup>o</sup>, (e) 50 C<sup>o</sup>, (f)40 C<sup>o</sup>, avec 1 M de Méthanol.**

Pour (a) :

Ox → 0.4 à 0.9 cell average current density (A/cm<sup>2</sup>)

Oy → 0 à 0.8 cell voltage (v)

Pour (b) :

Ox → 0.4 à 0.9 cell average current density (A/cm<sup>2</sup>)

Oy → 0 à 0.75 cell voltage (v)

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.

Pour (c) :

Ox → 0.4 à 0.9 cell average current density (A/cm<sup>2</sup>)

Oy → 0 à 0.7 cell voltage (v)

Pour (d) :

Ox → 0.4 à 0.9 cell average current density (A/cm<sup>2</sup>)

Oy → 0 à 0.7 cell voltage (v)

Pour (e) :

Ox → 0.4 à 0.9 cell average current density (A/cm<sup>2</sup>)

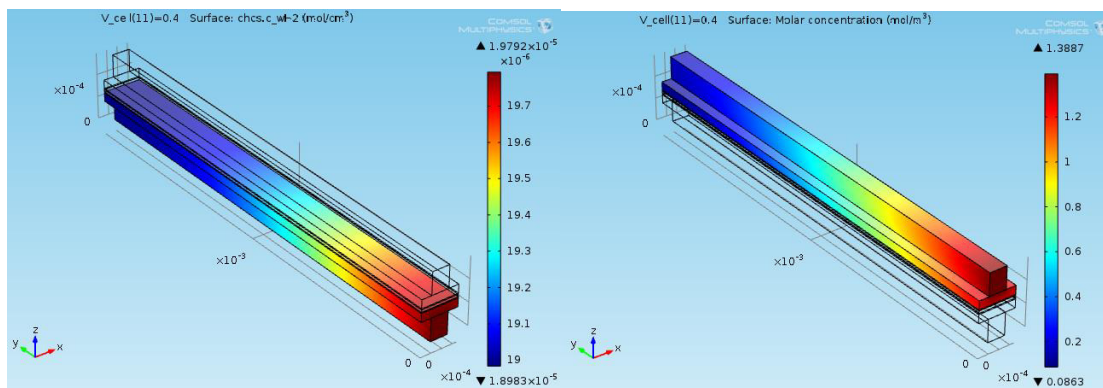
Oy → 0 à 0.7 cell voltage (v)

Pour (f) :

Ox → 0.4 à 0.9 cell average current density (A/cm<sup>2</sup>)

Oy → 0 à 0.55 cell voltage (v)

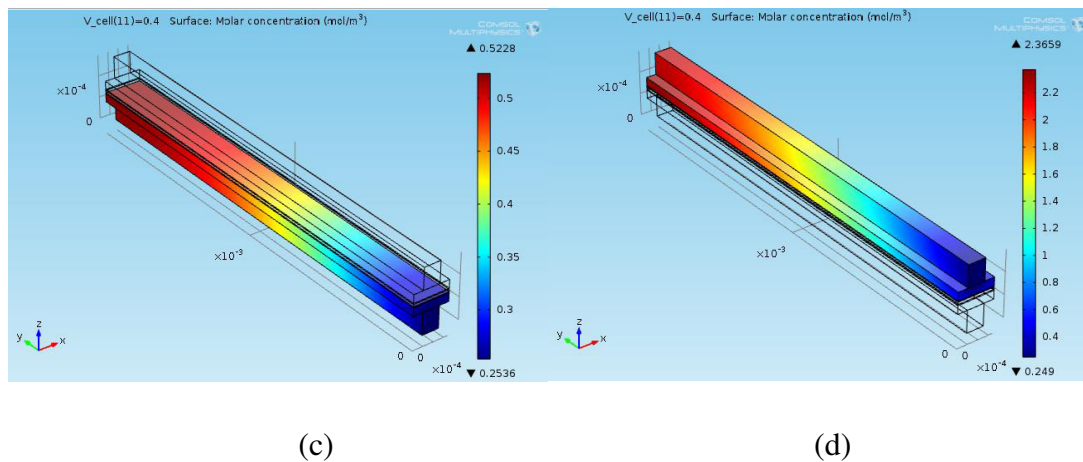
On a constaté que l'utilisation d'une concentration plus élevée de Méthanol améliorerait la densité de puissance et les densités de courant. Comme le montre la figure 4.3, une analyse à 50 °C indique que le Méthanol 3M a donné les meilleurs résultats. Cela se produit car il y a plus de Méthanol à réagir et donc plus de puissance par unité de volume à réagir. Cependant, à des densités de courant plus faibles, il y avait moins de Méthanol nécessaire pour réagir, donc il n'y avait pas autant de croisement.



(a)

(b)

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.



**Figure 4. 3 : (a) Distribution de Méthanol à l'anode; b) Distribution de l'oxygène à la cathode c) Distribution du dioxyde de Carbone à l'anode; d) Distribution d'eau à la cathode à 50 ° C.**

**pour les plans x-y et y-z :**

Pour (a) :

Légendes varie de  $1.8983 \cdot 10^{-5}$  à  $1.9792 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $19.3 \cdot 10^{-6}$

$v_{\text{cell}}(11)=0.4$  surface chcs\_ w-2 (mol/cm<sup>3</sup>)

Pour (b) :

Légendes varie de  $0.0863 \cdot 10^{-5}$  à  $1.3887 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.6 \cdot 10^{-6}$

$v_{\text{cell}}(11)=0.4$  surface Molar concentration (mol/m<sup>3</sup>)

Pour (c) :

Légendes varie de  $0.2536 \cdot 10^{-5}$  à  $0.5228 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.35 \cdot 10^{-6}$

$v_{\text{cell}}(11)=0.4$  surface Molar concentration (mol/m<sup>3</sup>)

Pour (d) :

Légendes varie de  $0.249 \cdot 10^{-5}$  à  $2.3659 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $1 \cdot 10^{-6}$

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.

---

$v_{cell(11)}=0.4$  surface Molar concentration ( $\text{mol/m}^3$ )

### 4.3. Effet de la porosité du GDL:

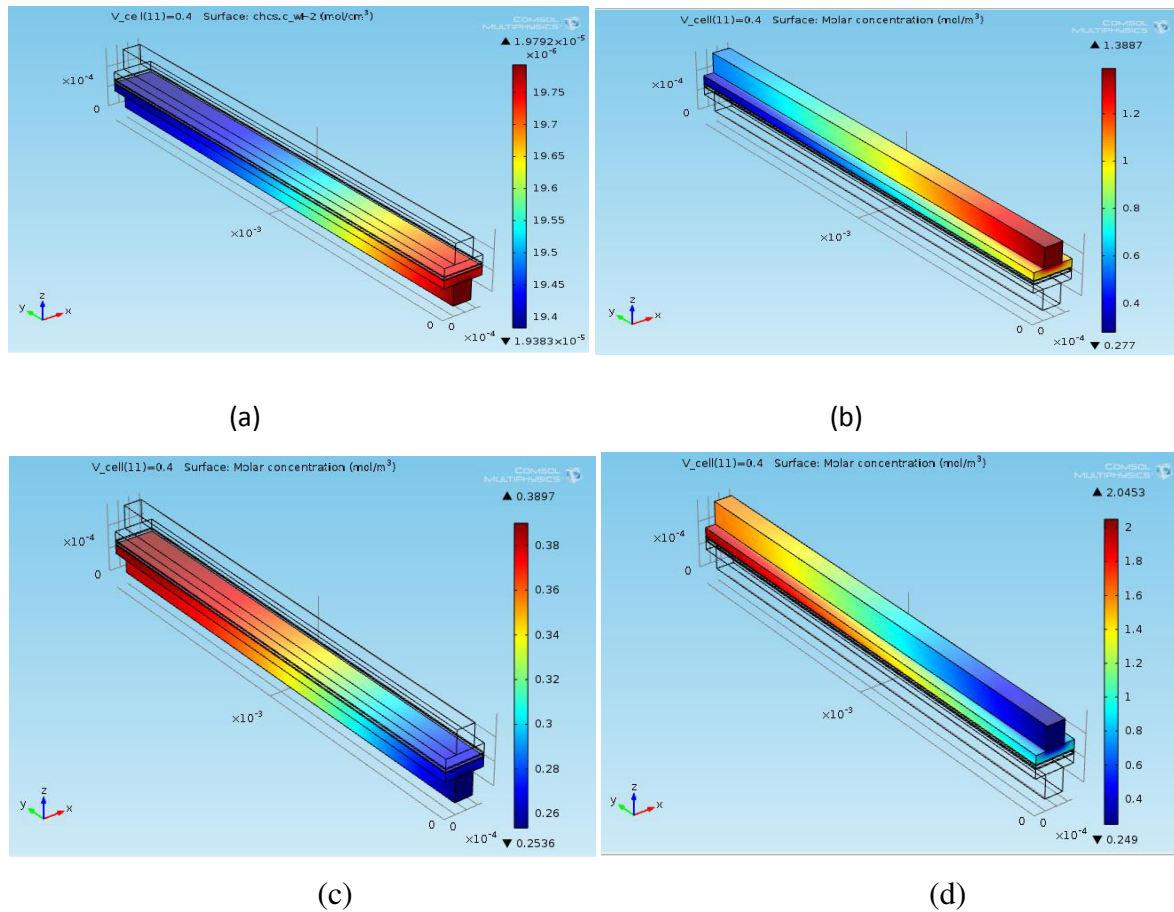
Les propriétés de la couche de diffusion de gaz (CDG) affectent sur les performances optimales de l'électrode et de la couche de catalyseur [30]. Les couches de CDG sont des milieux poreux permettant aux gaz et aux liquides réactifs de se déplacer des canaux de gaz (CG) vers la couche de catalyseur (CC). Les couches de diffusion de gaz sont une partie essentielle de la pile à combustible PEM et la porosité de cette couche à un effet notable sur les performances de la pile à combustible PEM. Dans cette étude, les effets de la porosité sur les coefficients de diffusion gazeuse peuvent être exprimés par l'équation corrective de Bruggeman exprimée en Eq. (2.23).

Les effets de la porosité du couche CDG sur les performances des piles à combustible sont illustrés par les courbes de distribution de méthanol, distribution de l'oxygène, distribution du dioxyde de Carbone, distribution d'eau et des courbes de polarisation sur la figure 4.4 pour trois porosités différentes du CDG de 0,1, 0,3, et 0.5.

Il est montré que la variation de la porosité dans les couches de diffusion de gaz à un 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.

Notons bien que le l'accroissement de méthanol doit être éliminé où limiter pour celle la porosité de la couche membrane doit être dans un intervalle très limité entre 0.1 et 0.15.

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.



**Figure 4. 4 :** Répartition des concentrations (a) de Méthanol à l'anode, b) de l'oxygène à la cathode c) du dioxyde de Carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de GDL  $\varepsilon_{agdl} = 0.1$  et  $\varepsilon_{mem} = 0.1$ .

**pour les plans x-y et y-z :**

Pour (a) :

Légendes varie de  $1.9383 \cdot 10^{-5}$  à  $1.9792 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $19.55 \cdot 10^{-6}$

$v_{cell}(11)=0.4$  surface chcs\_w-2 (mol/cm<sup>3</sup>)

Pour (b) :

Légendes varie de  $0.277 \cdot 10^{-5}$  à  $1.3887 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.8 \cdot 10^{-6}$

$v_{cell}(11)=0.4$  surface Molar concentration (mol/m<sup>3</sup>)

Pour (c) :

Légendes varie de  $0.2536 \cdot 10^{-5}$  à  $0.3897 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.3 \cdot 10^{-6}$

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.

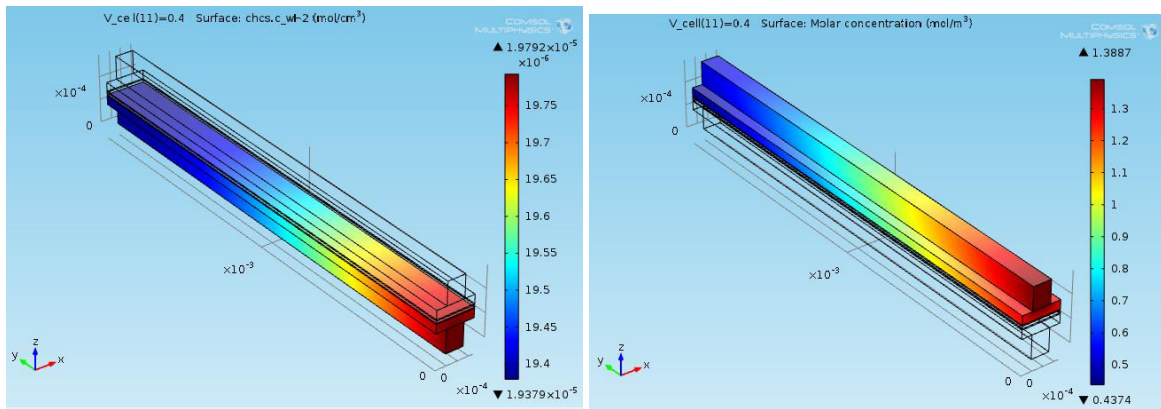
$v_{cell}(11)=0.4$  surface Molar concentration ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

Pour (d) :

Légendes varie de  $0.249 \cdot 10^{-5}$  à  $2.0453 \cdot 10^{-5}$

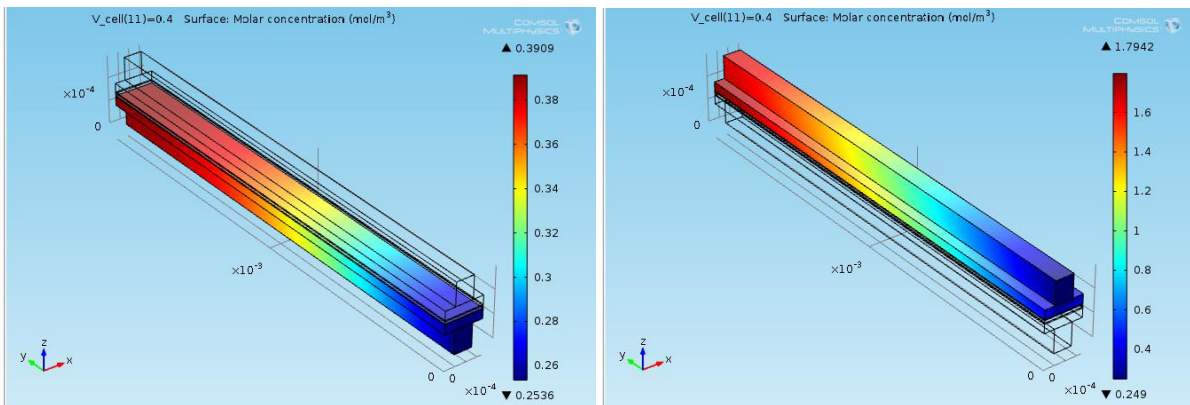
La valeur plus valable :  $1 \cdot 10^{-6}$

$v_{cell}(11)=0.4$  surface Molar concentration ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )



(a)

(b)



(c)

(d)

**Figure 4. 5 : Répartition des concentrations (a) de Méthanol à l'anode, b) de l'oxygène à la Cathode c) du dioxyde de Carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la Cathode avec porosités de GDL  $\varepsilon_{agdl} = 0.3$  et  $\varepsilon_{mem} = 0.1$  .**

pour les plans x-y et y-z :

Pour (a) :

Légendes varie de  $1.9379 \cdot 10^{-5}$  à  $1.9792 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $19.55 \cdot 10^{-6}$

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.

$v_{cell(11)}=0.4$  surface chcs\_w-2 (mol/cm<sup>3</sup>)

Pour (b) :

Légendes varie de  $0.4374 \times 10^{-5}$  à  $1.3887 \times 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.8 \times 10^{-6}$

$v_{cell(11)}=0.4$  surface Molar concentration (mol/m<sup>3</sup>)

Pour (c) :

Légendes varie de  $0.2536 \times 10^{-5}$  à  $1.3909 \times 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.3 \times 10^{-6}$

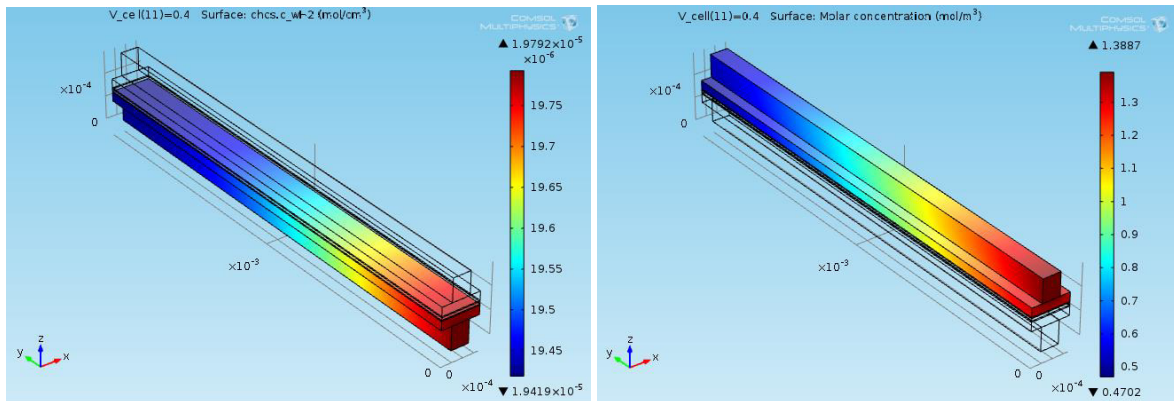
$v_{cell(11)}=0.4$  surface Molar concentration (mol/m<sup>3</sup>)

Pour (d) :

Légendes varie de  $0.249 \times 10^{-5}$  à  $1.7942 \times 10^{-5}$

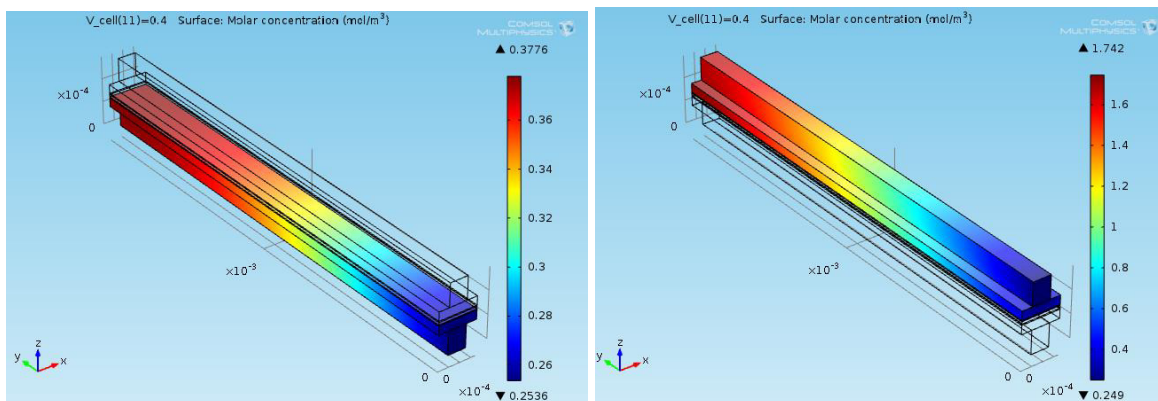
La valeur plus valable :  $0.8 \times 10^{-6}$

$v_{cell(11)}=0.4$  surface Molar concentration (mol/m<sup>3</sup>)



(a)

(b)



(c)

(d)



## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.

---

**Figure 4. 6: Répartition des concentrations (a) de Méthanol à l'anode, b) de l'oxygène à la cathode c) du dioxyde de Carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de GDL  $\varepsilon_{gdl} = 0.5$  et  $\varepsilon_{mem} = 0.1$  .**

Les figure 4.4, figure 4.5, figure 4.6, montres la 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 [73].

**pour les plans x-y et y-z :**

Pour (a) :

Légendes varie de  $1.9419 \cdot 10^{-5}$  à  $1.9792 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $19.55 \cdot 10^{-6}$

v\_cell(11)=0.4 surface chcs\_ w-2 (mol/cm<sup>3</sup>)

Pour (b) :

Légendes varie de  $0.4702 \cdot 10^{-5}$  à  $1.3887 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.8 \cdot 10^{-6}$

v\_cell(11)=0.4 surface Molar concentration (mol/m<sup>3</sup>)

Pour (c) :

Légendes varie de  $0.2536 \cdot 10^{-5}$  à  $0.3776 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.3 \cdot 10^{-6}$

v\_cell(11)=0.4 surface Molar concentration (mol/m<sup>3</sup>)

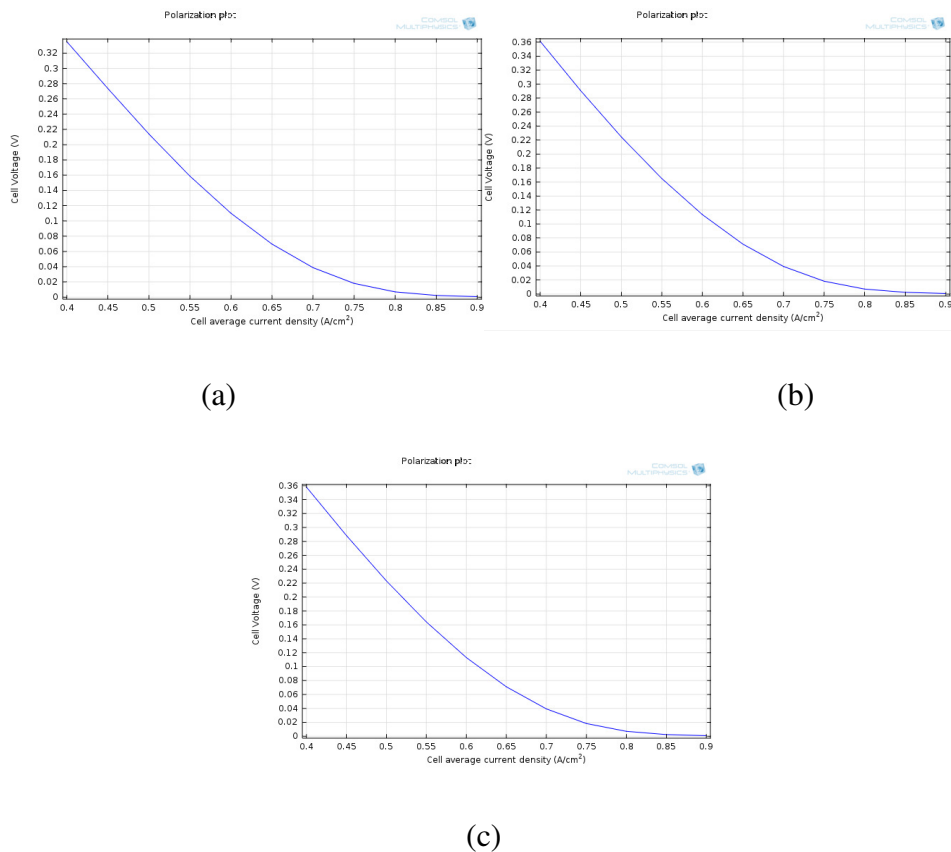
Pour (d) :

Légendes varie de  $0.249 \cdot 10^{-5}$  à  $1.742 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.8 \cdot 10^{-6}$

v\_cell(11)=0.4 surface Molar concentration (mol/m<sup>3</sup>)

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.



**Figure 4. 7: Effets de la porosité du GDC sur les performances de la pile à combustible**

**PEM (a)  $\varepsilon_{agdl} = 0.1$ , (b)  $\varepsilon_{agdl} = 0.3$ , (c)  $\varepsilon_{agdl} = 0.5$ .**

Pour (a) :

Ox  $\rightarrow$  0.4 à 0.9 cell average current density ( $A/cm^2$ )

Oy  $\rightarrow$  0.02 à 0.32 cell voltage (v)

Pour (b) :

Ox  $\rightarrow$  0.4 à 0.9 cell average current density ( $A/cm^2$ )

Oy  $\rightarrow$  0.02 à 0.36 cell voltage (v)

Pour (c) :

Ox  $\rightarrow$  0.4 à 0.9 cell average current density ( $A/cm^2$ )

Oy  $\rightarrow$  0.02 à 0.36 cell voltage (v)

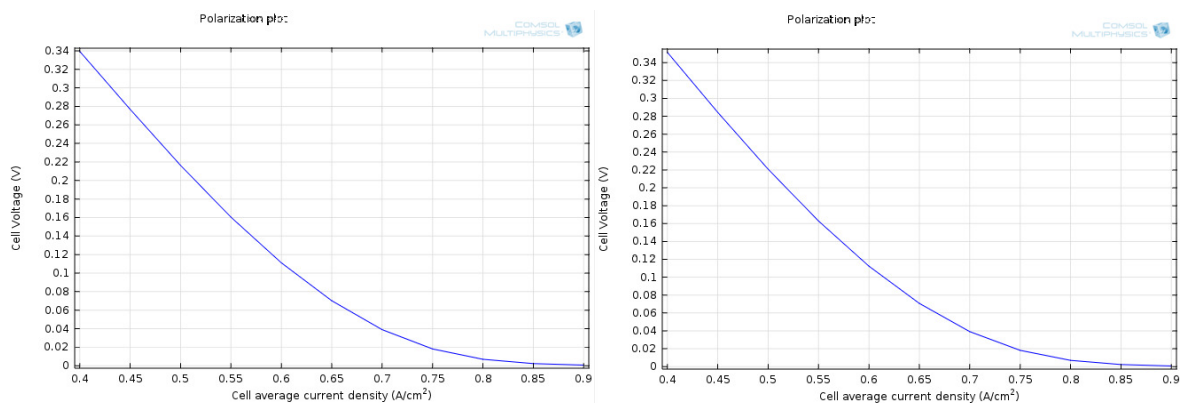
La figure 4.7 montre à nouveau que pour une porosité du GDL plus grande on aura une densité de courant limite supérieure, car une densité de courant inférieure est produite avec une porosité inférieure en raison de la réduction de la consommation d'oxygène. Une plus

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.

grande porosité en volume a des effets positifs sur le transport de masse de l'oxygène côté cathode ainsi que de l'hydrogène côté anode.

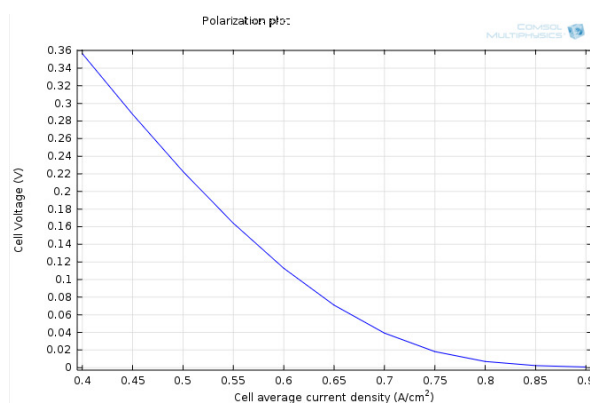
### 4.4. Effet de la porosité effective de la couche de catalyseur :

Les effets de la porosité effective de la couche de catalyseur ont été étudiés numériquement dans ce travail. La porosité de la couche de catalyseur (CC) peut avoir une incidence sur les performances de la pile à combustible, car la résistance au transport de l'oxygène en dépend. Avec des porosités effectives plus élevées de CC, plus d'oxygène peut être transféré avec moins de résistance et atteindre la zone réactive de CC, ce qui permet une réaction électrochimique plus complète, de sorte qu'une densité de courant plus élevée est générée, comme illustré à la figure 4.8. Pour une porosité du GDC de  $\varepsilon_{agdl} = 0.3$  et une porosité de CC de  $\varepsilon_{CC} = 0.02, 0.04, 0.1$ .



(a)

(b)



(c)

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.

**Figure 4. 8 : Influence de la porosité effective de la couche de catalyseur sur les performances de la pile à combustible PEM. (a)  $\varepsilon_{CC} = 0.02$  (b)  $\varepsilon_{CC} = 0.04$  (c)  $\varepsilon_{CC} = 0.1$ .**

Pour (a) :

Ox  $\rightarrow$  0.4 à 0.9 cell average current density (A/cm<sup>2</sup>)

Oy  $\rightarrow$  0. 02à 0.34 cell voltage (v)

Pour (b) :

Ox  $\rightarrow$  0.4 à 0.9 cell average current density (A/cm<sup>2</sup>)

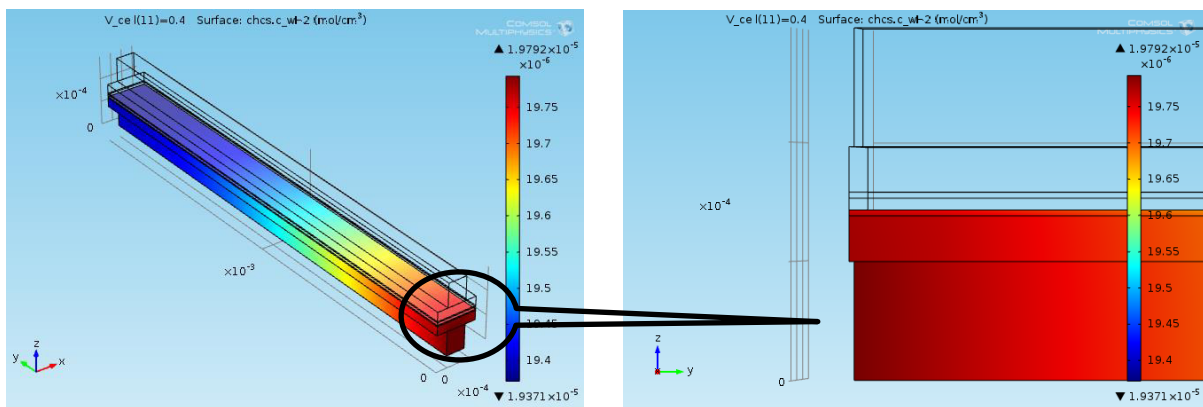
Oy  $\rightarrow$  0. 02à 0.34 cell voltage (v)

Pour (c) :

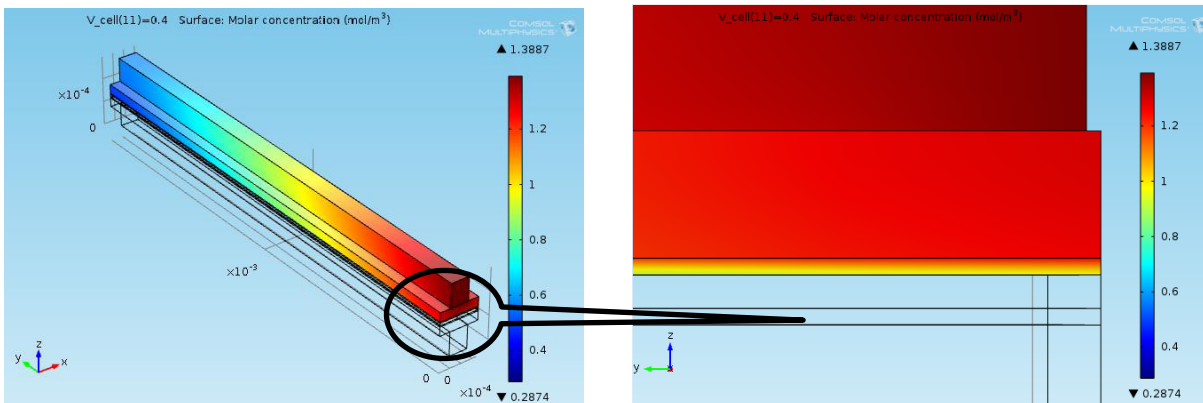
Ox  $\rightarrow$  0.4 à 0.9 cell average current density (A/cm<sup>2</sup>)

Oy  $\rightarrow$  0. 02 à 0.36 cell voltage (v)

Les effets de la porosité effective de CL sur les performances de la pile à combustible sont illustrés à la figure 4.8 à l'aide de courbes de polarisation.

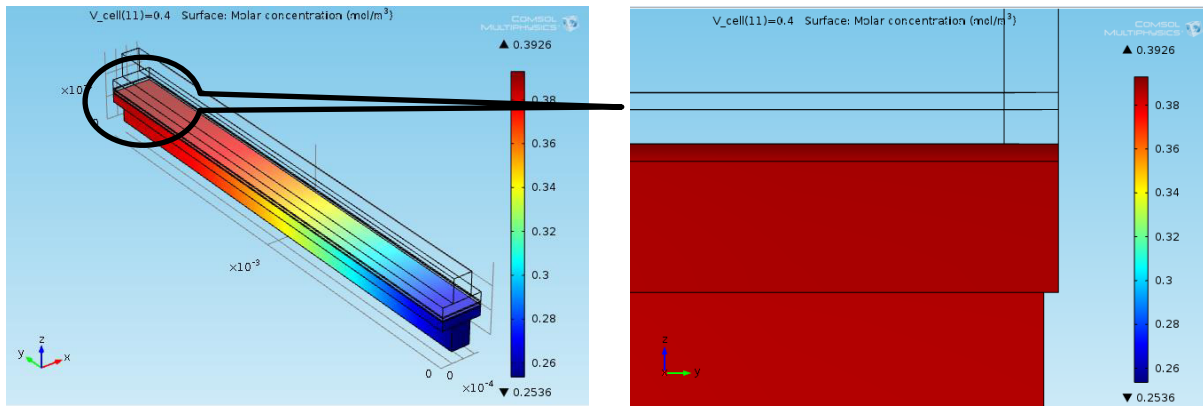


(a)

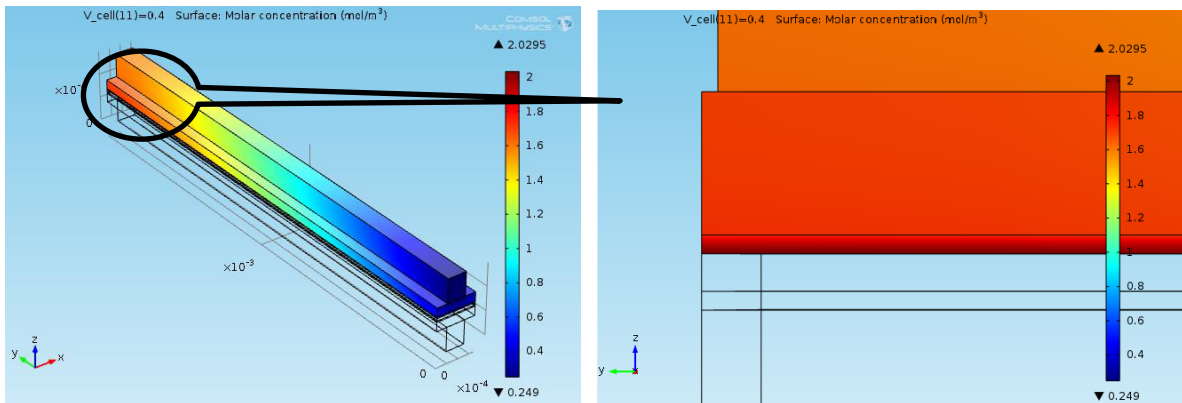


(b)

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.



(c)



(d)

**Figure 4. 9 : Répartition des concentrations (a) de Méthanol à l'anode, b) de l'oxygène à la cathode c) du dioxyde de Carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CC  $\varepsilon_{cc} = 0.02$  .**

**pour les plans x-y et y-z :**

Pour (a) :

Légendes varie de  $1.9371 \cdot 10^{-5}$  à  $1.9792 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $19.5 \cdot 10^{-6}$

$v_{cell}(11)=0.4$  surface chcs\_ w-2 (mol/cm<sup>3</sup>)

Pour (b) :

Légendes varie de  $0.2874 \cdot 10^{-5}$  à  $1.3887 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.5 \cdot 10^{-6}$

$v_{cell}(11)=0.4$  surface Molar concentration (mol/m<sup>3</sup>)

Pour (c) :

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.

Légendes varie de  $0.2536 \times 10^{-5}$  à  $0.3926 \times 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.38 \times 10^{-6}$

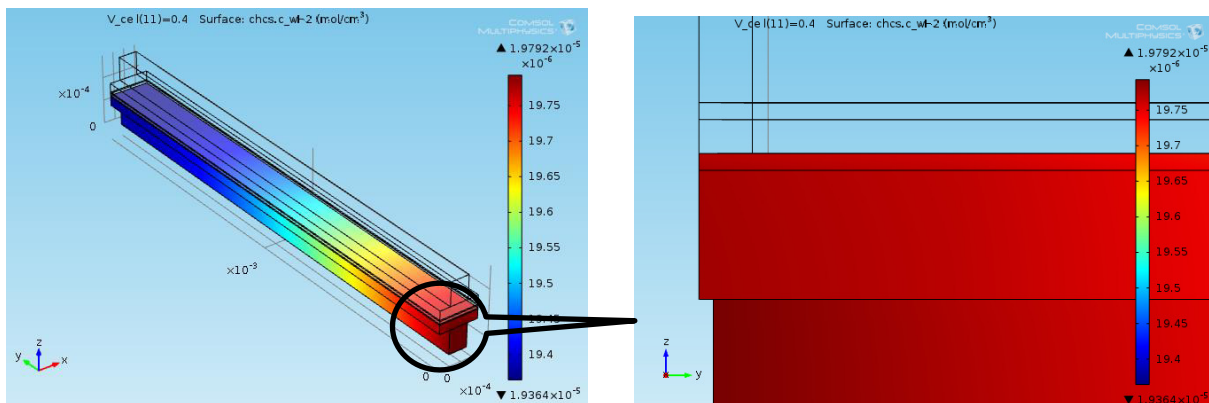
$v_{cell}(11)=0.4$  surface Molar concentration ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

Pour (d) :

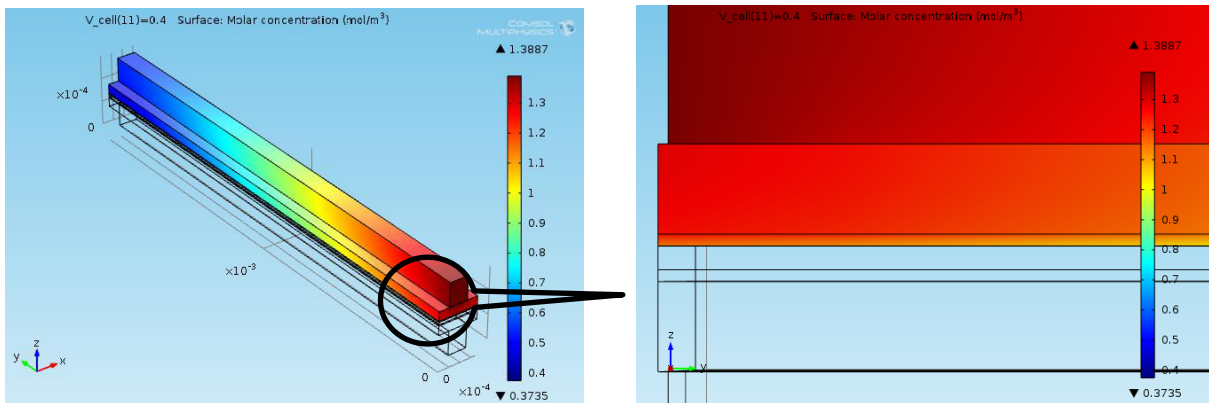
Légendes varie de  $0.249 \times 10^{-5}$  à  $2.0295 \times 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $1.9 \times 10^{-6}$

$v_{cell}(11)=0.4$  surface Molar concentration ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

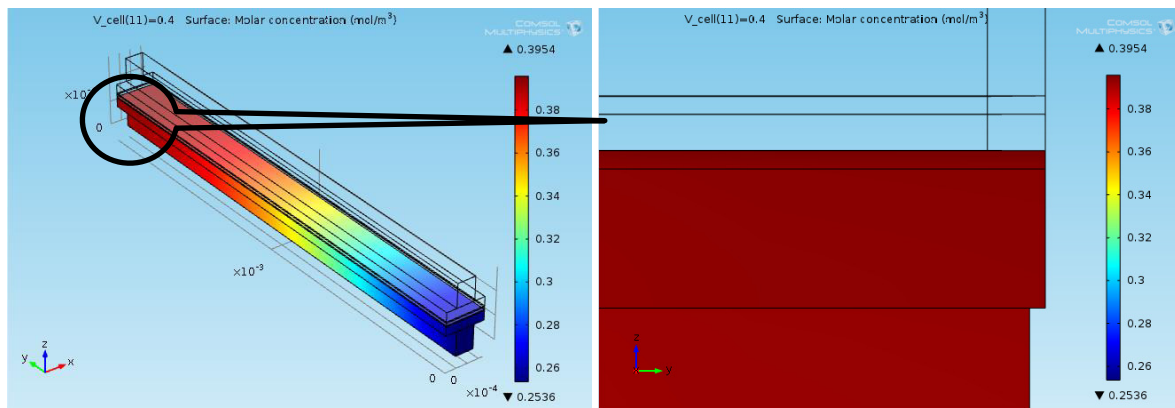


(a)

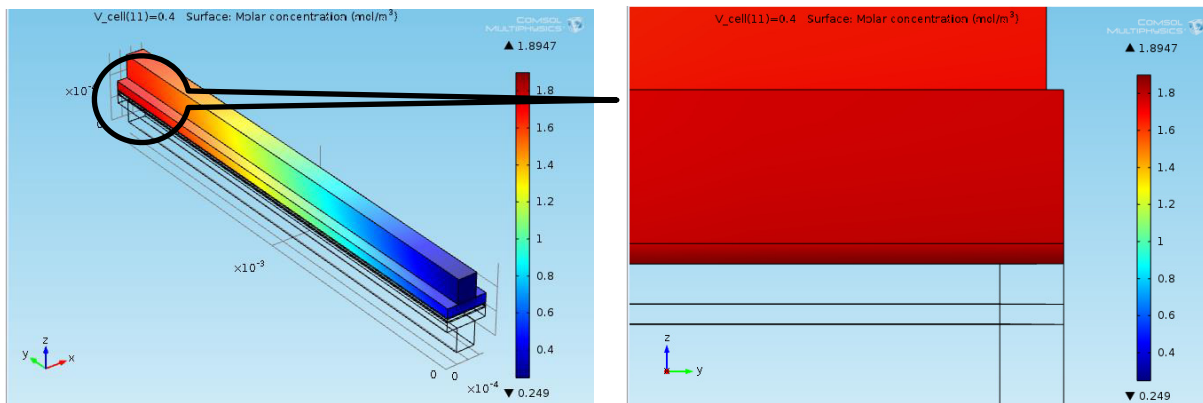


(b)

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.



(c)



(d)

**Figure 4. 10 : Répartition des concentrations (a) de Méthanol à l'anode, b) de l'oxygène à la cathode c) Répartition du dioxyde de Carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CC  $\varepsilon_{cc} = 0.04$  .**

**pour les plans x-y et y-z :**

Pour (a) :

Légendes varie de  $1.9364 \cdot 10^{-5}$  à  $1.9792 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $19.43 \cdot 10^{-6}$

$v_{cell}(11)=0.4$  surface chcs\_ w-2 (mol/cm<sup>3</sup>)

Pour (b) :

Légendes varie de  $0.3735 \cdot 10^{-5}$  à  $1.3887 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.65 \cdot 10^{-6}$

$v_{cell}(11)=0.4$  surface Molar concentration (mol/m<sup>3</sup>)

Pour (c) :

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.

Légendes varie de  $0.2536 \times 10^{-5}$  à  $0.3954 \times 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.29 \times 10^{-6}$

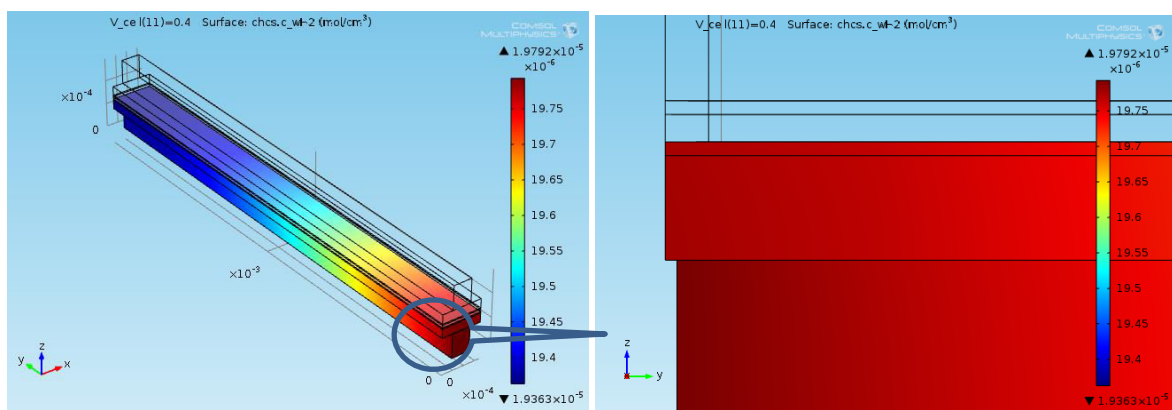
$v_{\text{cell}(11)}=0.4$  surface Molar concentration ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

Pour (d) :

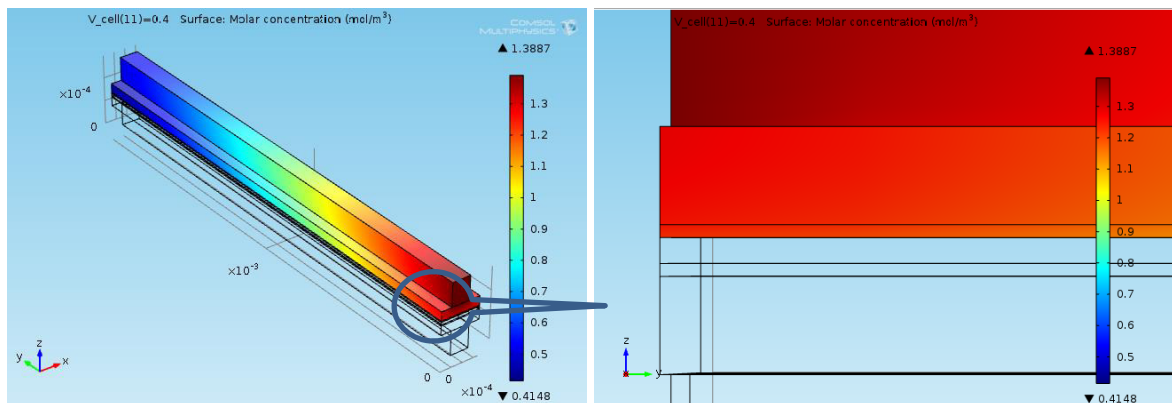
Légendes varie de  $0.249 \times 10^{-5}$  à  $1.8947 \times 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $1.7 \times 10^{-6}$

$v_{\text{cell}(11)}=0.4$  surface Molar concentration ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )



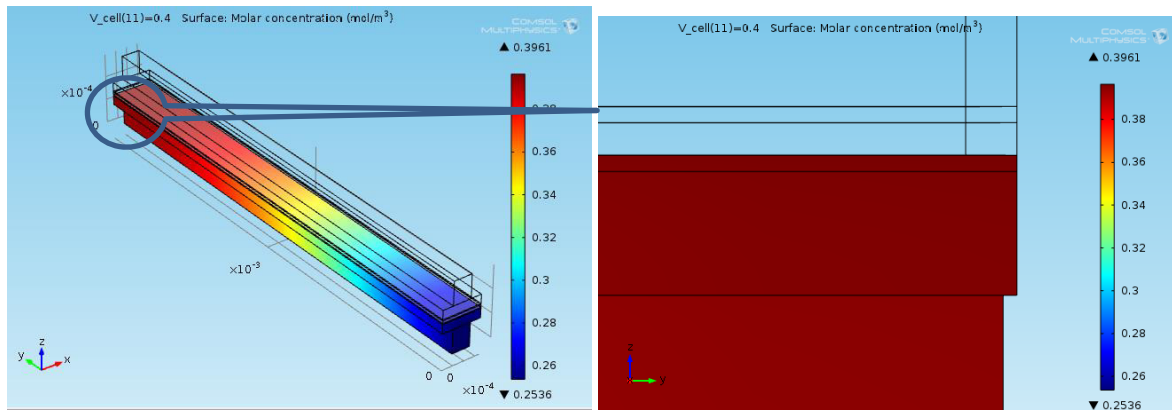
(a)



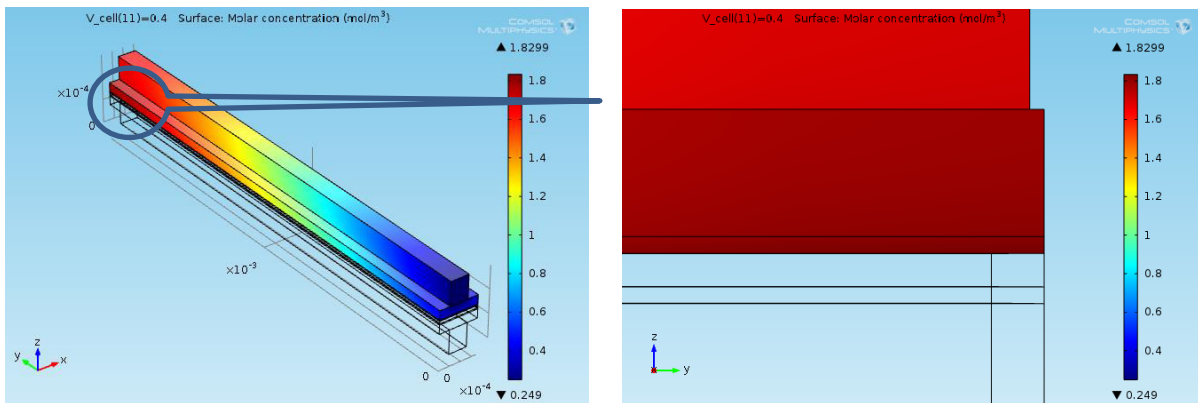
(b)



## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.



(c)



(d)

**Figure 4. 11: Répartition des concentrations (a) de Méthanol à l'anode, b) de l'oxygène à la cathode c) du dioxyde de Carbone à l'anode, d) Distribution d'eau à la cathode avec porosités de CC  $\varepsilon_{cc} = 0.1$ .**

**pour les plans x-y et y-z :**

Pour (a) :

Légendes varie de  $1.9363 \cdot 10^{-5}$  à  $1.9792 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $19.47 \cdot 10^{-6}$

$v_{cell}(11)=0.4$  surface chcs\_ w-2 (mol/cm<sup>3</sup>)

Pour (b) :

Légendes varie de  $0.4148 \cdot 10^{-5}$  à  $1.3887 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.65 \cdot 10^{-6}$

$v_{cell}(11)=0.4$  surface Molar concentration (mol/m<sup>3</sup>)

Pour (c) :

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.

---

Légendes varie de  $0.2536 \cdot 10^{-5}$  à  $0.3961 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.29 \cdot 10^{-6}$

$v_{\text{cell}}(11)=0.4$  surface Molar concentration ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

Pour (d) :

Légendes varie de  $0.249 \cdot 10^{-5}$  à  $1.8299 \cdot 10^{-5}$

La valeur plus valable :  $0.7 \cdot 10^{-6}$

$v_{\text{cell}}(11)=0.4$  surface Molar concentration ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

Les figures 4.9, 4.10, 4.11 illustres la répartition de la fraction molaire en Oxygène à l'intérieur de la couche de catalyseur cathodique. Il peut clairement démontrer que lorsque la porosité effective de la couche de catalyseur augmente, la fraction molaire en Oxygène diminue de 1,2 à 1,1. L'oxygène est rapidement consommé avec une porosité effective  $\varepsilon_{CC} = 0.1$ , d'où une plus grande surface de la couche de catalyseur qui devient active avec une porosité supérieure, alors qu'avec une porosité effective  $\varepsilon_{CC} = 0.02$ , une petite partie de la couche de catalyseur cathodique peut servir activement. Les résultats de cette étude numérique sont en contrat avec l'étude expérimentale de [18].

### 4.5. Effet de la porosité de la membrane (M).

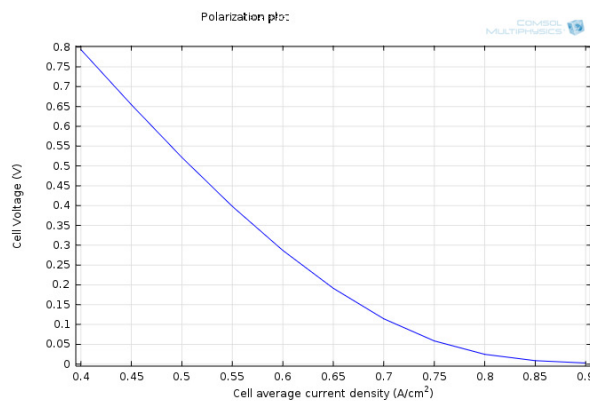
La membrane est un milieu poreux que l'eau liquide et les protons peuvent traverser. La membrane est liée avec deux couches de catalyseur poreuses dans chaque côté, ainsi la membrane sépare les couches de catalyseur d'anode et de cathode. La fonction principale de la membrane est de conduire les ions hydrogène  $\text{H}^+$  (Protons), mais pas les électrons pour éviter le court-circuit dans la pile à combustible, et la membrane doit uniquement laisser passer l'eau liquide de l'autre côté, et non les gaz pour éviter les problèmes de pourrait se passer dans la pile à combustible.

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 de la membrane ont été choisies  $\varepsilon_{mem} = 0.18$  et  $\varepsilon_{mem} = 0.29$  .

La figure 4.12 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 de

## CHAPITRE 4 : INTERPRÉTATIONS ET VALIDATIONS DE RÉSULTATS ET COMPARAISON.

membrane n'a pas d'influence significative sur la courbe de polarisation avec une densité de courant faible. Cependant, une influence légère peut être constatée avec une densité de courant plus élevée.



**Figure 4.12 : Effets de la porosité de la membrane sur les performances d'une pile à combustible D.M.F.C.**

Ox  $\rightarrow$  0,4 à 0,9 cell average current density (A/cm<sup>2</sup>)

Oy  $\rightarrow$  0 à 0,8 cell voltage (v)

### 4.6. Conclusion :

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

## CONCLUSION GENERALE.

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

Les paramètres qu'on peut être modifiés pour améliorer les performances de la D.M.F.C est la température, la concentration en Méthanol.

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

Utilisation d'une concentration plus élevée de Méthanol améliorerait la densité de puissance et les densités de courant. une analyse à 50 C° indique que le Méthanol 3M a donné les meilleurs résultats. Cela se produit car il y a plus de Méthanol à réagir et donc plus de puissance par unité de volume à réagir. Cependant, à des densités de courant plus faibles, il y avait moins de Méthanol nécessaire pour réagir, donc il n'y avait pas autant de croisement.

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

Effets de la porosité du couche CDG sur les performances des piles à combustible sont illustrés par les courbes de distribution de méthanol, distribution de l'oxygène, distribution du dioxyde de Carbone, distribution d'eau et des courbes de polarisation sur pour trois porosités différentes du CDG de 0,1, 0,3, et 0.5.

Variation de la porosité dans les couches de diffusion de gaz à une influence significative avec une densité de courant plus élevée, il est évident que la pile à combustible avec une porosité CDG plus grande élargit la limitation de la diffusion des réactifs vers les zones réactives CCA.

Distribution de la fraction molaire en Oxygène, l'eau à l'intérieur du côté de la cathode avec différentes porosités de GDL. La fraction molaire en Oxygène augmente avec une porosité plus élevée du GDL (0,5) que dans le cas d'une porosité de (0,1), puisqu'une porosité en volume accrue réduit la résistance au transport de masse,

permettant ainsi une réaction électrochimique plus complète. Les résultats de cette étude sont en accord avec les travaux de recherche.

Porosité du GDL plus grande on aura une densité de courant limite supérieure, car une densité de courant inférieure est produite avec une porosité inférieure en raison de la réduction de la consommation d'oxygène. Une plus grande porosité en volume a des effets positifs sur le transport de masse de l'oxygène côté cathode ainsi que de l'hydrogène côté anode.

Porosité effective de la couche de catalyseur ont été étudiés numériquement dans ce travail. La porosité de la couche de catalyseur (CC) peut avoir une incidence sur les performances de la pile à combustible, car la résistance au transport de l'oxygène en dépend. Avec des porosités effectives plus élevées de CC, plus d'oxygène peut être transféré avec moins de résistance et atteindre la zone réactive de CC, ce qui permet une réaction électrochimique plus complète, de sorte qu'une densité de courant plus élevée est générée.

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

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 de membrane n'a pas d'influence significative sur la courbe de polarisation avec une densité de courant faible. Cependant, une influence légère peut être constatée avec une densité de courant plus élevée.

## RÉFÉRENCES.

- [1] Aoust l'Abbé. (1869) Analyse infinitésimale des courbes tracées sur une surface quelconque. Gauthier-Villars, Paris [Google Scholar](#)
- [2] Aoust l'Abbé. (1873) Analyse infinitésimale des courbes planes. Gauthier-Villars, Paris [Google Scholar](#)
- [3] Aoust l'Abbé. (1876) Analyse infinitésimale des courbes de l'espace. Gauthier-Villars, Paris [Google Scholar](#)
- [4] Bernoulli Johann. (1728) Problema: in superficie quacunque curva ducere lineam inter duo puncta brevissimam. Opera Omnia IV: 108–128 [Google Scholar](#)
- [5] Bertrand, Joseph. 1848. Sur la courbe dont les deux courbures sont constantes. Journal de Mathématiques Pures et Appliquées 13. [Google Scholar](#)
- [6] Bertrand, Joseph. 1850. Mémoire sur la théorie des courbes 'à double courbure. Journal de Mathématiques Pures et Appliquées 15. [Google Scholar](#)
- [7] Bertrand Joseph. (1864) Traité de calcul différentiel et de calcul intégral. Gauthier-Villars, Paris [Google Scholar](#)
- [8] Boyer Carl B. (1949) The history of the calculus and its conceptual development. Hafner Publishing Company, New York [Google Scholar](#)
- [9] Boyer Carl B. (1968) A history of mathematics. John Wiley & Sons, New York [MATHGoogle Scholar](#)
- [10] Cauchy, Augustin. 1823. Résumé des leçons données à l'École royale polytechnique sur le calcul infinitésimal, series 2, vol. 4. Paris: Œuvres. [Google Scholar](#)
- [11] Cauchy, Augustin. 1826. Leçons sur l'application du calcul infinitésimal à la géométrie, series 2, vol. 4. Paris: Œuvres. [Google Scholar](#)
- [12] Cauchy, Augustin. 1826. Exercices de mathématiques, series 2, vol. 6. Paris: Œuvres. [Google Scholar](#)
- [13] Charbonneau, Louis. 1994. Catalogue des manuscrits de Joseph Fourier. Cahier d'Histoire et de Philosophie des Sciences 42. [Google Scholar](#)
- [14] Chasles, Michel. 1837. Aperçu Historique sur l'origine et le développement des Méthodes en Géométrie. Bruxelles: M.Haye. [Google Scholar](#)
- [15] Clairaut, Alexis-Claude. 1731. Recherches sur les courbes à double courbure. Paris. [Google Scholar](#)
- [16] Collidge Julian Lowell. (1940) A history of geometrical methods. Oxford University Press, Oxford [Google Scholar](#)
- [17] D'Alembert Jean le Rond. (1780) Sur les Courbes à courbure multiple. Claude-Antoine Jombert, Paris [Google Scholar](#)
- [18] Darboux Gaston. (1887) Leçons sur la théorie des surfaces. Gauthier-Villars, Paris [MATHGoogle Scholar](#)

- [19] de Fontenelle, Bernard. 1724. Sur la quadrature de la moitié d'une courbe, qui est la compagne de la cycloïde. Histoire de l'Académie Royale des Sciences. 65–67 (1726).[Google Scholar](#)
- [20] de Freycinet Charles. (1860) L'analyse infinitésimale. Mallet-Bachelier, Paris [Google Scholar](#)
- [21] de Roberval Gilles Personne. (1693) Traité des indivisibles. Imprimerie Royale, Paris [Google Scholar](#)
- [22] de Saint-Venant Adhémar. (1845a) Mémoire sur les lignes courbes non planes. Journal de l'École Polytechnique 17: 1–76 [Google Scholar](#)
- [23] de Saint-Venant Adhémar. (1845b) Tableau de formules de la théorie des courbes dans l'espace. Bachelier, Paris [Google Scholar](#)
- [24] de Saint-Venant, Adhémar. 1855. De la torsion des prismes, avec des considérations sur leur flexion et des formules pratiques pour le calcul de leur résistance à divers efforts s'exerçant simultanément. Paris: Imprimerie Impériale.[Google Scholar](#)
- [25] de Tinseau Charles. (1780) Solution de quelques problèmes relatifs à la théorie des surfaces courbes & des courbes à double courbure. Mémoires de divers savants 9: 593–624 [Google Scholar](#)
- [26] Delcourt Jean. 2007. Analyse et Géométrie, les courbes gauches de Clairault à Serret-Frenet. Thèse de 3<sup>e</sup> cycle. Université Paris 6.[Google Scholar](#)
- [27] Descartes René. (1637) La géométrie. Jan Maire, Leyde [Google Scholar](#)
- [28] Domingues João Caramalho. (2008) Lacroix and the calculus. Birkhäuser, Berlin [MATHGoogle Scholar](#)
- [29] Duhamel Jean-Marie. (1856) Calcul infinitésimal. Mallet-Bachelier, Paris [Google Scholar](#)
- [30] Dupin Charles. (1819) Essai historique sur les services et les travaux scientifiques de Gaspard Monge. Bachelier, Paris [Google Scholar](#)
- [31] Euler Leonhard. (1770) Institutionum calculi integralis, volum tertium. Académie de Saint-Petersbourg, St. Petersburg [Google Scholar](#)
- [32] Euler, Leonhard. 1775. De motu turbinatorio chordarum musicarum. Novi Commentarii academiae scientiarum Petropolitanae 19.[Google Scholar](#)
- [33] Euler, Leonhard. 1786. Methodus facilis omnia symptomata linearum curvarum non in eodem plano sitarum investigandi. Novi Commentarii academiae scientiarum Petropolitanae I.[Google Scholar](#)
- [34] Fourier, Joseph. 1801. Notes sur les développées des lignes courbes. ms.na.fr 22519.[Google Scholar](#)
- [35] Fourier, Joseph. 1801. Notes sur les propriétés des lignes courbes. ms.na.fr 22519:28–32 [Google Scholar](#)

- [36] Fourier, Joseph. 1801. Sur les propriétés des lignes courbes. ms.na.fr 22519. [Google Scholar](#)
- [37] Frenet Jean-Frédéric. (1852) Sur les courbes à double courbure. Journal de mathématiques pures et appliquées 17: 437–447 [Google Scholar](#)
- [38] Frenet Jean-Frédéric. (1853) Théorèmes sur les courbes gauches. Nouvelles annales de mathématiques 12: 365–372 [Google Scholar](#)
- [39] Frenet Jean-Frédéric. (1864) Lettre aux rédacteurs. Nouvelles annales de mathématiques 3: 284–286 [Google Scholar](#)
- [40] Gilain, Christian. 1989. Cauchy et le cours d'analyse de l'école polytechnique. Bulletin de la société des amis de la bibliothèque de l'École polytechnique, 5. [Google Scholar](#)
- [41] Guillaume-François-Antoine de L'Hospital. 1696. Analyse des infiniments petits pour l'intelligence des lignes courbes. Paris: Imprimerie Royale. [Google Scholar](#)
- [42] Lancret, Michel-Ange. 1806. Mémoire sur les développées des courbes planes, des courbes à double courbure et des surfaces développables. Mémoires présentés par divers savants à l'Académie des sciences de l'Institut de France, 2. [Google Scholar](#)
- [43] Plücker Julius. (1831) Note sur une théorie générale et nouvelle des surfaces courbes. Journal für die reine und angewandte Mathematik 9: 124–134 [Google Scholar](#)
- [44] Puiseux Victor. (1842) Problème de géométrie. Journal de Mathématiques pures et appliquées 7: 65–69 [Google Scholar](#)
- [45] Reich Karin. (1973) Die Geschichte der Differentialgeometrie von Gauss bis Riemann (1828–1868). Archive for History of Exact Sciences 11: 273–382 [CrossRef](#) [MATH](#) [MathSciNet](#) [Google Scholar](#)
- [46] (1848) Sur l'intégration de l'équation  $dx^2 + dy^2 + dz^2 = ds^2$ . Journal de Mathématiques pures et appliquées 13: 353–360 [Google Scholar](#)
- [47] (1851a) Sur quelques formules relatives à la théorie des courbes à double courbure. Journal de Mathématiques pures et appliquées 16: 193–207 [Google Scholar](#)
- [48] (1851) Sur un théorème relatif aux courbes à double courbure. Journal de Mathématiques pures et appliquées 16: 499–500 [Google Scholar](#)
- [49] Serret Paul. (1859) Théorie géométrique des lignes à double courbure, théorie mécanique des lignes à double courbure. Mallet-Bachelier, Paris [Google Scholar](#)
- [50] Struik, Dirk J. 1933. Outline of a history of differential geometry. ISIS, XIX. [Google Scholar](#)
- [51] Struik Dirk J. (1950) Lectures on Classical Differential Geometry. Dover, New York [MATH](#) [Google Scholar](#)
- [52] Taton René. (1951) L'Œuvre Scientifique de Gaspard Monge. P.U.F., Paris [Google Scholar](#)
- [53] Truesdell Clifford. (1960) The rational mechanics of flexible or elastic bodies, 1638–1788. Orell Füssli, Zurich [MATH](#) [Google Scholar](#)



[54] Vallée Louis-Léger. (1819) *Traité de géométrie descriptive*. Vve Courcier, Paris [Google Scholar](#)

[55] S.Hietala, K. Koel, E. Skou, M. Elomaa and F. Sundholm, Thermal stability of styrene grafted and sulfonated proton conducting membranes based on poly(vinylidene fluoride), *J. Mater. Chem.* 8(1998) 1127.

[56] Q. Ye, T.S. Zhao, A natural-circulation fuel delivery system for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 147 (2005) 196-202.

[57] Y.H. Pan, Advanced air-breathing direct methanol fuel cells for portable applications, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 282–289.

[58] V. B.Oliveira, D. S. Falcao, C. M. Rangel and A. M. F.R. Pinto, “A comparative study of approaches to direct methanol fuel cells modeling,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 415-424, 2007.

[59] Y. Chiu, T. L. Yu and Y. Chung, “A semi-empirical model for efficiency evaluation of a direct methanol fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 2011.

[60] J. G. Liu, T. S. Zhao, Z. X. Liang, R. Chen, Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive direct methanol fuel cells, *Journal of PowerSources* 153 (2006) 61–67.

[61] B.K. Kho, B. Bae, M.A. Scibioh, J. Lee, H.Y. Ha, On the consequences of methanol Crossover in passive air-breathing direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 142 (2005) 50-55.

[62] T.S. Zhao, R. Chen, W.W. Yang, C. Xu, Small direct methanol fuel cells with passive supply of reactants, *Journal of Power Sources* 191 (2009) 185–202.

[63] B.L. García, V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, R.E. White, Mathematical Model of a Direct Methanol Fuel Cell, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Vol.1 November 2004 43-48.

[64] S. H. Seo and C. S. Lee, “A study on the overall efficiency of direct methanol fuel cell by methanol crossover current,” *Applied Energy*, vol. 87, pp. 2597-2604, 2010.

[65] Thorsten Schultz, *Experimental and Model-based Analysis of the Steady-state and Dynamic Operating Behaviour of the Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*, PhD

[66] R.C.Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, 1977.

[67] V.B.Oliveira, D.S.Falcão, C.M. Rangel and A.M.F.R. Pinto, Modelling and experimental studies on a Direct Methanol Fuel Cell working under low methanol crossover and high methanol concentrations, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 6443-6451

[68] K.Broka and P.Ekdunge, Oxygen and hydrogen permeation properties and water Uptake of Nafion 117 membrane and recast film for PEM fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 281-289.

[69] K. Lee, J.H. Nam, J.H. Lee, Y. Lee, S.M. Cho, C.H. Jung, H.G. Choi, Y.Y. Chang, Y.U. Kwon and J.D. Nam, Methanol and proton transport control by using layered double

hydroxide nanoplatelets for direct methanol fuel cell, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 113–118

[70] M. A. Delavar, M. Farhadi and K. Sedighi, “Numerical simulation of direct methanol fuel cells using lattice Boltzmann method,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 9306-9317, 2010.

[71] P. Argyropoulos, K. Scott and W.M. Taama, Gas evolution and power performance in direct methanol fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry* 29(1999) 661-669.

[72] P. Argyropoulos, K. Scott and W.M. Taama, Carbon dioxide evolution patterns in direct methanol fuel cells, *Electrochimica Acta* 29 (1999) 661-669.

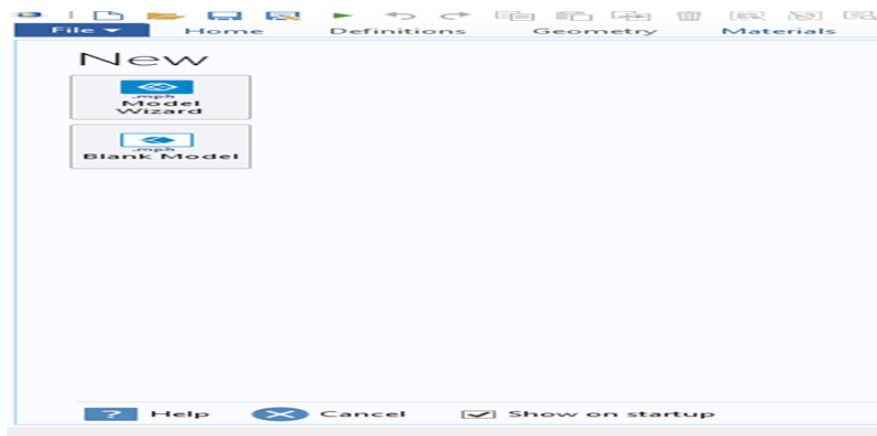
[73] J. Ko, P. Chippar and H. Ju, “A one-dimensional, two-phase model for direct methanol fuel cells - Part I: Model development and parametric study,” *Energy*, pp. 2149-2159, 2010.

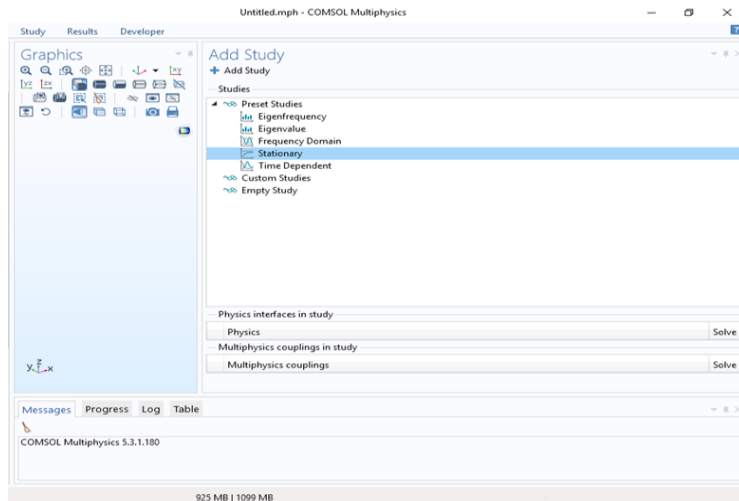
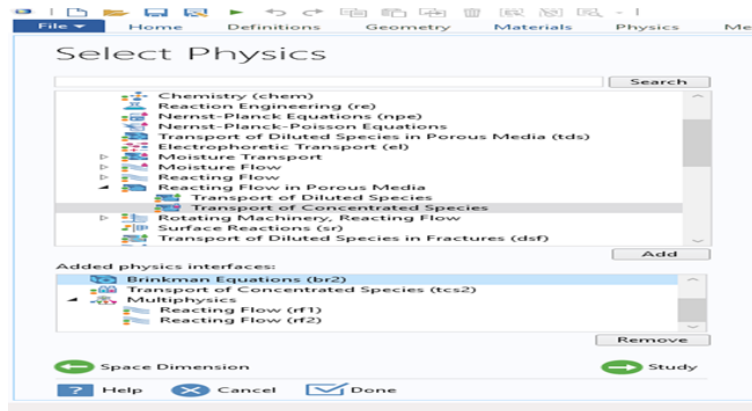
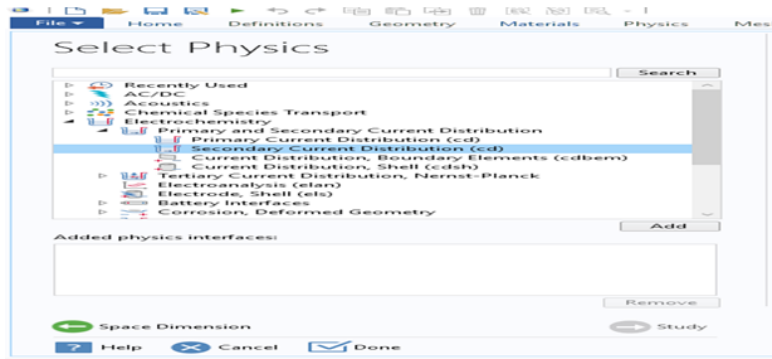
# ANNEXES

## SIMULATION AVEC COMSOL

### MODEL WIZARD

- 1- Dans la fenêtre Model Wizard, clic sur 3D.
- 2- En Select Physics, sélectionné électrochimie > Secondary Current Distribution.
- 3- Click sur Add.
- 4- En Select Physics, sélectionné électrochimie > Transport of Concentrated Species.
- 5- Clic sur Add.
- 4- Clic sur Study.
- 5- Dans Select Study, Clic sur Studies> stationnaire.
- 6- Clic Done.





Model Builder:

2- En Model Builder, sélectionné global définition > parameter .

3- Entre les parameter.

Parameters des entrees:

L 0.023[m] Cell length

H\_ch 0.8e-3[m] Channel height

W\_ch 0.8e-3[m] Channel width

W\_rib 0.8e-3[m] Rib width

H\_gdl 380e-6[m] GDL width

H\_electrode 50e-6[m] Porous electrode thickness

H\_membrane 100e-6[m] Membrane thickness

eps\_gdl 0.4 GDL porosity

kappa\_gdl 1.18e-11[m<sup>2</sup>] GDL permeability

sigma\_gdl 222[S/m] GDL electric conductivity

wMeOHa\_in 0.1 Inlet MeOH mass fraction anode

wH2Oa\_in 0.8 Inlet H2O mass fraction (cathode)

wO2\_in 0.228 Inlet oxygen mass fraction cathode

wH2Oc\_in 0.023 Inlet H2O massfraction cathode

U\_in\_anode 0.228[m/s] Inlet flow velocity 10 ml min<sup>-1</sup> anode

U\_in\_cathode 1[m/s] Inlet flow velocity 25 ml min<sup>-1</sup> cathode

mu\_anode 1.19e-5[Pa\*s] viscosity medium anode

mu\_cathode 2.46e-5[Pa\*s] viscosity medium cathode

MH2 0.002[kg/mol] Hydrogen molar mass

MN2 0.028[kg/mol] Nitrogen molar mass

MH2O 0.018[kg/mol] Water molar mass

MO2 0.032[kg/mol] Oxygen molar mass

MMeOH 0.032[kg/mol] Methanol molar mass

MCO2 0.044[kg/mol] CO2 molar mass

D\_MeOH\_H2O 9.15e-5\*(T/307.1[K])<sup>1.75</sup>[m<sup>2</sup>/s] MeOH-H2O Binary diffusion coefficient

D\_N2\_H2O 2.56e-5\*(T/307.15[K])<sup>1.75</sup>[m<sup>2</sup>/s] N2-H2O Binary diffusion coefficient

D\_O2\_N2 2.2e-5\*(T/293.2[K])<sup>1.75</sup>[m<sup>2</sup>/s] O2-N2 binary diffusion coefficient

T = 80+273.15[K] température de la Cell

p\_ref = 101e3[Pa] pression Reference

$V_{cell} = 0.8$  Cell voltage

$c_{O_2\_ref} = 40.88$  [mol/m<sup>3</sup>] concentration reference de oxygen

$c_{MeOH\_ref} = 100$  [mol/m<sup>3</sup>] concentration reference de Methanol

$i_{0\_MORa} = 94.5$  [A/m<sup>2</sup>] densité de courant d'oxydation de méthanol dans la couche de catalyseur anodique Ren et al

$i_{0\_MORc} = 0$  [A/m<sup>2</sup>] densité de courant d'oxydation de méthanol dans la couche de catalyseur cathodique Ren et al

$\alpha_a = 0.239$

$E_{0\_ref} = 0.8$  [V]

$\epsilon_m = 0.413$  porosité de la membrane

$\epsilon_{GDLc} = 0.4$  porosité de la couche de diffusion cathodique

$\epsilon_{GDLa} = 0.4$  porosité de la couche de diffusion anodique

$\kappa_{GDLc} = 1.18e-11$  [m<sup>2</sup>] perméabilité de la couche de diffusion cathodique N112 [A.Z. Weber, JES 152 (2005) A681]

$\kappa_{CLc} = \kappa_{GDLc}/5$  perméabilité de la couche de catalyseur cathodique N112 [A.Z. Weber, JES 152 (2005) A681]

$\kappa_{GDLa} = 1.18e-11$  [m<sup>2</sup>] perméabilité de la couche de diffusion anodique N112 [A.Z. Weber, JES 152 (2005) A681]

$\kappa_{CLa} = \kappa_{GDLa}/5$  ] perméabilité de la couche de catalyseur anodique N112 [A.Z. Weber, JES 152 (2005) A681]

$\sigma_{GDLc} = 222$  [S/m] conductivité de la couche de catalyseur cathodique [Ren et al. J. Electrochem. Soc. 147 (2)2 (2000)]

$\sigma_{GDLa} = 222$  [S/m] conductivité de la couche de catalyseur anodique [Ren et al. J. Electrochem. Soc. 147 (2)2 (2000)]

$\sigma_m = 12.3$  [S/m] conductivité de la Membrane [Ren et al. J. Electrochem. Soc. 147 (2)2 (2000)]

$L_1 = 0.023$  [m] Cell length

$H_{ch} = 0.8e-3$  [m] longueur Channel

$W_{ch} = 0.8e-3$  [m] largeur transversal de Channel

$W_{Tch} = 1.5e-3$  [m] largeur transversal de Channel

$W_{rib} = 0.8e-3$  [m] largeur de Rib

$H_{GDLa} = 380e-6$  [m] épaisseur de la couche de diffusion anodique

$H_{ACL} = 50e-6$  [m] épaisseur de la couche de catalyseur anodique

$H_M = 183e-6$  [m] épaisseur de la Membrane Nafion117, 7 mil

$H_{CCL} = 50 \times 10^{-6}$  [m] épaisseur de la couche de catalyseur cathodique

$H_{GDLc} = 380 \times 10^{-6}$  [m] épaisseur de la couche de diffusion cathodique

$MEA_{longeur} = 0.027$  [m] longueur de la membrane MEA

$MEA_{largeur} = 0.027$  [m] largeur de la membrane MEA

$\kappa_m = 1.8 \times 10^{-1}$  [cm<sup>2</sup>] perméabilité de la membrane N112 [A.Z. Weber, JES 152 (2005) A681]

$D_{f_{CO_2}} = 1.97 \times 10^{-9}$  [m<sup>2</sup>/s] coefficient de diffusion de CO<sub>2</sub> [MJW Frank]

$D_{f_{MeOH\_GDLa}} = 3 \times 10^{-4}$  [cm<sup>2</sup>\*s<sup>-1</sup>] Coefficient de Diffusion de MeOH en couche de diffusion des gaz GDL

$D_{f_{MeOH\_RL}} = 2.8 \times 10^{-5}$  [cm<sup>2</sup>\*s<sup>-1</sup>] Coefficient de Diffusion de MeOH en couche catalyseur CL (K. Scott; JPS65 (1997) 165]

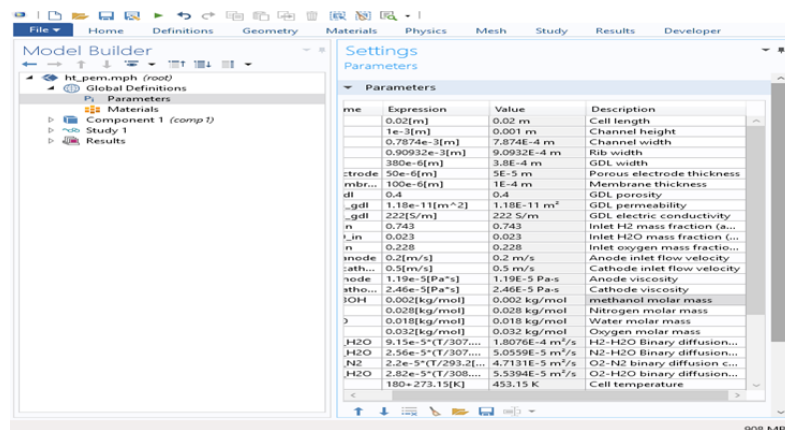
$D_{f_{MeOH\_mem}} = 4.9 \times 10^{-6}$  [cm<sup>2</sup>\*s<sup>-1</sup>] Coefficient de Diffusion de MeOH en Nafion117 @ 60°C [K. Scott; JPS65 (1997) 165]

$D_{f_{H_2O\_mem}} = 7.3 \times 10^{-6}$  [cm<sup>2</sup>\*s<sup>-1</sup>] Coefficient de Diffusion de eau en Nafion117 [K. Scott; JPS65 (1997) 165]

$R = 8.314$  [J\*mol<sup>-1</sup>\*K<sup>-1</sup>] constant des gaz parfait

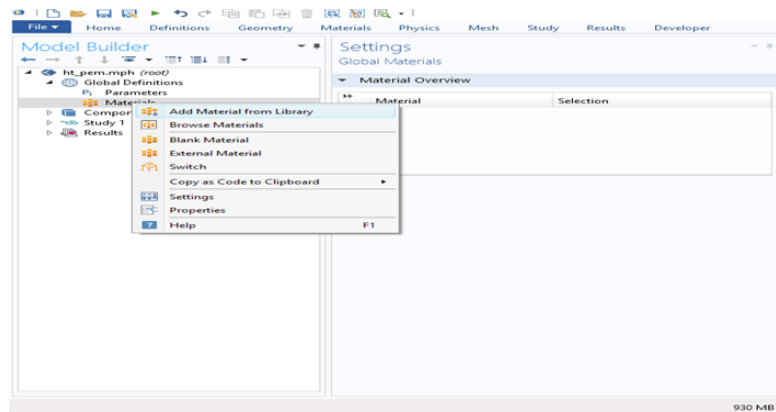
$\nu_a = 1.004 \times 10^{-6}$  [m<sup>2</sup>/s] viscosité cinématique de eau à 20°C

$\nu_c = 13.3 \times 10^{-6}$  [m<sup>2</sup>/s] viscosité cinématique de air à 20°C



## MATERIALS

- 1-, pour ajouter un nouveau matériaux .
- 2- Selection le domain.
- 3- Basic pour ajouter des propriétés.
- 4- Choisie les propriété.



## GEOMETRY

- 1- Dans géométrie, Clic droit et choisie un schéma.
- 2- Les dimensions de la géométrie.
- 3- Les dimensions par rapport aux centres.
- 4- Build ALL Objects, pour accepter.
- 5- Des options pour désigner les domaine.

