

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE HADJ LAKHDAR – BATNA



MEMOIRE

Présenté au

Laboratoire de Physique Energétique Appliquée

Faculté des Sciences – Département de Physique

Pour obtenir le diplôme de

MAGISTERE EN PHYSIQUE

Option: Physique Energétique

Par

BELKHIRI ZINA

Thème

*Etude Et Analyse De La Gestion De L'eau Dans Une Pile A
Combustible A Membrane Echangeuse De Protons (PEMFC)*

Soutenue le 06 /07 / 2010, devant le jury composé de:

♦ BEN MOUSSA	Hocine	Prof.,	Univ. Batna	Président
♦ ZEROUAL	Mostefa	M.C.A,	Univ. Batna	Rapporteur
♦ MOUMMI	Nouredine	M.C.A,	Univ. Biskra	Examineur
♦ ZITOUNI	Bariza	M.C.A,	Univ. Batna	Examineur

ANNEE UNIVERSITAIRE 2009 / 2010

Remerciements

Avant toute chose, je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné courage, patience et force durant toutes ces années d'étude.

Que serait une thèse sans un directeur de thèse? je tiens donc à remercier chaleureusement mon encadreur, le Docteur Mostefa Zeroual. Un grand merci pour: sa patience, sa confiance, sa générosité et tous ses conseils qui m'ont permis de prendre les bonnes directions.

Je tiens à remercier infiniment le Professeur Hocine Ben Moussa, pour l'honneur qu'il me fait pour avoir accepté de présider ce Jury. Je remercie également le Dr. Noureddine Moumami et le Dr. Bariza Zitouni pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en qualité d'examineurs.

Je voudrais également remercier tous mes professeurs et mes collègues du département de physique de la faculté des sciences et tous mes amis de L'Université Hadj Lakhdar de Batna.

Je tiens aussi à remercier mon collègue Djamel Haddad, pour son aide précieux pendant les différentes étapes de ce travail.

Enfin je remercie mes parents, mes frères et sœurs et le reste de la famille pour leur confiance et leur soutien et que j'aime profondément.

Zina Belkhir

Table des matières

Nomenclature	vii
Introduction générale	1
CHAPITRE I: Description générale de la pile à combustible	
I.1. Introduction	4
I.2. Pile à combustible	4
I.2.1. Filière hydrogène	4
I.2.2. Différents types de pile à combustible	5
I.2.3. Applications	7
I.3. Pile PEMFC	8
I.3.1. Principe de fonctionnement	8
I.3.2. Description détaillées des éléments du cœur de la pile	11
I.4. Système pile à combustible	16
I.4.1. Reformeur	17
I.4.2. Gestion de l'air	17
I.4.3. Gestion de l'eau	18
I.4.4. Gestion thermique	18
CHAPITRE II: Recherche bibliographique	
II.1. Problème de la gestion de l'eau	20
II.2. Modes de transferts de l'eau dans la membrane	21
II.2.1. L'électro-osmose	21
II.2.2. La diffusion	22
II.2.3. Flux net	22
II.3. Caractérisation de l'hydratation de la membrane	23
II.3.1. Teneur en eau	23
II.3.2. Coefficient de transport électro-osmotique	24
II.3.3. Coefficient de diffusion de l'eau	25
II.4. Modélisations des piles à combustibles (PEMFC)	27
II.4.1. Modèles unidimensionnels	28
II.4.2. Modèles bidimensionnels	30

CHAPITRE III: Modèle mathématique

III.1. Description du modèle	42
III.1.1. Hypothèses du modèle	43
III.1.2. Les équations gouvernantes	43
III.2. Performance de la pile	51
III.2.1. Potentiel idéal	51
III.2.2. Polarisation d'activation	51
III.2.3. Polarisation ohmique	52
III.2.4. Polarisation de concentration	52

CHAPITRE IV: Résolution numérique

IV.1. Introduction	54
IV.2. Méthode des volumes finis pour les problèmes de transport- diffusion	54
IV.3. Discrétisation de l'équation de pression	58
IV.4. Application	58
IV.5. Présentation de maillage et des conditions aux limites	60
IV.6. Résolution du système d'équations (méthode de Gauss Seidel)	61

CHAPITRE V: Résultats et discussions

V.1. Effet de la densité de courant	64
V.2. Effet de la perméabilité	70
V.3. Effet de la porosité	71
V.3. Effets des conditions de fonctionnement	73
V.3.1. Influence de la pression	73
V.3.2. Influence de gradient de pression	78
V.3.3. Influence de température	82
V.4. Influence de la teneur en eau sur la conductivité de la membrane	84
V.5. Champ de vitesse	85
V.6. Courbe de polarisation (I-V)	86
V.6.1. Effet de température	87
V.6.2. Effet de la teneur en eau	87

Conclusions et perspectives	88
------------------------------------	----

Paramètres de modélisation	89
-----------------------------------	----

Bibliographie	91
----------------------	----

Table des figures

Figure I.1: La pile à combustible de William Grove	4
Figure I.2: Principe et température de fonctionnement des différents types de pile	6
Figure I.3: Pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC)	8
Figure I.4: Principe de fonctionnement d'une pile PEMFC	9
Figure I.5: Structure des électrodes et point triple	10
Figure I.6: Observations (coupe transversale) au microscope électronique à balayage d'un assemblage membrane électrode MEA et la couche diffusion carbonée	10
Figure I.7: Eléments de base d'une cellule de pile à combustible PEM	11
Figure I.8: Structure de la membrane Nafion, et Membrane DuPont	12
Figure I.9: Représentation d'une plaque avec des micros canaux	15
Figure I.10: Designs de plaques bipolaires	16
Figure I.11: Différents constituants d'un système pile à combustible	17
Figure I.12: Système simple de pile à combustible	19
Figure II.1: Mécanismes de transport de l'eau dans la membrane électrolyte d'une pile PEMFC	21
Figure III.1: Présentation de domaine d'étude de la pile PEMFC.	42
Figure IV.1: Schéma de discrétisation: domaine de calcul, et volume de contrôle	55
Figure IV.2: Présentation du maillage et des conditions aux limites	61
Figure V.1: Distribution de la concentration d'oxygène à différentes densités de courant	65
Figure V.2: Profils de la concentration d'oxygène à différentes densités de courant	65
Figure V.3: Distribution de la concentration d'hydrogène à différentes densités de courant	66
Figure V.4: Profils de la concentration d'hydrogène à différentes densités de courant	67
Figure V.5: Distribution de la concentration de l'eau à différentes densités de courant	67
Figure V.6: Profils de la concentration de l'eau à différentes densités de courant	68
Figure V.7: Distribution du champ de température à différentes densités de courant	69
Figure V.8: Profils de température à différentes densités de courant	69
Figure V.9: Effet de la perméabilité sur la concentration d'oxygène	70
Figure V.10: Effet de la perméabilité sur la concentration d'hydrogène	70
Figure V.11: Effet de la porosité sur la concentration d'oxygène	71
Figure V.12: Effet de la porosité sur la concentration d'hydrogène	72
Figure V.13: Effet de la porosité sur la concentration de l'eau	72
Figure V.14: Effet de la porosité sur le champ de température	72

Figure V.15: Distribution de la concentration d'oxygène pour différentes valeurs de pression d'entrée anodique et cathodique	73
Figure V.16: Influence de la pression sur la concentration d'oxygène	74
Figure V.17: Distribution des concentrations d'hydrogène pour différentes valeurs de pression d'entrée anodique et cathodique	74
Figure V.18: Influence de la pression sur la concentration d'hydrogène	75
Figure V.19: Distribution de la concentration de l'eau pour différentes valeurs de pression d'entrée anodique et cathodique	76
Figure V.20: Influence de la pression sur la concentration d'eau	76
Figure V.21: Distribution de la température pour différentes valeurs de pression d'entrée anodique et cathodique	77
Figure V.22: Influence de la pression sur la température	77
Figure V.23: Distribution de la concentration d'oxygène pour différentes valeurs de gradient de pression d'entrée anodique et cathodique	79
Figure V.24: Influence de la pression sur la concentration d'oxygène	79
Figure V.25: Distribution de la concentration d'oxygène pour différentes valeurs de gradient de pression d'entrée anodique et cathodique	80
Figure V.26: Influence de la pression sur la concentration d'hydrogène	80
Figure V.27: Distribution de la concentration de l'eau pour différentes valeurs du gradient de la pression d'entrée anodique et cathodique	81
Figure V.28: Influence du gradient de la pression sur la concentration de l'eau	82
Figure V.29: Courbe de polarisation à différentes valeurs de température	82
Figure V.30: Conductivité protonique de la membrane à différentes valeurs de température	83
Figure V.31: Résistance de la membrane à différentes valeurs de température	83
Figure V.32: Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane à différentes valeurs de température	84
Figure V.33: Conductivité protonique de la membrane pour différentes valeurs de la teneur en eau	84
Figure V.34: Champ vectorielle de la vitesse	85
Figure V.35: Profil de vitesse pour différentes valeurs de perméabilité	86
Figure V.36: Profil de vitesse pour différentes valeurs du gradient de pression	86
Figure V.37: Effet de la température sur la courbe de polarisation de la pile PEMFC	87
Figure V.38: Effet de la teneur en eau sur la courbe de polarisation de la pile PEMFC	87

Liste des tableaux

Tableau I.1: Présentation des différentes filières de piles à combustibles	6
Tableau II.1: Expressions de la teneur en eau	23
Tableau II.2: Expressions de coefficient électro-osmotique	24
Tableau II.3: Expressions de coefficient de diffusion	25
Tableau IV.1: Les expressions du terme source et du terme de diffusion pour $\phi = C_{O_2}$	59
Tableau IV.2: Les expressions du terme source et du terme de diffusion pour $\phi = C_{H_2}$	59
Tableau IV.3: Les expressions du terme source et du terme de diffusion pour $\phi = C_{H_2O}$	59
Tableau IV.4: Les expressions du terme source et du terme de diffusion pour $\phi = T$	60
Tableau IV.5: Conditions aux limites	61

Nomenclature

Lettres latines

Symbole	Description	Unité
a	activité	—
C	concentration	$mol.m^{-3}$
C_p	chaleur spécifique	$J.Kg^{-1}.K^{-1}$
D	coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
F	Constante de Faraday = 96485	$C.mol^{-1}$
i	densité de courant	$A.m^{-2}$
i_0	densité de courant d'échange	$A.m^{-2}$
J	Densité volumique	$A.m^{-3}$
K	perméabilité	m^{-2}
k	conductivité thermique effective	$W.m^{-1}.K^{-1}$
M	masse molaire	$Kg.mol^{-1}$
P	pression	Pa
R	constante universelle des gaz = 8.314	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
S	terme source	—
T	température	K
V	Potentiel électrique	V
x	abscisse	m
y	ordonnée	m

Lettres grecques

Symbole	Description	Unité
α	coefficient de transfert de charge	—
ε	porosité	—
η	surtension / chute de tension	V
λ	teneur en eau de la membrane	mol_{H_2O} / mol_{SO_3}
μ	viscosité dynamique	$Kg.m^{-1}.s^{-1}$
ρ	masse volumique	$Kg.m^{-3}$
σ	conductivité	$S.m^{-1}$
Γ	coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$

Indices et exposants

a	anode
c	cathode
cat	couche de catalyseur anode ou cathode
d	couche de diffusion de gaz anode ou cathode
eff	effectif
g	gaz
k	espèce
l	limité
m	membrane

Abbreviation

PAC	Pile A Combustible
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
SPEFC	Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell
IEMFC	Ion Exchange Membrane Fuel Cell
MEA	Assemblage Membrane Electrodes "Membrane Electrode Assembly"
GDL	Couche de Diffusion Carbonée (de gaz) "Gas Diffusion Layer"
CL	Couche de Catalyseur "Catalyst Layer"
PTFE	Poly Tetra Fluoro Ethylène

Introduction générale

Introduction générale

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

Face à la diminution des ressources énergétiques classiques, il est devenu indispensable de trouver des alternatives énergétiques possédant les mêmes propriétés que les hydrocarbures en termes de stockage et de transport. Dans ce contexte, l'hydrogène s'avère être un candidat très sérieux, même s'il ne constitue qu'un vecteur énergétique et non une ressource primaire. L'hydrogène, qui n'existe pas à l'état naturel, peut en effet être synthétisé par l'utilisation des énergies renouvelables. Outre sa fonction de vecteur énergétique, son caractère stockable peut être exploité pour répondre aux exigences fixées par les consommateurs d'énergie. La pile à combustible s'impose alors comme le chaînon manquant en transformant l'énergie chimique en énergie électrique avec des rendements élevés.

La pile à combustible utilise l'énergie chimique de l'hydrogène et de l'oxygène pour produire de l'électricité, sans pollution. Les autres produits sont simplement de l'eau pure et de la chaleur. Les scientifiques ont déjà et continuent à développer différents types de piles à combustible, caractérisés par la nature des gaz et de l'électrolyte utilisé, déterminant ainsi leurs caractéristiques de fonctionnement.

Parmi toutes les familles existantes de piles à combustible, nous ne nous intéresserons qu'aux piles à basses températures à membranes polymères échangeuses de protons (PEMFC), utilisée par la NASA dans les années soixante dans le programme spatial Gemini [1]. Cette PAC (Pile À Combustible) est considérée actuellement comme étant la mieux adaptée pour le secteur automobile. Ses points forts sont, une dynamique relativement rapide comparée à d'autres types de piles, et une température de fonctionnement basse, de 40 à 100°C, ce qui facilite son intégration dans un véhicule sans isolation thermique spécifique [2].

Objectif de la thèse

Une pile PEMFC consiste d'une anode, d'une cathode et d'un polymère hydraté comme électrolyte (membrane). La production de l'eau est l'un des résultats de la réaction électrochimique, ce qui permet de dire que la gestion de l'eau est essentielle pour un fonctionnement idéal d'une pile PEMFC. La membrane doit rester toujours saturée en eau pour permettre le déplacement des ions H^+ , c'est l'un des aspects les plus importants du fonctionnement de ce type de pile. La gestion de l'eau joue un rôle crucial dans le diagnostic de son bon fonctionnement; c'est l'une des questions primordiales, car un manque d'eau peut entraîner un assèchement de la membrane conduisant à la destruction de la pile, inversement, un excès d'eau va gêner le transport des espèces présentes dans le cœur de la pile, et cela provoque la réduction du rendement de la pile. Donc, il est important de bien contrôler les transferts de matières dans le cœur de la pile, en particulier pour l'eau, pour s'assurer que l'humidification et l'évacuation de l'eau sont suffisantes pour une bonne hydratation de la membrane, sans risque de saturation ou d'engorgement de la pile. Dans ce présent travail, on étudie le problème de la gestion de l'eau pour les différents phénomènes de transport des réactifs et de l'eau dans la membrane et l'effet des divers paramètres sur la distribution de l'eau et la performance de la pile PEMFC du côté anodique, cathodique, et de l'électrolyte.

Plan de l'étude

Le premier chapitre est une présentation générale sur les piles à combustibles et de leurs applications. La pile PEMFC, étant l'objet de cette étude, une description détaillée de chaque élément constituant une cellule permet de préciser la composition du cœur de la pile.

Le chapitre II présente une recherche bibliographique sur les différents modes de transfert de l'eau dans la membrane ainsi que les modélisations numériques de la pile pour la description des phénomènes de transport des gaz réactifs et de l'eau dans une cellule.

Le modèle mathématique sélectionné pour la suite de notre étude pour les différentes parties de la pile, des cotés anodique, et cathodique est détaillé dans le troisième chapitre.

La résolution du système des équations par la méthode des volumes finis a été donnée dans le quatrième chapitre. Dans le cinquième chapitre, on expose les résultats de la simulation dans le but d'illustrer l'influence de divers paramètres (la température, la pression, la densité de courant, la teneur en eau,...) sur la répartition de l'eau, les réactifs et la température dans le cœur

de la pile. L'effet des paramètres physiques sur la performance de la pile est illustré à la fin de ce chapitre.

En fin ce mémoire sera achevé par des conclusions et des perspectives sur les futures travaux de recherche.

Chapitre I

Description générale de la pile à combustible

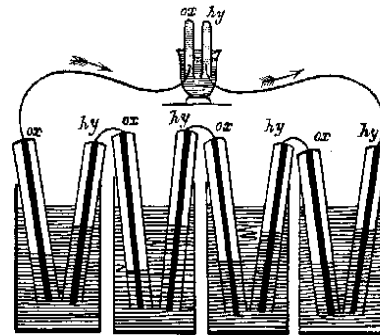
I.1. Introduction

Une pile à combustible est un générateur qui convertit directement en énergie électrique l'énergie chimique issue de la réaction entre un combustible (hydrogène, méthanol...) et un comburant (généralement oxygène ou air). Elle se différencie des autres piles par le fait que la masse des électrodes n'est pas consommée. Elle comprend en général deux électrodes poreuses, l'anode alimentée en combustible et la cathode alimentée en comburant, séparées par un électrolyte. La réaction produit un ou plusieurs résidus, dont le plus souvent est l'eau et surtout l'énergie électrique, avec un rendement supérieur à celui des centrales thermiques [3].

Partant de ce procédé Sir **William Grove** expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau (Figure. I.1). Mais ce fut **Christian Friedrich Schönbein** qui, en 1838, le premier observa le principe des piles. Dans son expérience, il utilisait un tube en U avec deux électrodes en platine. Grâce à un courant électrique, il parvint à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène: c'est ce que l'on appelle l'**électrolyse**. Mais en coupant ce courant, il constata que ces gaz donnaient lieu à un courant électrique de sens inverse au premier.



(a)



(b)

Figure.I.1: La pile à combustible de William Grove.

(a): Sir William Grove, (b): La pile à combustible de W. Grove.

I.2. Piles à combustible

I.2.1. Filière hydrogène

L'hydrogène (H_2) est l'élément le plus abondant dans l'univers. Il compose 75% de la masse de toute la matière dans les étoiles et les galaxies. Un atome d'hydrogène a seulement un

proton et un électron. Cependant l'hydrogène comme gaz (H_2) n'existe pas naturellement sur la terre et se présente sous formes composées. Combiné avec l'oxygène, c'est l'eau (H_2O), combiné avec le carbone, il forme les composés organiques tels que le méthane (CH_4), le charbon ou le pétrole.

La plupart de l'énergie que nous utilisons aujourd'hui vient des carburants fossiles. Seulement sept pour cent viennent des sources d'énergie renouvelable. Dans une optique de raréfaction des carburants fossiles, l'hydrogène apparaît comme un vecteur énergétique prometteur. Puisque le gaz d'hydrogène n'existe pas naturellement sur la terre, il faut le produire.

Il y a plusieurs manières de faire cela. Si l'hydrogène est produit à partir de l'électrolyse de l'eau, l'électrolyseur étant alimenté à partir d'une source d'énergie renouvelable (panneau solaire, éolienne ou turbine hydroélectrique), il n'y aura pas d'émissions de dioxyde de carbone. Le développement des piles à combustible conduira à différents modes de production liés aux méthodes locales de production énergétique.

En raison de l'abondance de gaz naturel, de la disponibilité du méthanol et du propane, et du manque d'une infrastructure de production et de distribution de l'hydrogène, on prévoit que les carburants hydrocarbures seront les carburants dominants pour les applications stationnaires de piles à combustible. Tant que ces carburants sont disponibles à faible coût, le reformage hydrocarbure est la méthode la plus simple et la plus efficace pour produire l'hydrogène [4].

1.2.2. Différents types de pile à combustible

Les piles à combustible sont généralement classées selon le type d'électrolyte utilisé. Une exception dans cette classification est la pile de type DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) qui est en fait une PEMFC (le carburant est l'hydrogène), mais utilisant comme carburant du méthanol qui est directement envoyé à l'anode. Une autre caractéristique utilisée pour classer les piles à combustible est leur température de fonctionnement, on distingue ainsi les piles à basse température et les piles à haute température. Les piles à basse température (60 à 100°C) sont les piles alcalines ou AFC (*Alkaline Fuel Cell*), les piles à membrane échangeuse de protons ou PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), les piles à méthanol direct ou DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) et les piles à acide phosphorique ou PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*). Les piles à haute température fonctionnent entre 600 et 1000 °C; deux types ont été

développés: les piles à carbonates fondus ou MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) et les piles à oxyde solide ou SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*).

Les principales caractéristiques et propriétés de ces différentes piles sont rappelées dans le tableau I.1.

Tableau. I.1: Présentation des différentes filières de piles à combustibles [5].

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique	Li_2CO_3 et KCO_3 fondu dans une matrice LiAlO_2	ZrO_2 et Y_2O_3
Ions dans l'électrolyte	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Niveau de température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H_2	H_2 (pur ou reformé)	Méthanol	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)
Oxydants	O_2 (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération Production centralisée d'électricité, Maritime (?)	Cogénération Production centralisée d'électricité Automobile (APU), Maritime (?)

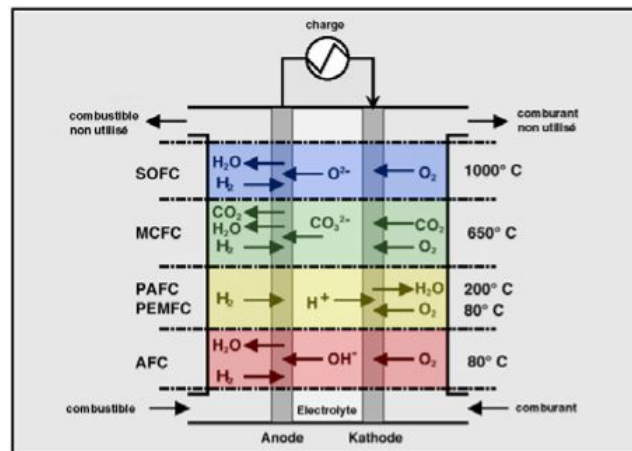


Figure I.2: Principe et température de fonctionnement des différents types de pile.

I.2.3. Applications

La PAC, avec ses caractéristiques énergétiques et environnementales intéressantes est très prometteuse dans bon nombre d'applications, des faibles puissances dans les applications portables aux très fortes puissances dans les applications de transport et stationnaires.

I.2.3.1. Applications portables

La PAC est utilisée pour la première fois comme une source portable depuis les années 1960 dans l'armée Américaine. Mais le développement significatif est connu seulement depuis les années 1990. La croissance rapide du nombre de partenaires durant ces dernières années rend le domaine des applications portables le plus actif pour les applications de la PAC. Environ 3000 nouveaux systèmes de PAC ont vu le jour chaque année pendant ces dernières années. Les PAC ont de plus en plus d'autonomie et sont moins encombrantes [6].

I.2.3.2. Applications dans le transport

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible à partir du début des années 90. Compte tenu de la contrainte de coût, particulièrement forte dans ce secteur, et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteur thermique), il faut distinguer deux sous-familles assez différentes dans leurs besoins, suivant qu'il s'agit d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd. Il est demandé au véhicule léger quelque 3 000 h de fonctionnement pour une dizaine d'années de durée de vie alors qu'un véhicule lourd (transport de passagers ou de marchandises) exige une durée de fonctionnement 100 fois plus longue. Il est évident que la technologie et la durée d'amortissement (donc les coûts admissibles) ne seront pas du tous les mêmes.

I.2.3.3. Applications stationnaires

Compte tenu de la déréglementation du secteur électrique et des tendances vers la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur commence à intéresser de nombreux industriels, en particulier aux Etats-Unis. L'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications: la production collective (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 200 kW à quelques MW) et la production individuelle ou domestique (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 2 à 7 kW).

I.3. Pile PEMFC

Les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) sont actuellement le type de pile le plus étudié. Elles portent également d'autres noms: SPEFC (Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell), Solid Electrolyte Fuel Cell ou encore Ion Exchange Membrane Fuel Cell (IEMFC). Elles présentent en effet de nombreux avantages tels que leur insensibilité au CO₂, leur faible température de fonctionnement qui permet des démarrages rapides et une grande souplesse de fonctionnement (applications portables et de transport) et leur large gamme de puissance possible. Cependant, elles présentent encore de nombreux problèmes qui doivent être réglés : notamment sa sensibilité au CO, son coût global (catalyseurs platinés, plaques bipolaires en graphite et membrane protonique) et la faible température de fonctionnement qui ne permet pas de valoriser la chaleur en particulier pour les applications stationnaires.

I.3.1. Principe de fonctionnement

Une PEMFC s'insère dans un système complexe de stockage et de gestion des combustibles: système de stockage, compresseurs, échangeurs, circuit de régulation en température, système d'humidification,... . Le cœur de pile est lui constitué d'une membrane protonique et de deux électrodes formant un assemblage membrane - électrodes (MEA: Membrane Electrodes Assembly) ainsi que de deux plaques bipolaires Assurant l'approvisionnement en combustible, comme montré sur la figure (I.3).

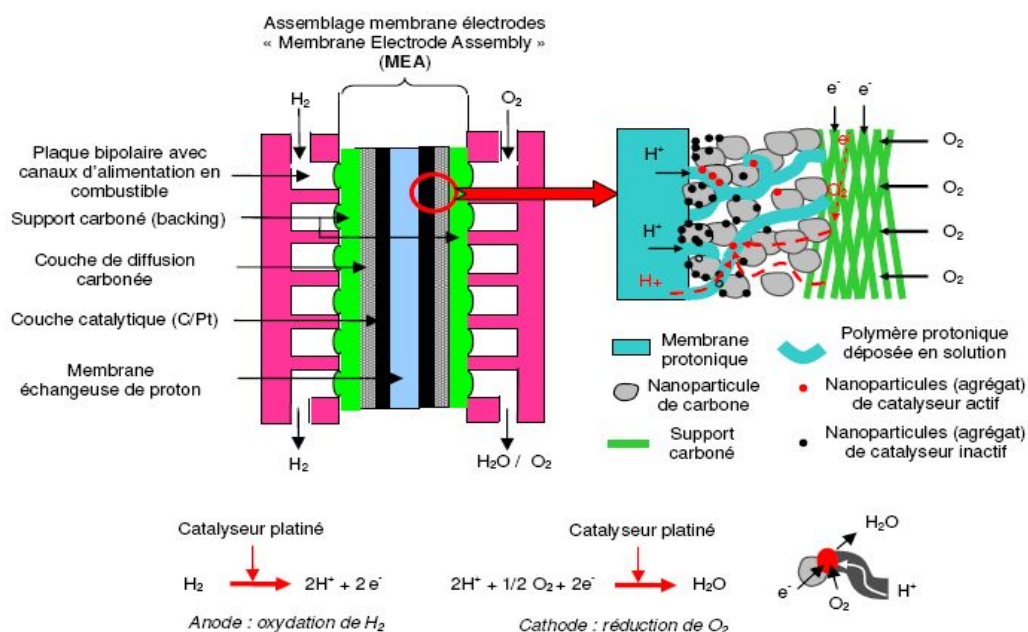


Figure. I.3: Pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) [7].

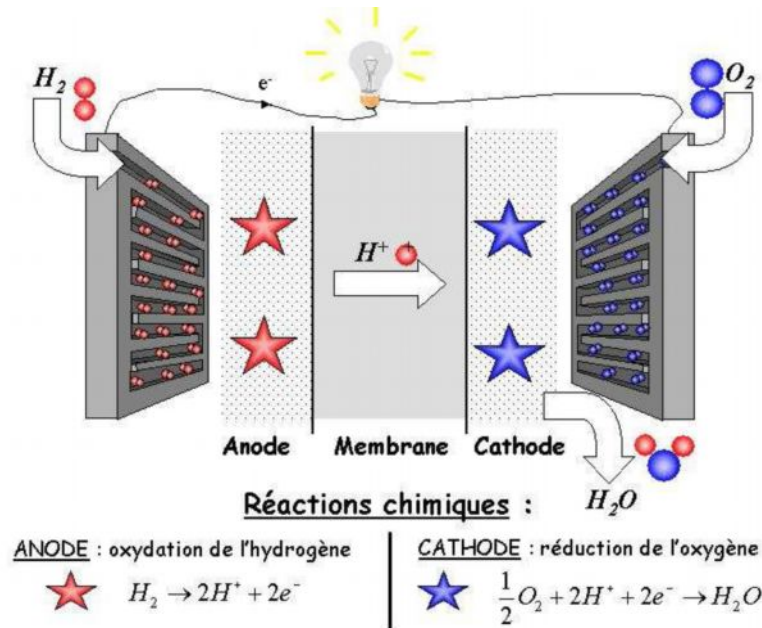


Figure I.4: Principe de fonctionnement d'une pile PEMFC [5].

Les canaux de la plaque bipolaire anodique permettent de distribuer l'hydrogène dans la couche de diffusion carbonée (GDL) (Gas Diffusion Layer) de l'électrode. Le combustible diffuse jusqu'à atteindre un site catalytique situé dans la couche active (encore appelée catalytique) où la réaction d'oxydation va se produire :



Les protons ainsi formés atteignent un des sites catalytiques de la cathode via le polymère protonique. Tandis que les électrons s'acheminent également vers un des sites actifs de la cathode mais en passant par les supports carbonés (backing et couche de diffusion) des électrodes et le circuit électrique externe. La réaction de réduction de l'oxygène (provenant de la plaque bipolaire et de la GDL cathodique) peut alors se produire au niveau d'un contact triple Catalyseur/Carbone/Electrolyte (figure.I.5).



La réaction globale pour une PEMFC alimentée en hydrogène et oxygène est donc :



Pour que la réaction globale ait lieu, il faut une continuité électronique – protonique dans l'ensemble de l'assemblage. Ainsi, tout le catalyseur, présent sous forme de nanoparticules, ne peut pas être actif. Seules seront actives, les nanoparticules qui sont à la fois en contact avec une particule de carbone qui est elle-même en contact (directement ou indirectement via d'autres particules) avec le support carboné backing et avec la membrane via le polymère protonique (voir figure. I.5).

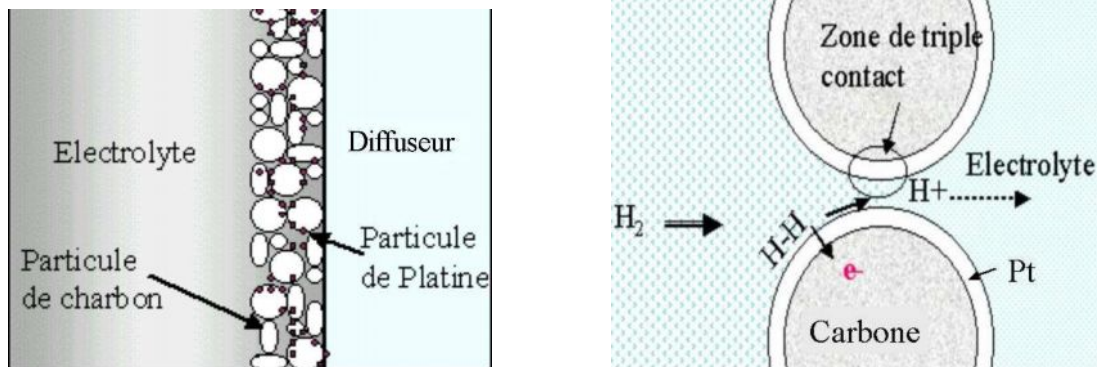


Figure. I.5: Structure des électrodes (à gauche) et point triple (à droite) [7].

La figure (I.6) montre la structure des trois éléments principaux constituant un assemblage observé par microscope électronique.

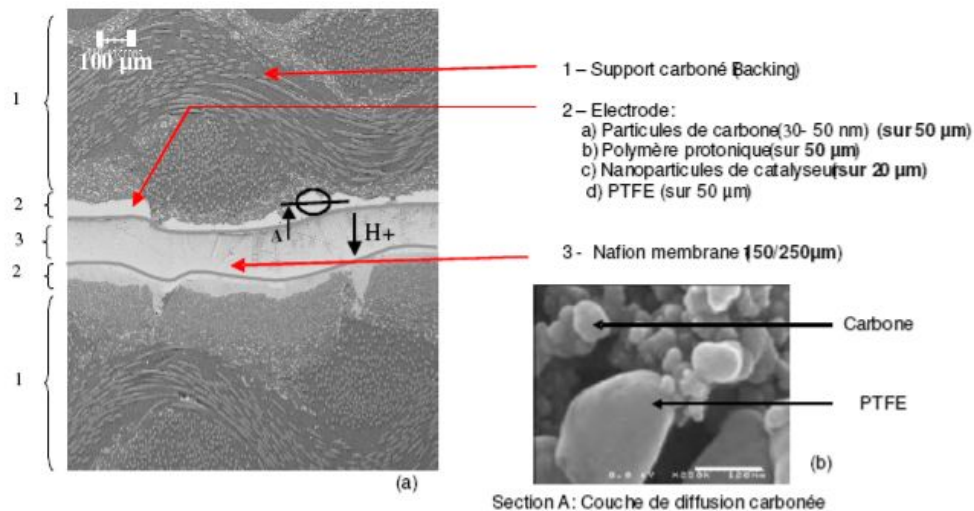


Figure .I.6: Observations (coupe transversale) au microscope électronique à balayage (MEB) D'un assemblage membrane électrode MEA (a) et de la couche de diffusion carbonée (b) [5].

I.3.2. Description détaillée des éléments du cœur de pile

I.3.2.1. Assemblage membrane-électrodes

La cellule de base d'une pile à combustible est constituée d'un empilement de deux électrodes poreuses séparées par un électrolyte solide. De chaque côté de l'électrode, on trouve une couche de diffusion et une plaque bipolaire. Un assemblage typique d'une cellule élémentaire est donné sur la figure (I.7). On retrouve au centre l'électrolyte, ou membrane, sur lesquels sont déposées les électrodes, anodique et cathodique. Les diffuseurs assurent une répartition uniforme des réactifs aux électrodes. En fin, à l'extérieur de l'empilement, les plaques bipolaires assurent la tenue mécanique de l'ensemble et le contact électrique avec les cellules adjacentes [5].

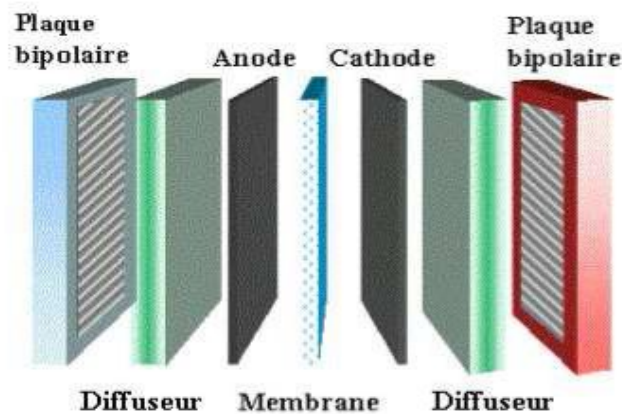


Figure .I.7: Eléments de base d'une cellule de pile à combustible PEM.

I.3.2.1.1. Membrane

L'une des caractéristiques essentielle de chaque type de pile est son électrolyte. Pour les AFC, l'électrolyte est liquide, ce qui entraînerait soit la noyage des électrodes en cas d'excès de celui-ci, soit leur assèchement en cas de fuite; pour les piles PEMFC, l'électrolyte est une **membrane polymère ionique de type acide**: en général, il s'agit d'une membrane perfluorée sur laquelle sont greffés des groupements acides sulfonates SO_3^- ou COOH . Le premier modèle qui reste aujourd'hui de référence est celui de la firme Du Pont de Nemours: **le Nafion** (figure .I.8). Différentes membranes sont actuellement aussi fabriquées par d'autres concurrents: Asahi Chemicals, Gore, Dow Chemicals.

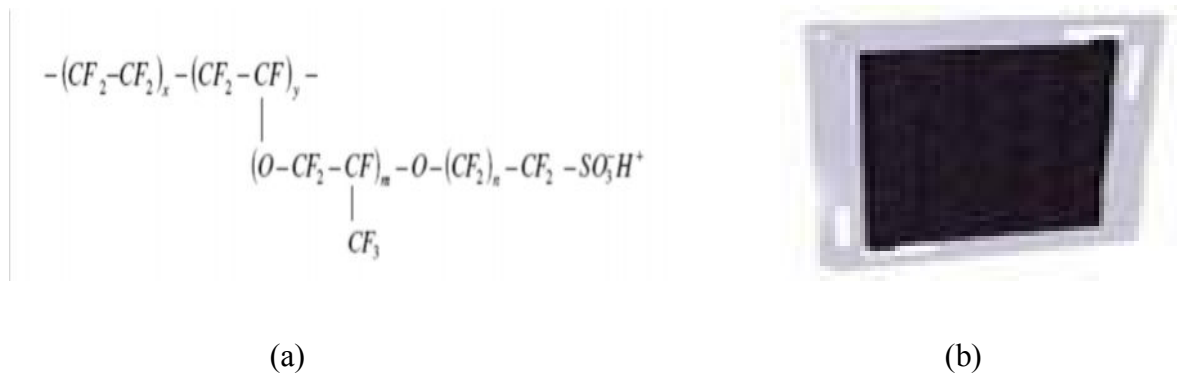


Figure. I.8: La Membrane Nafion [4].

(a): Structure de la Membrane Nafion, (b): Membrane DuPont.

Dans ce type d'électrolyte, les ions négatifs sont retenus dans la structure de la membrane. Seuls les ions hydrogène H^+ sont mobiles et libres de transporter la charge positive à travers la membrane, de l'anode vers la cathode et c'est ce mouvement associé à la circulation des électrons qui est à l'origine du courant produit. La **conductivité ionique** de la membrane dépend de la température, de la concentration en groupe acide et de l'hydratation de la membrane: celle ci doit toujours rester saturée d'eau pour permettre le déplacement des ions H^+ .

Autre propriété de la membrane: elle doit séparer efficacement les gaz. En effet tous sont susceptibles de passer à travers, en particulier l'hydrogène qui est le plus susceptible de passer mais aussi l'azote ou l'oxygène. Il faut cependant éviter un court circuit chimique (par ex: une réaction entre l'hydrogène et l'air) ou une baisse de rendement par dilution de l'hydrogène par l'azote. Enfin, les électrons ne doivent pas pouvoir franchir la membrane.

Les membranes fonctionnent à une température entre 60 et 90°C et à des pressions entre 1 et 5 bars. Au delà de ces températures, leurs performances commencent à se dégrader. Les membranes ont une épaisseur entre 50 et 200µm. Les surfaces nécessaires dans une pile sont fonction de sa puissance; une pile de 30Kw doit posséder une surface de membrane de l'ordre de 10m²(avec 0.5A/cm² à 0,7V).

Le fonctionnement de ces membranes se révèle encore assez difficile en raison de la température de fonctionnement et de la gestion de l'humidité. A des températures supérieures à 90°C, les membranes ne retiennent plus l'eau et ne peuvent donc plus assurer une migration convenable des protons. Des recherches sont en cours afin d'augmenter ces températures de fonctionnement à des niveaux de 160 à 180°C, ce qui permettrait d'augmenter l'activité des

catalyseurs en platine des électrodes et d'éviter l'empoisonnement de l'anode par le monoxyde de carbone. Par ailleurs, une température plus élevée de fonctionnement permettrait aussi d'améliorer le rendement thermique du système en permettant d'exploiter la chaleur des gaz en sortie de pile comme avec un système de cogénération. Pour atteindre des températures plus élevées, on pourrait faire travailler la membrane sous pression, mais cela augmenterait la consommation des auxiliaires et pourrait diminuer la durée de vie de la pile. On s'oriente aussi ton davantage vers des membranes fonctionnant à 160 - 180°C mais à pression ambiante; des recherches intensives portent sur de nouveaux matériaux polymères pouvant remplacer le Nafion.

La deuxième difficulté concerne **la gestion de l'eau**: d'une part, la membrane doit être constamment humidifiée (trop sèche, elle peut se rompre), ce qui impose que l'air et le carburant soient suffisamment humidifiés pour maintenir la membrane convenablement hydratée; mais d'autre part l'eau est un produit du fonctionnement de la pile, elle doit donc être évacuée. L'influence de l'humidification de la membrane se fait sentir aux densités de courant élevées; la chute de tension est remarquable.

I.3.2.1.2. Electrodes

Les électrodes doivent permettre plusieurs types de transport : la diffusion des combustibles gazeux (ou liquide en DMFC), l'évacuation de l'eau produite, la migration des protons et des électrons entre les sites catalytiques des deux électrodes via un polymère protonique pour les protons et via les particules de carbone, le support carboné et le circuit électrique extérieur pour les électrons. On subdivise généralement les électrodes en trois : la couche catalytique, la couche de diffusion et le support carboné (backing). A cause de toutes les réactions électrochimiques qui se produisent dans la couche active, les performances d'une pile à combustible dépendent largement de son optimisation. Cette couche doit présenter une grande surface spécifique pour augmenter les vitesses de réaction électrochimique en favorisant: la dispersion du catalyseur, une bonne conductivité électronique et protonique pour faciliter le transport des protons et des électrons, être hydrophobe pour évacuer l'excès de l'eau produite à la cathode initialement, être poreuse et avoir une très bonne stabilité mécanique dans un environnement corrosif (espèces oxygénées et acidité de la membrane). En conséquence, cette couche contient non seulement le catalyseur dispersé en général sur des particules de carbone, mais également du PTFE (Poly Tétra Fluoro Ethylène) hydrophobe (téflon) car son prix est assez

faible et est un ionomère protonique, identique ou compatible avec la membrane pour assurer le transport des protons de et vers la membrane. La difficulté consiste à optimiser la structure sur une épaisseur qui varie de 400 nm à 20 μm selon les techniques d'élaboration employées. Quant à la couche de diffusion, son rôle est d'approvisionner la couche active en réactif et de contribuer à l'évacuation des produits des réactions, notamment l'eau dans le cas d'une PEMFC fonctionnant en H_2/O_2 purs. A ce titre, elle contient généralement des particules de PTFE (100 – 200 nm) [7].

Les électrodes fournissent l'interface entre les gaz réactifs et l'électrolyte. Elles doivent permettre le passage du gaz humide, fournir une surface de réaction où les gaz entrent en contact avec l'électrolyte, être conductrices aux électrons libres et assurer le passage des ions vers la membrane. Du papier en fibre de carbone est typiquement utilisé pour cet objectif parce qu'il est poreux, hydrophobe (non-mouillable), conducteur et non-corrosif. Le matériau d'électrodes est très mince pour faciliter le transport des gaz et de l'eau. Un catalyseur est ajouté à la surface de chaque électrode où il est en contact de l'électrolyte afin d'augmenter l'efficacité de la réaction chimique. Le catalyseur améliore la réaction chimique en fournissant les sites de réaction mais n'est pas consommé dans le procédé. Le platine est typiquement utilisé en raison de sa haute activité, sa stabilité et sa conductivité électrique. Le platine était onéreux, la quantité utilisée (exprimée en mg.cm^{-2}) est un facteur significatif dans le coût d'une pile à combustible. Les concepteurs de pile à combustible essayent de minimiser la quantité de platine utilisée tout en maintenant le bon fonctionnement des cellules [4].

○ Les Backings (plaques de diffusion)

Entourant les électrodes, ces Backings, d'une épaisseur de 100 à 300 μm ont un double rôle:

- permettre la diffusion des gaz jusqu'aux électrodes,
- permettre le transfert des électrons de l'anode vers la cathode.

Ils doivent donc être à la fois conducteurs et poreux. De plus ils assurent un rôle essentiel dans la gestion de l'eau en permettant à la fois qu'elle soit évacuée ou d'humidifier la membrane. La nature poreuse de ces supports permet aux gaz de diffuser, ce qui leur permet, en se dispersant, d'entrer en contact avec la surface entière de la membrane. Les couches de diffusion de quelques centaines de μm ont un rôle double:

- assurer une répartition uniforme des réactifs sur la surface des électrodes,
- permettre le transfert des électrons de l'anode vers la cathode via le circuit externe.

Ces couches doivent donc être conductrices et poreuses. Des feutres de carbone ou des mousses métalliques sont généralement utilisées [5].

I.3.2.2. plaques bipolaires

Elles sont souvent faites avec du graphite haute densité; une autre possibilité est l'utilisation de mousses métalliques. Elles servent à assurer la distribution des gaz et l'évacuation de l'eau: pour cela, l'une des faces est parcourue de micro-canaux de dimensions de l'ordre de 0,8 mm (figure .I.9). Mais ce sont aussi des collecteurs de courant. Les électrons produits par l'oxydation de l'hydrogène traversent le support d'anode puis la plaque, passent par le circuit extérieur et arrivent du côté de la cathode. Les éléments EMA (Electrodes-Membrane-Assemblage) sont accolés et connectés les uns aux autres par l'intermédiaire de ces plaques, les plaques positives étant au contact des plaques négatives. A ces plaques s'ajoutent deux plaques terminales à chaque extrémité de la pile.

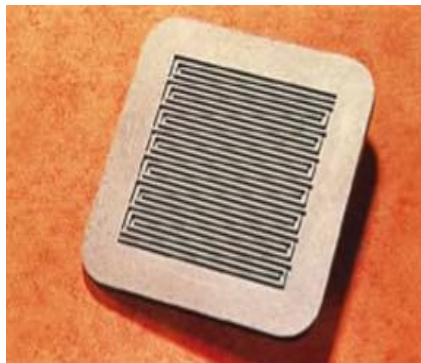


Figure .I.9: Représentation d'une plaque avec des micros canaux [8].

Les canaux d'alimentation gravés dans la plaque doivent pouvoir assurer une alimentation uniforme en gaz sur toute la surface de la pile et une évacuation efficace de l'eau liquide. A ce jour, plusieurs conceptions de micro-canaux sont testées afin d'obtenir une alimentation optimale. Des exemples de plaques bipolaires sont donnés en illustration sur les figures (I.10).

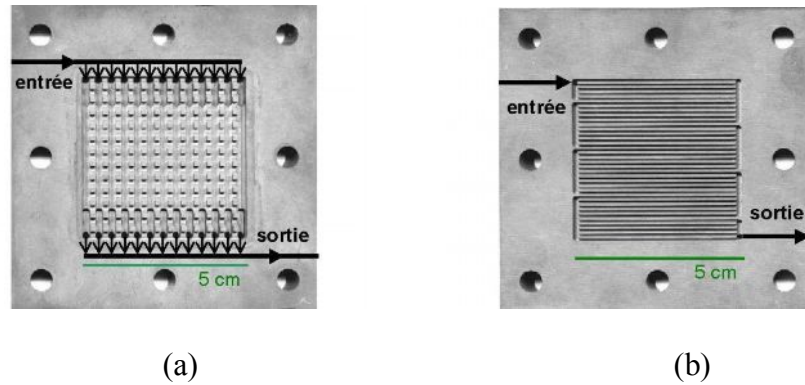


Figure. I.10: Designs de plaques bipolaires (a): plots, et (b): serpentins.

L'humidification des gaz réactifs est un aspect important du fonctionnement des piles PEMFC. Sans une bonne humidification de la membrane, la conduction des ions ne peut pas se produire et des dommages de la pile à combustible peuvent en résulter. La quantité d'eau qu'un gaz peut absorber dépend fortement de la température d'humidification, en particulier à basse pression. Sur certains stack, des humidificateurs sont intégrés au stack lui-même; sur d'autres, les humidificateurs sont des composants externes [4].

I.4. Système pile à combustible

Un système pile à combustible exige du carburant, de l'oxydant et du liquide réfrigérant afin de fonctionner. Les pressions et les débits du carburant et de l'oxydant doivent être réglés.

En outre, les gaz doivent être humidifiés et la température du système doit être contrôlée. Pour atteindre ceci, un stack de pile à combustible doit être entouré d'un système de fourniture du carburant, un système d'alimentation en air, un système de refroidissement du stack et un système d'humidification.

En fonctionnement, l'énergie produite doit être adaptée pour être utilisée par une charge. Des alarmes doivent arrêter le processus en cas de conditions de fonctionnement dangereux. Un système de mesure de la tension des cellules doit surveiller le fonctionnement du stack. Ces fonctions sont assurées par un système de contrôle.

Les différents constituants d'un système pile à combustible sont représentés dans la figure (I.11) Comme cette figure l'indique, un système pile à combustible se compose de six sous-systèmes fondamentaux: le stack, la production du carburant, la gestion de l'air, la gestion de l'eau, la gestion thermique et le système de conditionnement de l'énergie électrique produite. La

conception de chaque sous-système est une partie de la conception du système complet et est un élément fondamental de la réalisation de systèmes pile à combustible performants.

I.4.1. Reformeur

Parce que la plupart des piles à combustible utilisent de l'hydrogène comme carburant et que la plupart des sources d'énergie primaires sont des hydrocarbures, un dispositif de production de carburant est parfois nécessaire pour convertir le carburant initial en hydrogène. La complexité du procédé de reformage dépend du type de système de pile à combustible et de la composition du carburant d'origine. Pour les systèmes fonctionnant à basse température comme les piles PEM, ce procédé est relativement complexe et comporte généralement un désulfuriseur, un vaporeformeur ou un réacteur d'oxydation partielle, et un système de filtrage de gaz pour enlever le monoxyde de carbone du gaz d'anode. Le développement d'un reformeur économique et compact permettant de produire un gaz riche en hydrogène pour les piles à combustible à basse température, pour les applications du bâtiment ou du transport automobile est un défi d'actualité.

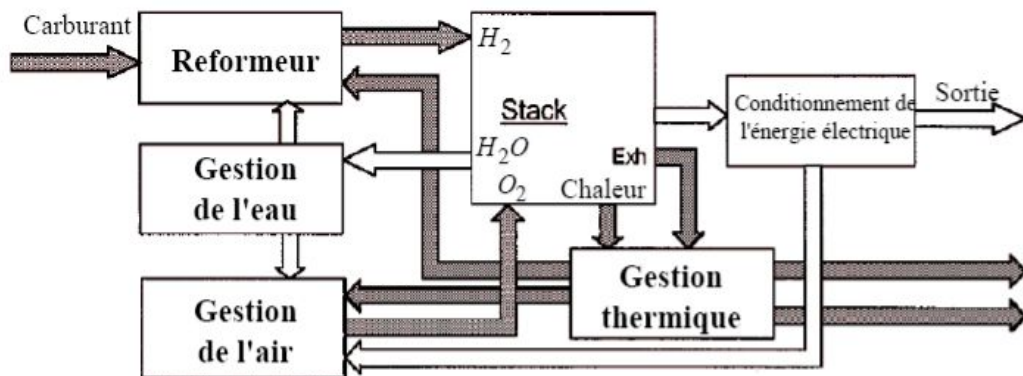


Figure I.11: Différents constituants d'un système pile à combustible [4].

I.4.2. Gestion de l'air

En plus du carburant, la pile à combustible exige un oxydant, qui est typiquement de l'air. L'air est fourni à la cathode de la pile à combustible à basse pression par un ventilateur ou à haute pression par un compresseur d'air. Le choix entre basse pression et haute pression n'est pas évident. D'une part, l'augmentation de la pression de l'air améliore la cinétique des réactions électrochimiques et mène à une plus grande densité de puissance et à une meilleure utilisation du

stack. D'autre part, la puissance exigée pour comprimer l'air, réduit la puissance disponible. Une partie de cette énergie peut être récupérée en plaçant une turbine sur la sortie d'air du côté de la cathode. Néanmoins, le compresseur d'air emploie typiquement plus de puissance que n'importe quel autre dispositif auxiliaire dans le système. Actuellement, la plupart des stacks de pile à combustible fonctionnent à une pression comprise entre 1 et 8 atmosphères. Afin d'obtenir des densités de puissance importantes et pour améliorer la gestion de l'eau, la plupart des systèmes développés pour l'automobile à partir de la pile PEMFC fonctionnent à des pressions de 2 à 3 atmosphères.

I.4.3. Gestion de l'eau

L'eau est nécessaire à plusieurs endroits dans un procédé de reformage. Dans les systèmes de pile PEM, les gaz réactifs doivent être humidifiés afin d'éviter l'assèchement de la membrane. Si de l'eau est fournie au niveau de la réaction, ce-ci n'est pas toujours suffisant et l'air (parfois l'hydrogène) doit être humidifié. Dans des systèmes autonomes, elle peut être récupérée dans les gaz d'échappement.

I.4.4. Gestion thermique

Un stack de pile à combustible de type PEM produit pratiquement autant d'énergie thermique que d'énergie électrique. Cette énergie thermique peut être employée de différentes manières. Elle peut être utilisée pour préchauffer les gaz dans un système de reformage, transférée extérieurement pour satisfaire les besoins thermiques d'une application particulière ou être rejetée dans l'environnement. Pour les systèmes de petite puissance (< 200 W), l'air en excès circulant au niveau de la cathode est suffisant pour refroidir le système. Pour des systèmes plus importants la circulation d'air, d'eau ou d'un liquide de refroidissement dans des canaux spécifiques est nécessaire. Avec un liquide de refroidissement, le stack est plus compact. En outre, avec un liquide, il est plus facile de transférer l'énergie thermique vers d'autres applications telles que le chauffage d'espace ou le chauffage d'eau dans des applications de cogénération.

La figure (I.12) présente un exemple de système simple de pile à combustible d'une puissance de 300 W. Ce système inclut deux compresseurs (pour l'hydrogène et l'air), deux valves sur le circuit d'hydrogène (une en entrée, une en sortie), quatre ventilateurs pour refroidir le stack et un système de contrôle à base de microcontrôleur.

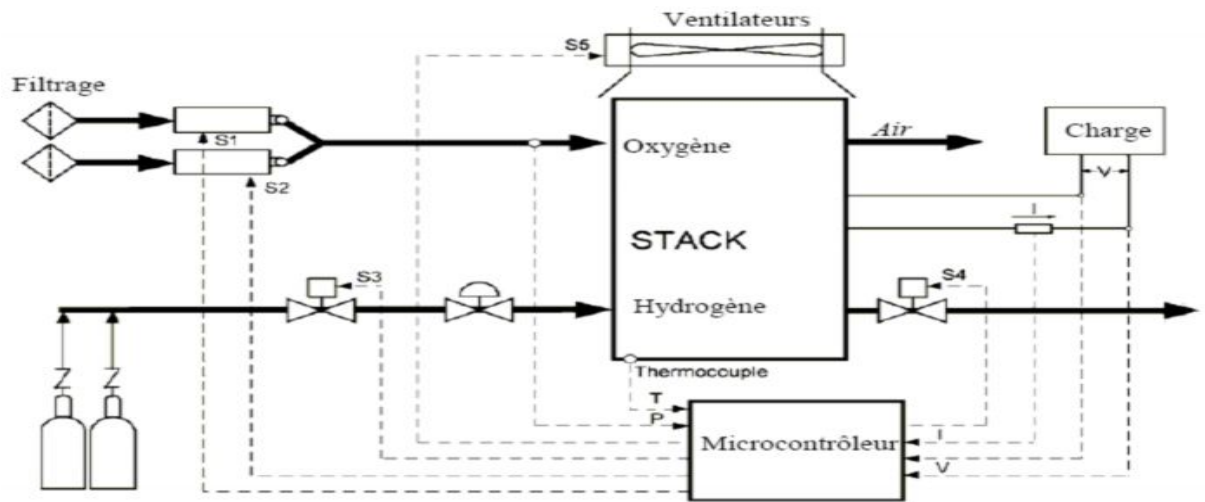


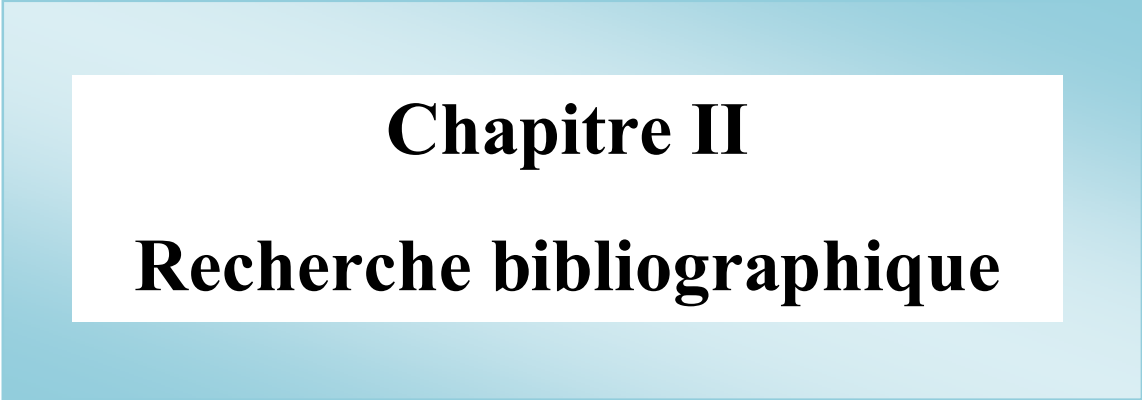
Figure. I.12: Système simple de pile à combustible [4].

S1, S2: Compresseurs;

S3: Valve d'entrée d'hydrogène;

S4: Valve de sortie d'hydrogène;

S5: Ventilateurs.



Chapitre II

Recherche bibliographique

II.1. Problème de la gestion de l'eau

Cette expression est souvent employée dans les études sur les piles à combustible de type PEM et elle provient de la traduction littéraire de l'anglais « water management ». Elle fait référence aux effets antagonistes de l'eau sur les performances d'une pile:

Effet positif: la membrane électrolyte, et en particulier le Nafion, possède une conductivité ionique beaucoup plus élevée si son contenu en eau est important. Ainsi, plus la membrane est humidifiée, plus le transport des protons est facilité et plus la résistance ohmique est faible.

Effet négatif: le transport des gaz est fortement gêné par la présence d'eau liquide dans les pores de la couche de diffusion de gaz et/ou la couche active. On parle de "noyage" de l'électrode et certains sites actifs ne sont plus accessibles aux réactifs gazeux [4, 9].

Par conséquent, la gestion de l'eau est compliquée par les différents flux d'eau dans la pile : les gaz sont humidifiés avant leur alimentation, l'eau diffuse facilement à travers la membrane électrolyte (d'autant plus que cette dernière est fine), les protons entraînent des molécules d'eau de l'anode vers la cathode par électro-osmose et, enfin, la réaction électrochimique produit de l'eau. Selon l'assemblage membrane-électrodes utilisé, la quantité et la localisation des matériaux hydrophiles et hydrophobes sont variables, tout comme l'épaisseur de la membrane, ce qui rend difficile la prévision des flux d'eau [9].

Dans la PEMFC l'eau se forme à la cathode, et normalement garderait l'électrolyte au niveau correct de l'hydratation. Plusieurs complications en découlent; l'une d'elle dépend du fonctionnement de la cellule; les ions H^+ se déplaçant de l'anode à la cathode tirent des molécules d'eau avec elles. Ce processus s'appelle parfois *la drague électro-osmotique*. Typiquement, entre un et cinq molécules d'eau sont traîné pour chaque proton. Ceci signifie que, aux densités de courant élevées, le côté anode de l'électrolyte peut devenir desséché - même si la cathode est bien hydratée.

Un autre problème principal est l'effet de séchage d'air à températures élevées. Aux températures au dessus de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'air desséchera toujours les électrodes plus rapidement que l'eau est produite par la réaction H_2 / O_2 . La manière commune pour résoudre ces problèmes est d'humidifier l'air, l'hydrogène, ou tous les deux, avant leurs alimentations.

Le processus de l'humidification externe des gaz de réactif réalisée avant l'entrée dans la cellule de carburant, est le plus recommandé [10].

Dans sa thèse M. Marchand [11], conclure que :

- ✓ L'assèchement dans une pile à combustible peut concerner toutes les zones contenant un électrolyte, à savoir :
 - la membrane,
 - les zones actives des électrolytes, aussi bien côté anodique que côté cathodique.
- ✓ Les problèmes d'engorgement en eau peuvent se localiser à deux niveaux :
 - dans les électrodes,
 - dans les canaux de distribution.

II.2. Modes de transferts d'eau dans la membrane

Le contenu en eau dans la membrane électrolyte est déterminé par l'équilibre entre la production de l'eau dans la cathode par la réaction électrochimique et son transport durant le fonctionnement de la pile. La figure (II.1) représente les mécanismes de transport de l'eau dans la membrane [12].

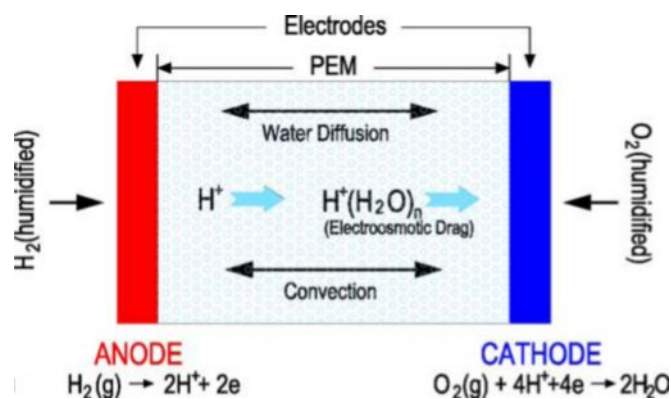


Figure .II.1: Mécanismes de transport de l'eau dans la membrane électrolyte d'une pile PEMFC [12].

II.2.1. L'électro-osmose

Les ions H^+ se déplaçant de l'anode à la cathode entraînent des molécules d'eau avec elles par l'effet du champ électrique. Ce processus s'appelle parfois *la drague électro-osmotique*, et entre un et cinq molécules d'eau sont traîné pour chaque proton. Ceci signifie qu'aux densités de

courant élevées, le côté anode de l'électrolyte peut devenir desséché - même si la cathode est bien hydratée [13].

II.2.2. La diffusion

Elle résulte du gradient de concentration de l'eau produite à la cathode par l'intermédiaire de la réaction de la réduction de l'oxygène et transporté par la drague électro-osmotique [14].

Il existe un autre mécanisme de transport de l'eau dans la membrane, la *convection* produite par le gradient de pression dans les pores de la PEMFC. Le modèle proposé par S.H.Ge et al. [14], prend en compte les trois types de transport d'eau (électro-osmose, diffusion et convection).

II.2.3. Flux net

Globalement, il existe un flux net d'eau au travers de la membrane, J_{Net} , dont le sens dépend de l'importance relative de chacun des deux flux (électro-osmose et la diffusion) et dont la densité est:

$$J_{Net} = J_{Os} + J_{Diff} + J_{Con} \quad (II.1)$$

Ou:

J_{Net} : Flux globale de l'eau.

J_{Os} : Flux de l'eau par électro-osmose.

J_{Diff} : Flux de l'eau par diffusion.

J_{Con} : Flux de l'eau par convection.

Grâce à l'expression générale du flux d'eau, on comprend aisément que :

L'assèchement de l'anode peut avoir lieu même si le gaz hydrogène entre saturer; c'est le cas des membranes épaisses où le flux diffusive est faible et ne peut contrebalancer l'apport d'eau dû à l'électro-osmose.

Le contrôle de l'assèchement du côté anodique de la membrane peut s'effectuer par un choix judicieux des membranes (faible épaisseur, coefficient de diffusion chimique de l'eau élevé, . . .) [11].

II.3. Caractérisation de l'hydratation de la membrane

II.3.1. Teneur en eau

La teneur en eau de la membrane λ , représente le nombre de molécule d'eau par site actif ou group sulfonate (SO_3^-) [15]. Avec l'introduction du poids équivalent EW ($\frac{g}{mol_{SO_3^-}}$) et de la masse volumique de la membrane sèche r_{dry} (g/m^3), la teneur en eau est directement liée à la concentration en eau dans la membrane C_{H_2O} (mol/m^3) par la relation:

$$\lambda = \frac{EW}{r_{dry}} C_{H_2O} \quad (II.2)$$

Cette relation est utilisée par de nombreux auteurs [18, 25].

Les différentes expressions de la teneur en eau sont écrites en fonction de l'activité d'eau est données dans le **tableau. II.1**:

Tableau. II.1: Expressions de la teneur en eau.

Teneur en eau λ ($mol_{H_2O} / mol_{SO_3^-}$)	références
$\lambda = 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36.0a^3$, $0 \leq a \leq 1$ $\lambda = 14.0 + 1.4(a - 1)$, $1 \leq a \leq 3$ $\lambda = 16.8$, $a \geq 3$ $a = x_w \frac{P}{P^{sat}}$ a : Longueur d'électrode (m). a : Humidité relative d'eau (activité de vapeur d'eau). x_w : Fraction molaire d'eau. P^{sat} : Pression de saturation (Pa).	[14]
$\lambda = 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36.0a^3$, $0 \leq a \leq 1$ $\lambda = 14.0 + 1.4(a - 1)$, $1 \leq a \leq 3$ $\lambda = 22$, $a \geq 3$	[29, 33, 21, 36]
$\lambda = 0.3 + 6a \left[1 - \tanh(a - 0.5) \right] + 3.9 \sqrt{a} \left[1 + \tanh \left(\frac{a - 0.89}{0.23} \right) \right]$ $a = \frac{c_w RT}{P^{sat}}$	[18]
$\lambda = \frac{EW_m C_w}{r_{dry} M_{H_2O}}$	[28]

$l_{H_2O/SO_3} = \frac{C_{H_2O}^m}{\frac{r_{dry}^m}{M^m} - bC_{H_2O}^m}$ $b = 0.0126$	[35]
---	------

Pendant le mode de fonctionnement réactif, la teneur en eau dans la cellule est déterminée par l'équilibre de l'eau ou de son transport.

II.3.2. Coefficient de transport électro-osmotique

Le coefficient de dragage électro-osmotique n_d , défini comme le nombre de molécules d'eau transférées à travers la membrane par proton en l'absence d'un autre mécanisme de transport de l'eau, a été mesuré par différentes techniques [12].

Les auteurs [14, 30, 32, 13, 31, 29]: utilisent l'expression de Springer et al. [16], cette expression à une dépendance linéaire avec la teneur en eau.

$$n_d = \frac{2.5l}{22} \quad (\text{II.3})$$

S. Um et al. [17]: propose que le coefficient électro-osmotique est constant et égale à l'unité pour toute valeur de l .

Diverses expressions du coefficient de dragage électro-osmotique sont données dans le **tableau. II.2**:

Tableau. II.2: Expressions de coefficient électro-osmotique.

Coefficient de transport électro-osmotique (n_d)	références
$n_d = \frac{2.5l}{22}$	[14,30,13,31,29]
$n_d = \frac{2.5l}{22}$ $n_d = \frac{1}{(0.35l)^4} + \frac{1}{1.47^4} \frac{1}{l^{1/4}}$ $n_d = 1$	[32]
$n_d = 0.2l$, $l \leq 5$ $n_d = 1$, $5 \leq l \leq 14$ $n_d = 0.1875l - 1.625$, $l \geq 14$	[28]

$n_d = \begin{cases} 1, & l \leq 9 \\ 0.117l - 0.053, & l > 9 \end{cases}$	[18]
--	------

II.3.3. Coefficient de diffusion de l'eau

De même que le coefficient électro-osmotique, les valeurs du coefficient de diffusion effectif de l'eau dans la membrane $D_{H_2O}^m$ sont nombreuses. On a pu relever que ce coefficient dépend fortement de la teneur en eau de la membrane et de sa température de fonctionnement. Quelques relations sont données ci-dessous (**tableau. II.3**) en (m/S^2).

Tableau. II.3: Expressions de coefficient de diffusion.

Coefficient de diffusion de l'eau $D_{H_2O}^m (m/S^2)$	références
$D_{H_2O}^m = 10^{-10} \exp \left(\frac{2416}{303} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right) (2.563 - 0.33l + 0.0264l^2 - 0.000671l^3), \quad l \text{ en } \%$ $D_{H_2O}^m = 10^{-10} \exp \left(\frac{2416}{303} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right) (-1.25l + 6.65), \quad 3 \leq l \leq 4 \quad T : (K)$ $D_{H_2O}^m = 10^{-10} \exp \left(\frac{2416}{303} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right) (2.05l - 3.25), \quad 2 \leq l \leq 3$	[14]
$D_i^{eff} = D_i e^{1.5}$ e : porosité	[30]
$D_w = \left(11.102 + 9.129(1 - \exp(-0.108l)) \right) \left(\frac{E_m}{R} \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right)$ E_m : poids equivalent de l'ionomère $\frac{g}{mol_{SO_3}}$	[29]
$D_W^m = \begin{cases} 3.1 \cdot 10^{-7} l (e^{0.28l} - 1) e^{(-2346/T)}, & 0 \leq l \leq 3 \\ 4.17 \cdot 10^{-8} l (1 + 16l e^{-l}) e^{(-2346/T)} \end{cases}$ $D_{H_2} = 1.1 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T}{353} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{P} \right)$ $D_{O_2} = 3.2 \cdot 10^{-5} \left(\frac{T}{353} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{P} \right)$ $D_{H_2}^m = 2.59 \cdot 10^{-10}$ $D_{O_2}^m = 1.22 \cdot 10^{-10}$ $D_{H_2O} = 7.35 \cdot 10^{-5} \left(\frac{T}{353} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{P} \right)$	[32,17]

$D_W^m = 1.3' 10^{-10} \exp \left(\frac{2416}{T} - \frac{1}{303} \right)$ $D_{O_2}^m = 2.0' 10^{-10}$ $D_{H_2}^m = 7.9' 10^{-10}$	[27]
$D_m = 3' 10^{-10}$ $D_{H_2/H_2O}^{eff} = 1.63' 10^{-4}$ $D_{O_2/H_2O}^{eff} = 3.20' 10^{-5}$ $D_{O_2/N_2}^{eff} = 2.41' 10^{-5}$ $D_{H_2O/N_2}^{eff} = 3.35' 10^{-5}$	[23]
$D_W^m = \begin{cases} 3.1' 10^{-7} l (e^{0.28l} - 1) e^{(-2346/T)}, 0 \leq l \leq 3 \\ 4.17' 10^{-8} l (1 + 16l e^{-l}) e^{(-2346/T)}, l \geq 3 \end{cases}$ $D_{ij} = D_{ij}^0 (T_0, P_0) \frac{P_0}{P} \frac{T_0^{1.5}}{T^{1.5}}$ $D_{H_2/H_2O}^0 = 9.15' 10^{-5}, (T_0 = 307.1K, P_0 = 1atm)$ $D_{O_2/H_2O}^0 = 2.82' 10^{-5}, (T_0 = 308.1K, P_0 = 1atm)$ $D_{O_2/N_2}^0 = 2.2' 10^{-5}, (T_0 = 293.2K, P_0 = 1atm)$ $D_{H_2O/N_2}^0 = 2.56' 10^{-5}, (T_0 = 307.5K, P_0 = 1atm)$	[28]
$D_{H^+} = 4.5' 10^{-9}$ $D_{H_2} = 2.63' 10^{-6}$ $D_{O_2} = 5.2197' 10^{-6}$	[33]
$D_m = 1' 10^{-10} \exp \left(\frac{2416}{T} - \frac{1}{303} \right) (2.563 - 0.33l + 0.0264l^2 - 0.00067l^3)$ $D_{O_2} = 2.88' 10^{-10} \exp \left(\frac{2933}{T} - \frac{1}{313} \right)$ $D_{H_2} = 4.1' 10^{-7} \exp \left(\frac{2602}{T} - \frac{1}{313} \right)$	[21]
$D_m = 0.035' 10^{-4} (l/14) \exp \left(\frac{2436}{T} - \frac{1}{303} \right)$	[25]
$D_m = 4.1' 10^{-10} \frac{l^{0.15}}{25} \left(\frac{1}{l} + \tanh \left(\frac{l - 2.5}{1.4} \right) \right)$	[18]

$D(T) = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right) \frac{P_0}{P}$ $D_{H_2} = 2.63 \cdot 10^{-6}$ $D_{O_2} = 5.2197 \cdot 10^{-6}$ $D_{H_2}^m = 2.59 \cdot 10^{-10}$ $D_{O_2}^m = 2.0 \cdot 10^{-8}$	[36]
$D_m = D_m^0 \exp \left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right) \frac{1}{a} \frac{1}{17.81 - 78.9a + 108a^2}$ $D_m^0 = 2.642276e(-13) \text{ pour } l \text{ de } 1.23$ $D_m^0 = 7.75e(-11) \text{ pour } 1.23 \leq l \leq 6$ $D_m^0 = 2.5625e(-11) \text{ pour } 6 \leq l \leq 14$	[35,15]
$D_l = D_T D_l'$ $D_T = 10^{-10} \exp \left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right)$ $D_l' = \begin{cases} 1, & l \leq 2 \\ 1 + 2(l - 2), & 2 \leq l \leq 3 \\ 3 - 1.38(l - 3), & 3 \leq l \leq 4 \\ 2.563 - 0.33l + 0.0264l^2 - 0.000671l^3, & l \geq 4 \end{cases}$ $D_l = \frac{2.5}{22} (5.5 \cdot 10^{-11}) l' \exp \left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right)$ $D_l = (2.1 \cdot 10^{-7}) l' \exp \left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right)$	[37]

II.4. Modélisations des piles à combustibles PEMFC

Le transport de l'eau dans les cellules des PEMFC nécessite un compromis entre deux effets: d'un côté, la membrane doit être hydratée pour faciliter le transport du proton; la conductivité électrique de membrane augmente avec sa teneur en eau. De l'autre côté, l'excès d'eau peut s'accumuler dans les pores des gaz de la cathode et la couche de catalyseur, et bloque ainsi le transport d'oxygène, ce qui cause une perte de concentration significative. Donc un équilibre de transport de l'eau est nécessaire pour le bon fonctionnement d'une pile PEMFC [18].

II .4.1. Modèles unidimensionnels

Les modèles de la gestion de l'eau sont utiles pour décrire et obtenir une grande perspicacité dans les procédés de transport de masse. En général, il existe deux modèles de transport de l'eau dans la membrane: le modèle **hydraulique** et le modèle **diffusif**.

Dans le modèle hydraulique développé par **Bernardi et Verbrudgge [19]**, les auteurs supposent que la membrane est entièrement saturée avec de l'eau liquide, en grande partie transporté à partir des électrodes en phase liquide. Ce modèle ne peut pas être applicable dans le cas de l'alimentation par des gaz sec ou insaturés.

Springer et al. [16], présentent un modèle de diffusion qui décrit les mécanismes de la drague électro-osmotique et de la diffusion du transport de l'eau ainsi que le coefficient net de transport de l'eau dans la membrane en dehors de la réaction électrochimique dans la couche de catalyseur. Toutefois leur modèle de la couche de catalyseur n'est pas bien couplé avec les autres composants.

T.Okada et al.[20], utilisent une équation unidimensionnelle de transport de l'eau avec des conditions aux limites semi-infinies ou finie pour résoudre analytiquement le problème de la teneur en eau dans la membrane, et voir l'effet des paramètres appropriés d'une manière explicite de sorte que ces facteurs puissent être évalués systématiquement. Pour simplifier, seulement le cas des équations différentielles linéaires sur la diffusion de l'eau et de la drague électro-osmotique de l'eau a été considéré. L'effet de divers paramètres dans le fonctionnement d'une pile ainsi que celui de la membrane sur la concentration en eau a été évalué d'une manière systématique. Parmi les paramètres examinés, la densité de courant et la pénétration de l'eau sont essentiels pour la détermination de la teneur en eau dans la membrane. L'épaisseur de la membrane et le coefficient de diffusion de l'eau sont des paramètres importants dans le cas des conditions aux limites finis. La densité de courant influence la teneur en eau pendant le fonctionnement des cellules.

A.Rowe et X.Li [21], développent un modèle unidimensionnel, non-isotherme d'une pile PEMFC pour étudier l'effet des diverses conceptions et des conditions de fonctionnement sur, les performances de la cellule, la gestion thermique et de l'eau pour essayer de comprendre les mécanismes fondamentaux. Le modèle tient compte de, l'hydratation variable de la membrane, le changement de phase de l'eau dans les électrodes avec les jets des réactifs insaturés, et l'équation

d'énergie pour la distribution de la température à travers la cellule. Le modèle se compose de la cathode et de l'anode avec une membrane électrolyte, et des couches de catalyseur dans l'anode et la cathode. Les hypothèses prises en considération sont:

- le mélange de gaz est idéal;
- la viscosité des réactifs est négligeable;
- les réactifs sont humidifiés entièrement.

Ils constatent que :

- la distribution de la température dans la cellule PEMFC est affectée par le changement de phase de l'eau dans les électrodes, particulièrement pour le réactif insaturé à basse température de fonctionnement;
- ils observent qu'il est possible de réduire l'humidification dans l'anode pour satisfaire les demandes de flux de l'eau à travers la membrane à des pressions de fonctionnement élevées;
- la concentration en vapeur d'eau diminue dans l'anode à cause de l'hydratation réduite de la membrane.

Les résultats de la présente étude indiquent que la température et la pression de fonctionnement peuvent être optimisées, en se basant sur la performance des cellules et d'autres conditions de fonctionnement.

J.H.Nam et M.Kaviani [22], utilisent un modèle unidimensionnelle pour étudier la distribution de la cinétique de la condensation de la vapeur d'eau, la diffusion massique d'espèce, et le mouvement capillaire dans un milieu fibreux hydrophobe. Les effets du diamètre des fibres, de la porosité, de la pression capillaire sur la saturation de l'eau et la performance des cellules ont été examinés. La performance optimale est analysée par l'utilisation de la diffusion moyenne de deux couches.

J. Ramousse et al. [23], présentent un modèle unidimensionnel qui tient compte:

- de la diffusion de gaz dans les électrodes poreuses;
- de la diffusion de l'eau et du transport électro-osmotique au niveau de la membrane polymère;
- du transfert thermique dans l'ensemble électrodes-membrane (MEA) et des plaques bipolaires.

Ce modèle est construit en combinant des descriptions indépendantes des transferts de chaleur et de masse dans la cellule avec une troisième description des transferts couplés de charge et de masse dans les électrodes. Pour ce modèle basé sur l'équation de Butler-Volmer, la description de couche de diffusion de gaz proposé exige seulement des paramètres intrinsèques. Il permet l'évaluation des surtensions anodiques et cathodiques de telle sorte que les courbes simulées de polarisation montrent un comportement de Tafel. Le comportement de l'électrode et surtout les effets de la géométrie de la microstructure et des variations ioniques de la conductivité de la couche active, en particulier le cas de l'anode sèche a été examiné. D'ailleurs, la modification du modèle de la couche active prend en compte la simulation de l'inondation (flooding) de l'électrode. Les résultats prouvent également que les gradients thermiques dans le MEA pourraient mener à des contraintes thermiques dans le cas des densités de courants élevées. Une grande différence entre la température de l'air et l'hydrogène d'alimentation augmente ces contraintes thermiques.

Le transport de masse est décrit par l'équation de Stefan-Maxwell couplé avec le terme de diffusion de Knudsen dans les petites pores de la couche active:

$$\frac{dy_i}{dx} = \frac{RT}{p} \sum_{j=1}^n \frac{y_i N_j - y_j N_i}{D_{ij}} - \frac{N_i}{D_i} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (\text{II.4})$$

Le coefficient de diffusion de Knudsen été exprimé par la relation:

$$D_i^k = d_{pore} \frac{x}{3e_{act}} \sqrt{\frac{8RT}{P M_i}} \quad (\text{II.5})$$

d_{pore} : Diamètre équivalent de pore.

x : Tortuosité.

II.4.2. Modèles bidimensionnel

Le modèle unidimensionnel est si simple qu'il néglige les variations de la teneur en eau de la membrane et la concentration des gaz le long du canal. Ce modèle ne peut pas simuler la variation de concentration d'espèces dans la section transversale et la direction de l'écoulement. Il ne peut pas être employé pour optimiser des conditions de fonctionnement et pour prévoir les performances des PEMFC à grandes surfaces actives.

Pour étudier et optimiser la distribution des gaz, la teneur en eau de la membrane, la densité de courant et le transport de l'eau le long du canal, des modèles bidimensionnels ont été développés par de nombreux auteurs :

D. Singh et al. [24], présentent un modèle bidimensionnel isotherme pour une cellule complète. Le modèle explique:

- le transport d'électrons;
- la diffusion des gaz dans l'anode et la cathode;
- l'activation des réactions électrochimiques;
- la migration des protons de l'anode à la cathode par l'intermédiaire de la membrane;
- le transport de l'eau dans la membrane et les électrodes.

Dans cette étude les auteurs suppose que, la cellule fonctionne dans des conditions régulières et uniformes de la température, les gaz sont parfaits, les couches de catalyseur sont plus minces que celles de diffusion de gaz et sont traités comme interfaces minces. Le potentiel thermodynamique d'équilibre est calculée en utilisant l'équation de Nernst, et la cinétique de réaction est déterminée en utilisant l'équation de Butler-Volmer. La méthode des volumes finis est développée pour résoudre le système d'équations différentielles. Les performances de la cellule déterminées par ce modèle sont, en général, plus conservatives que celles obtenues par les processus unidimensionnel. Les conséquences du modèle 2-D sont:

- une légère diminution de la tension de cellules;
- la polarisation de la concentration a lieu aux densités de courant plus faibles;
- l'augmentation de l'humidification aux faibles densités de courant;

Les résultats indiquent que la perte de potentiel de la cathode, liée à la lenteur de la réaction d'O₂, est dominante à toutes les densités de courant. Les simulations prouvent également que le modèle 2-D a un effet significatif sur la gestion de l'eau et sur quelques aspects de la performance des cellules.

I.M.Hsing et P.Futerko [25], développent un modèle bidimensionnel basé sur, l'électrochimie, le transport de masse dans les canaux de gaz, la diffusion des gaz dans les électrodes, et la membrane d'une PEMFC. La méthode des éléments finis à été appliqué au modèle d'équilibre de l'eau sans humidification externe des réactifs. Le flux des gaz, la distribution de pression, la fraction molaire de gaz, le contenu d'eau dans la membrane sont résolus dans une forme bidimensionnelle par l'utilisation: de la continuité, du potentiel de flux, et de l'équation de Stefan-Maxwell. Les calculs de la fraction de l'eau produite du coté anode montrent un accord avec des données expérimentales pour une large gamme des stœchiométries d'hydrogène et d'oxygène, de la densité de courant, et de la température de cellules.

P. Costamagna [26], développent un modèle basé sur l'étude de transport de charge, de masse, de quantité de mouvement et d'énergie dans la PEMFC; il est validé par des données expérimentales. Le modèle permet l'identification de la distribution des paramètres physico-chimique dans la PEMFC, en particulier, les zones de la cellule où se produisent la déshydratation de la membrane et la condensation de l'eau. La température et l'hydratation doivent être choisies soigneusement pour obtenir une performance satisfaisante. La température maximale locale (au-dessus de 130°C , à 1 atm) cause de l'irréversibilité de la dégradation de la membrane, tandis que la déshydratation locale mène à une diminution réversible de l'efficacité du processus de conversion. En outre, la condensation de l'eau dans le distributeur de gaz peut mener à l'occlusion d'un canal de gaz et peuvent causer des interruptions périodiques pour l'opération du système.

L. You, H. Liu [13], développent un modèle bidimensionnel d'un écoulement diphasique de mélange pour décrire le flux et le transport dans la cathode d'une pile PEMFC (y compris la diffusion de gaz et la couche de catalyseur). Les conditions aux limites à l'interface de la couche de diffusion et du catalyseur couplent l'écoulement, transport, potentiel électrique et la densité de courant dans l'anode, la couche de catalyseur de la cathode et la membrane. Ce modèle est comparé aux résultats expérimentaux et des accords raisonnables sont constatés, ce qui permet de discuter l'influence des principaux paramètres sur le transport de l'eau à travers la membrane. En étudiant les influences de l'eau et de la gestion thermique sur le flux biphasé, ils constatent que les caractéristiques de l'écoulement biphasique dans la cathode dépendent de la densité de courant, de la température de fonctionnement et des températures d'humidifications de la cathode et de l'anode. Les hypothèses utilisées sont:

- l'écoulement est partout laminaire;
- l'état stationnaire;
- la couche de diffusion de gaz, la couche de catalyseur et la membrane sont considérées comme des milieux poreux isotropes;
- le domaine est isotherme.

Les auteurs concluent que le coefficient net de transport de l'eau dépend de la densité de courant de fonctionnement, de l'activité de l'eau sur les deux côtés cathode et anode, de la pression partielle de l'eau sur les deux côtés, et des propriétés de la membrane. Le mode biphasique fournit une simulation plus réaliste de l'écoulement et du transport dans la PEMFC, c'est un outil très valable pour l'eau et la gestion thermique, aussi bien que pour la conception et le fonctionnement d'une pile PEMFC.

Le transport net de l'eau par la membrane peut être représenté par :

$$a = \frac{2.5l}{22} - D_w \frac{F}{I_{avg}} \frac{dC_w}{dy} - C_w \frac{k_m}{m} \frac{F}{I} \frac{dP_w}{dy} \quad (II.6)$$

$$a = n_d - n_{diff} - n_{hyd} \quad (II.7)$$

I : La densité de courant local.

k_m, m, p_w, C_w : Sont respectivement la perméabilité de l'eau dans la membrane, la viscosité dynamique de l'eau, la pression et la concentration de l'eau dans la membrane.

S.H.Ge et B.L.Yi [14], présentent un modèle bidimensionnel pour une cellule PEMFC dans lequel le transport de l'eau dans la membrane par drague électro-osmotique, la diffusion et la différence de pression sont pris en considération. Le modèle décrit l'effet:

- du mode d'écoulement (Co-courant et contre courant) avec des gaz sec et à différentes humidités;
- des conditions de fonctionnement;
- de l'épaisseur de la membrane sur le transport de l'eau;
- la résistance ohmique et la distribution de l'eau dans la membrane;
- la distribution de la densité de courant le long du canal;
- la performance de PEMFC.

Les simulations montrent que la teneur en eau de la membrane et la densité de courants sont très faibles dans la région d'admission des gaz avec une faible humidité en mode Co-courant. Le mode contre courant ne se montre pas avantageux avec des gaz réactifs; hautement humidifiée ou saturé. La différence de pression peut être employée pour améliorer la performance des cellules. Les résultats montrent, qu'une pression plus élevée de la cathode peut être employée pour réduire le problème de déshydratation, et que la teneur en eau de la membrane et la performance d'une pile augmentent avec la diminution de l'épaisseur de la membrane. Les hypothèses prises en considération sont:

- la température est uniforme dans tous les canaux de gaz et l'assemblage membrane-électrodes;
- le transport de masse (l'eau) dans les électrodes est considéré seulement le long de la direction du transport de l'eau;
- la diffusion de gaz par le catalyseur est négligeable;
- le transport de l'eau liquide n'est pas un processus limité;

- le changement de pression de gaz provoquée par les effets capillaires a un effet négligeable sur le transport des gaz;
- les pores de l'électrode pour l'écoulement de gaz sont séparées de celles pour l'eau liquide.

Le transport de l'eau par la membrane peut être écrit comme suit :

$$N_{w,y} = \frac{2.5l}{22} \frac{I(x)}{F} - \frac{k_p}{m} l c_f \frac{p_c - p_a}{d_m} - D_m c_f \frac{dl}{dy} \quad (\text{II.8})$$

Ou :

$I(x)$: La densité de courant local.

k_p, m, p, c : Sont respectivement la perméabilité de l'eau dans la membrane, la viscosité de l'eau, la pression et la concentration de l'eau dans la membrane.

Le transport de masse est décrit par l'équation de Stefan-Maxwell:

$$\frac{dx_i}{dy} = \frac{RT}{p D_{ij}^{eff}} (x_i N_j - x_j N_i), i = 1, 2, \dots, k \quad (\text{II.9})$$

D_{ij}^{eff} : La diffusivité binaire effective de la paire i-j.

$$D_{ij}^{eff} = D_{ij} e^{1.5} \quad (\text{II.10})$$

D_{ij} : Coefficient de diffusion binaire.

$$D_{ij} = 1.8583 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right)}}{(p/p_o) d_{ij}^2 W_D} \quad (\text{II.11})$$

m_i, m_j : Les masse moléculaire de i, j.

d_{ij} : unite d'Angström.

W_D : La fonction sans dimension de la temperature et du champ potentiel intermoléculaire pour les molécules i, j.

N.P. Siegel et al. [27], présentent un modèle bidimensionnel qui inclue le transport de l'eau liquide dans les électrodes poreuses et le transport d'espèces gazeuses, protons, énergie, et l'eau dissous dans le polymère. Le modèle assume que l'eau liquide est transporté par la pression capillaire dans les couches de diffusion de gaz et des couches de catalyseur et par convection dans les canaux des gaz. Le modèle reflète l'influence de nombreux paramètres sur la performance de la pile comprenant la géométrie, la porosité des matériaux des cellules, la surface

active, les propriétés du polymère, la composition de la couche catalytique. Les résultats sont validés par des données expérimentales. Les résultats du modèle montrent que pour simuler le fonctionnement exact d'une cellule, le transport de l'eau liquide doit être considéré comme conséquence d'une perte de performance même à faible densité de courant. En outre, le transport de l'eau à travers la partie de polymère de la couche de catalyseur et la membrane joue un rôle important en ce qui concerne les pertes ohmiques et le transport des réactifs a des restrictions à la cathode. Le modèle prévoit une quantité nette de transport de l'eau à travers la membrane entre 0.16 et 0.34 mole d'eau par mole des protons transportés de l'anode à la cathode. Ceci présente 20 - 40% de la quantité totale d'eau accumulée à la cathode, qui est une combinaison de l'eau produite électrochimiquement et de celle transportée par drague électro-osmotique. La partie des pores remplies de l'eau liquide est plus importante dans la couche du catalyseur près de l'entrée de la cellule.

G.H. Guvelioglul, H.G. Stenger [28], développent un modèle bidimensionnel isotherme d'une cellule de carburant. Le transport de masse, la quantité de mouvement, et les processus électrochimiques dans l'électrolyte et les couches catalytique ont été simulés. La méthode des différences finies est utilisée pour résoudre ce modèle à plusieurs composantes de transport couplé avec, le flux dans le milieu poreux, le potentiel électrique, la cinétique électrochimique et le flux de l'eau dans la membrane. Les courbes de modèle sont comparées à des résultats expérimentaux et une bonne concordance a été trouvée. L'équilibre complexe de l'eau dans la membrane a été étudié et les conditions de fonctionnement où la membrane devient déshydratée ont été identifiées. Les effets de la largeur du canal et les dimensions de la plaque bipolaire, la porosité, l'humidité relative des gaz d'entrée sur les performances des cellules ont été évaluées.

Les auteurs constatent que des canaux et des plaques bipolaires sont exigées pour obtenir des densités de courant plus élevées. L'augmentation de la porosité des électrodes aide le transport de masse. L'effet d'humidité relative du gaz de l'anode s'est avéré la condition la plus critique qui affecte la performance de la cellule. En outre, la conception des cellules, les dimensions géométriques des canaux et des plaques bipolaires, l'épaisseur des électrodes et de la membrane, la porosité et la conductivité des électrodes doivent être choisies soigneusement pour les différentes applications. Les hypothèses prises en compte sont:

- le mélange du gaz est idéal;
- le modèle monophasique;
- les électrodes et la membrane sont isotropes et homogènes;
- la membrane est considérée imperméable pour la phase gazeuse;

- la résistance de contact est négligeable;
- les couches de catalyseur sont considérées en tant que frontières réactives.

Le transport de masse est décrit par l'équation de Stefan-Maxwell:

$$\tilde{N}x_i = \sum_{j=1}^N \frac{1}{cD_{ij}}(x_j N_i - x_i N_j), i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II.12})$$

D_{ij} : La diffusivité binaire effective de pair i-j.

$$D_{ij} = D_{ij}^0(T_0, P_0) \left(\frac{P_0}{P} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5} \quad (\text{II.13})$$

D_{ij}^0 : La diffusivité binaire à la pression atmosphérique p_{atm} et à la température de référence T_0 .

H. Sun et al. [29], développent un modèle biphasique pour une cellule PEMFC. Le modèle basé sur celui de l'écoulement de mélange est employé dans la cathode et l'anode et ainsi employé dans les deux canaux en plus des deux (GDL) et de deux couches de catalyseur. Le modèle couple l'écoulement, l'espèce, le potentiel électrique et la distribution de densité de courant respectivement dans, les canaux de cathode et l'anode, la couche de diffusion de gaz, les couches de catalyseur et la membrane. Ce modèle est utilisé dans le côté anode, et le transfert de quantité de mouvement entre le liquide et les phases gazeuse due au changement de phase est pris en compte. Le modèle est employé pour étudier les effets de divers paramètres de fonctionnement, et spécifiquement la distribution de l'eau à travers différentes parties d'une cellule. Les auteurs concluent que:

- dans la couche de catalyseur de la cathode, la fraction de masse totale d'eau augmente de son interface avec la GDL à son interface avec la couche de catalyseur;
- dans une certaine gamme de température et d'humidification du gaz du jet, la fraction de masse totale de l'eau dans la couche catalytique de la cathode et la conductivité ionique de la membrane augmentent avec la température de fonctionnement des cellules; cela est due au taux de génération de l'eau plus élevé;
- la fraction de masse totale de l'eau dans la couche de catalyseur de la cathode et la fraction volumique de l'eau liquide (saturation liquide) dans le canal de la cathode et de la GDL augmentent avec la pression de fonctionnement due au taux élevé de génération de l'eau et à la faible fraction de vapeur dans la phase gazeuse;

- pour le flux contre-courant, généralement la fraction de masse totale et la fraction volumique de l'eau liquide dans la GDL de l'anode et la couche de catalyseur augmentent le long du sens d'écoulement dans l'anode.

B.Cheng et al. [30], présentent un modèle bidimensionnel, isotherme, qui s'intéresse principalement à l'étude de la gestion de l'eau et qui inclut toutes les parties de la PEMFC, excepté la couche de catalyseur de l'anode. L'équation de transport de l'eau à travers la membrane inclue les termes de diffusion, la drague électro-osmotique et négligé le gradient de pression entre l'anode et la cathode. Les restrictions considérées sont:

- les couches de diffusion de gaz, la couche de catalyseur, et la membrane sont toutes isotropes;
- l'état stationnaire;
- la température de cellules demeure constante;
- toutes les espèces ont lieu dans la phase gazeuse et le changement de phase de l'eau n'est pas inclus;
- Le mélange de gaz est considéré comme étant un gaz idéal.

Le modèle est employé pour étudier les effets de quelques paramètres structuraux, tels que la taille de la nervure, et les diverses conditions de fonctionnements comprenant le débit de gaz, la température des cellules, la pression, l'humidification et l'humidité relative à l'entrée. Les résultats montrent que la gestion de l'eau peut être mieux contrôlée par la régulation des conditions de fonctionnement dans l'anode. Le modèle ne peut pas distinguer les modes de flux co-courant et contre courant.

Le coefficient de transports de l'eau net:

$$a = \frac{2.5l}{22} - D_w^m \frac{F}{I_{avg}} \frac{r_{m,dry}}{M_{m,dry}} \frac{dl}{dy} \quad (II.14)$$

$$a = n_{drag} - n_{dif} \quad (II.15)$$

D_w^m : Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane.

$r_{m,dry}$, $M_{m,dry}$: Sont respectivement la densité et la masse moléculaire de la membrane sèche.

L. You et H. Liu [31], développent un modèle mathématique bidimensionnel biphasique avec un ensemble d'équations régissant pour tous les composants de la PEMFC. Ce modèle couple le flux, l'espèce, le potentiel électrique et la distribution de la densité de courant respectivement dans, les deux canaux d'écoulement (anode et cathode), les deux couches de diffusion des gaz, les deux couches de catalyseur, et la membrane. Dans le catalyseur de la

cathode, un modèle pseudo-homogène est employé. Pour le transport de l'eau dans la membrane, le modèle inclue la drague électro-osmotique, la diffusion et la perméabilité hydraulique. La variation de la conductivité et de la géométrie avec la teneur en eau dans la membrane sont également incorporés dans le modèle. Les équations régissant des cotés cathode et anode, aussi bien que ceux pour la membrane sont couplés dans un modèle d'écoulement biphasique, ainsi ils peuvent fournir des informations sous l'effet de divers paramètres. Spécifiquement, la teneur en eau dans les canaux de l'anode et de la cathode, les couches de diffusion de gaz et les couches de catalyseurs sont couplées par le transfert de l'eau dans la membrane, donc la distribution réelle de l'eau dans toute la cellule peut être obtenue.

S.Um et C.Y. Wang [32], développent un modèle CFCD (Computational Fuel Cell Dynamics) pour une cellule PEMFC pour expliquer les divers modes de transport de l'eau (diffusion, convection et drague électro-osmotique) dans l'électrolyte et sont incorporés dans l'équation de transport. Les effets d'arrangement d'écoulement, l'épaisseur de la membrane, et l'humidité du gaz à l'entrée, sur la performance de la pile, ont été analysés pour élucider les caractéristiques de transport de l'eau.

Ils démontrent que les membranes plus épaisses rapportent non seulement des résistances ohmiques plus élevées mais également moins de flux de l'eau par diffusion à travers la membrane. Ils constatent qu'une faible humidification des gaz d'admission peut produire une densité de courant équivalente à une humidification complète à basse tension avec une conception de contre-courant. Cette dernière conception crée la circulation interne de l'eau, ce qui facilite l'hydratation de la membrane. Les gaz secs d'entrée peuvent être une source d'énergie alternative pour un portatif électronique à condition que la circulation interne de l'eau peut être utilisé pour éliminer le besoin de n'importe quelle humidification externe.

H.C. Liu et al. [33], présentent un modèle numérique bidimensionnel d'une PEMFC avec la conception d'un canal d'écoulement conique à la cathode pour examiner le transport de gaz de réactif et les performances d'une cellule PEMFC. Ils prévoient qu'avec la réduction de la profondeur du canal le long de la direction de l'écoulement, le gaz de réactif dans le canal conique peut être accéléré et forcer, la diffusion des gaz pour augmenter la réaction électrochimique et ainsi augmenter la performance de la pile. Les effets de la formation de l'eau liquide sur le transport du gaz de réactif sont pris en considération dans cette étude. Les résultats numériques indiquent que la performance des cellules peut être augmentée avec le canal conique,

et le perfectionnement est plus apparent à une basse tension. Les résultats indiquent que l'eau liquide influence la performance de cellules et l'effet devient significatif à faibles tensions.

H.Wu et al. [18], développent un modèle bidimensionnel qui représente chacun des quatre processus:

- le transport d'espèce;
- double couche électrique charge/décharge;
- le transport de l'eau dans la membrane;
- le transfert thermique par l'utilisation de différents types de la membrane (Nafion 112, Nafion 115, Nafion 117).

Cette étude inclue toute la cellule PEMFC. L'effet de l'épaisseur de la membrane sur la performance de la cellule est étudié. Le flux convectif dans les canaux des gaz est négligé, l'eau liquide est présente dans l'électrolyte et la vapeur dans la GDL; dans la couche de catalyseur, les deux phases coexistent dans l'équilibre thermodynamique. Dans la GDL, le changement de phase de l'eau est négligé et l'eau existe sous forme de vapeur seulement. Les résultats montrent que la réponse dynamique du temps augmente avec l'épaisseur de la membrane et le Nafion 112 présente la meilleure performance dynamique. Les processus de la membrane hydratation/déshydratation sont analysés par la distribution passagère de la teneur en eau le long des deux directions.

Les résultats indiquent que la membrane devient hydraté/déshydraté plus rapidement dans la région sous le canal. L'inclusion des procédés de transfert thermique a une influence significative sur la réponse dynamique de cellules. La réponse des cellules est plus lente si leur tension est augmentée ou si l'humidité relative est diminuée, ce qui provoque dans les deux cas une diminution de la densité de courant. Dans l'autre côté, quand la cellule fonctionne à faible humidité relative, la membrane déshydratée peut réserver plus d'eau que la membrane entièrement humidifiée. Ainsi la réponse dynamique de la cellule devient plus lente. Le temps de réponse peut être doublé si l'humidité relative est réduite par moitié.

D.Natarajan et T.V.Nguyen [34], développent un modèle pseudo-tri-dimensionnel pour la cathode d'une cellule PEMFC, avec l'utilisation d'un distributeur conventionnel de gaz. Les résultats du modèle ont été comparés au modèle bidimensionnel existant. Le modèle a été employé pour obtenir un aperçu qualitatif de la distribution de l'eau liquide dans la couche de diffusion de gaz et son effet sur la distribution des espèces réactives. La température, le débit stoechiométrique et l'humidité des gaz d'admission ont été évalués. En outre, les prédictions dans

les modèles bi et tridimensionnel ont été évaluées en respectant les données expérimentales. Le modèle tridimensionnel qui a inclus la dimension de la longueur du canal a expliqué la diminution de la concentration en oxygène dans le canal dû à la consommation, à la dilution et à ses effets sur les performances de la cathode. Des débits stœchiométriques plus élevés résultent de la distribution uniforme de la densité de courant le long du canal donnent une meilleure performance de la cathode. Il s'avère que la performance de la cathode diminue avec l'augmentation de l'humidité d'admission.

Les résultats du modèle tridimensionnel suggèrent que la distribution de la densité de courant le long du canal dépend fortement du profil de la concentration en oxygène le long du canal. Le profil de l'oxygène est influencé par la consommation provoquée par la réaction électrochimique et par la dilution due à l'évaporation de l'eau. La contribution relative de ces deux phénomènes est influencé par des conditions de fonctionnement comme le flux stœchiométrique, l'humidité d'entrée et la température de fonctionnement.

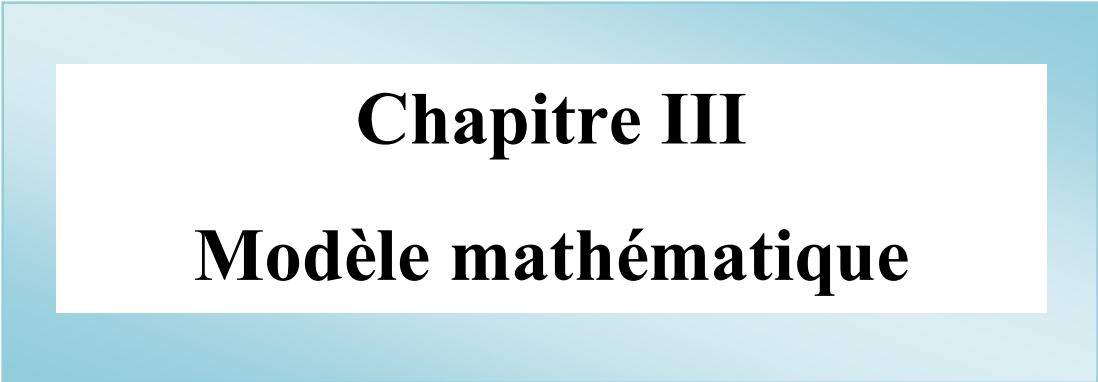
S.Um et C.Y.Wang [17], présentent un modèle numérique dynamique des cellules (CFCD) pour élucider les interactions tridimensionnelles entre le transport de masse et la cinétique électrochimique dans les piles (PEMFC) avec le champ d'écoulement direct et interdigitale. Le modèle membrane électrode assemblée (MEA) explique le transport de l'eau à travers la membrane. Le domaine d'études est le canal de gaz, la couche de diffusion de gaz, la couche de catalyseur pour les deux côtés anode et cathode et la membrane. Les hypothèses utilisées sont:

- le mélange de gaz est idéal ;
- l'écoulement incompressible et laminaire (petits gradient de pression et du nombre de Reynolds);
- les électrodes, les couches de catalyseur et la membrane sont isotropes et homogènes;
- la température de la pile est constante;
- les pertes ohmiques sont négligeables.

Les résultats du modèle indiquent que la convection forcée induite par le champ d'écoulement améliore sensiblement le transport de masse de l'oxygène et le déplacement de l'eau dans la couche de catalyseur, menant ainsi à un transport de masse plus important et limite la densité de courant par rapport à celle du champ d'écoulement droit.

G. Karimi et X. Li [12], développent un modèle d'écoulement électro-osmotique dans une membrane polymère en incorporant l'effet électrocinétique. Les principaux paramètres qui influent sur les performances des cellules PEMFC sont identifiés. Les équations de Poisson-Boltzmann et Navier-Stokes ont été résolus numériquement pour déterminer l'écoulement électro-osmotique et le coefficient de drague électro-osmotique à travers la membrane sous différentes conditions géométriques de fonctionnement.

En se basant sur le modèle physique et les résultats numériques, les conclusions suivantes peuvent être introduites: le flux électro-osmotique à travers un seul pore augmente d'une façon non linéaire avec son volume. Le coefficient de drague électro-osmotique augmente avec le diamètre du pore. L'épaisseur de la membrane a un effet significatif sur l'écoulement électro-osmotique. A une tension de cellule constante, des membranes plus épaisses (par exemple Nafion 117) fournissent plus de résistance pour l'écoulement électro-osmotique. Cependant le coefficient de drague électro-osmotique n'est pas affecté par l'épaisseur de la membrane. A cause des diamètres très petits des pores (par exemple $\leq 50 \text{ \AA}$), la différence de pression exigée pour arrêter l'écoulement électro-osmotique est très grande. En présence de l'acide sulfonique l'électro-osmotique augmente avec la concentration de l'acide.



Chapitre III

Modèle mathématique

III.1. Description du modèle

La figure (III.1) présente schématiquement le modèle bidimensionnel d'une cellule PEMFC divisée en trois régions: la couche de diffusion de gaz anodique, la membrane polymère, la couche de diffusion de gaz cathodique; les couches de catalyseur anodique et cathodique sont assimilées à des interfaces. Le flux des gaz dans les canaux n'est pas inclut dans ce modèle. Pour ce modèle, aussi nous supposons qu'il n'y a pas d'eau liquide dans les couches de diffusion. De cette manière, il ne reste qu'une phase gazeuse à considérer pour la diffusion.

Nous considérons une pile alimentée en hydrogène coté anodique et en oxygène coté cathodique. Des deux cotés les gaz sont humidifiés avant leur entrée en pile afin de réduire la résistance protonique de la membrane. Les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène sont supposées se dérouler dans les couches réactives catalytiques.

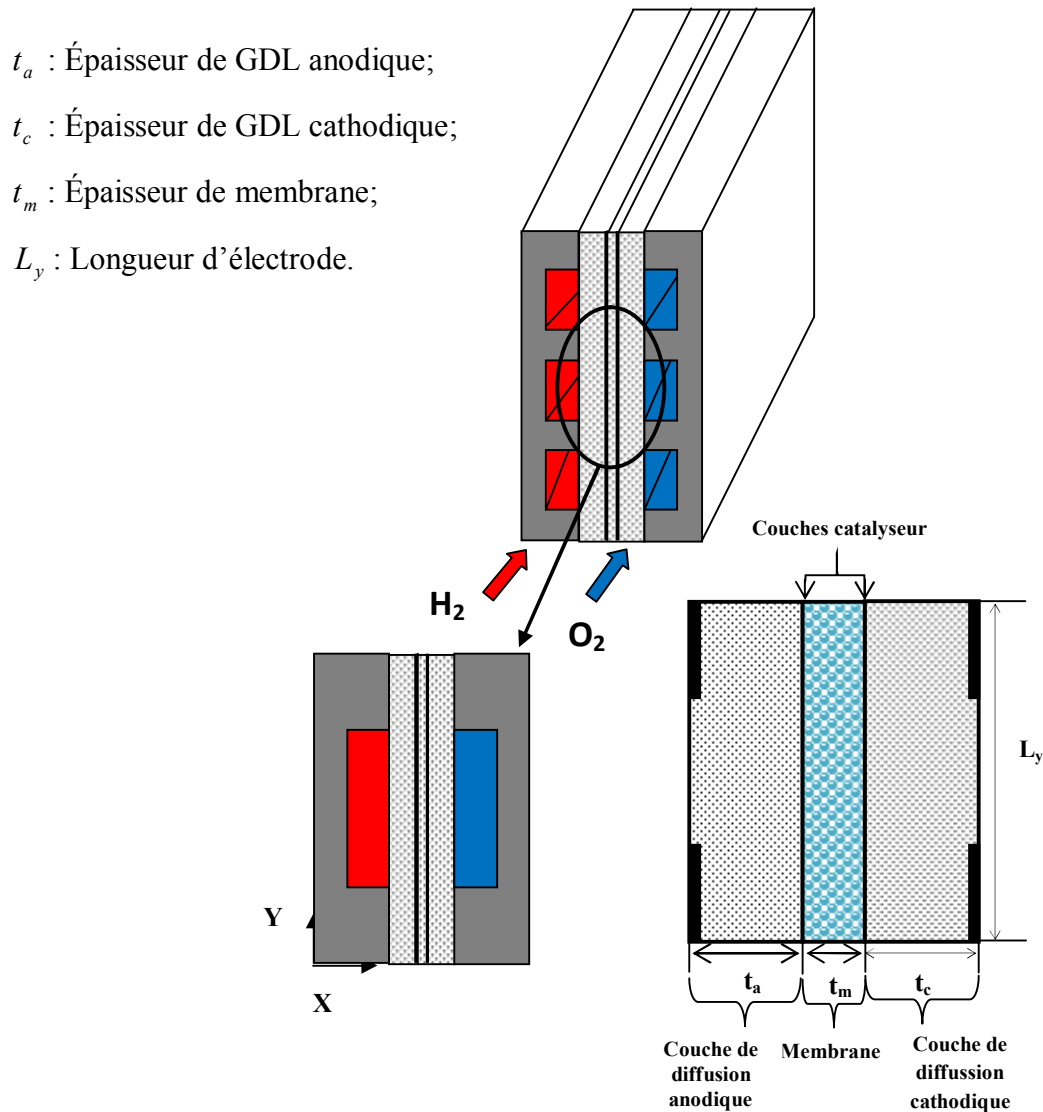


Figure.III.1: Présentation de domaine d'étude de la pile PEMFC.

Dans ce modèle, La forme des équations mathématiques de transport et les termes sources présentés peuvent changer d'un composant à un autre de la pile à combustible, c'est-à-dire chaque élément possède sa propre équation.

La couche de diffusion, la couche de catalyseur et la membrane sont considérées comme des milieux poreux.

III.1.1. Hypothèses du modèle

Le présent modèle suppose que :

- Régime permanent,
- Modèle monophasique: La phase est gazeuse dans les diffuseurs et liquide dans la membrane,
- La membrane est considérée imperméable aux gaz,
- La résistance de contact est négligeable,
- Les mélanges gazeux sont parfaits,
- Les électrodes, les couches catalytiques et la membrane sont homogènes et isotropes,
- La membrane est électriquement neutre,
- La température de la cellule est constante,
- Les couches du catalyseur sont beaucoup plus minces de l'ordre de 10 μm que les couches de diffusion de l'électrode ou de la membrane, et sont traités en tant qu'interfaces minces.

III.1.2. Les équations gouvernantes

Le modèle consiste en un seul système d'équations à dérivées partielles non linéaires représentant les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement, de la continuité, et de l'énergie. Les équations de conservation sont écrites sous forme vectorielle.

➤ **Continuité :**

$$\tilde{N}(er \vec{U}) = 0 \quad (\text{III.1})$$

➤ **Equation de quantité de mouvement (la loi de Darcy) :**

$$\vec{U} = - \frac{k_p}{me} \tilde{N}P \quad (\text{III.2})$$

➤ **Equation de conservation de masse :**

$$\tilde{N}(e\overline{U}C_k) = \tilde{N}(D_k^{eff}\tilde{N}\overline{C_k}) + S_k \quad (III.3)$$

➤ **Equation d'énergie :**

$$e r C_p \tilde{N}(\overline{UT}) = \tilde{N}(k^{eff}\tilde{N}T) + S_T \quad (III.4)$$

Où $\overline{U}$, P , C_k , T représentent respectivement le vecteur vitesse intrinsèque du fluide, la pression, la concentration molaire de l'espèce chimique k et la température.

III.1.2.1. Couche de diffusion de gaz

Dans les couches de diffusion de gaz pour les deux cotés anode et cathode, l'équation de continuité, les équations de quantité de mouvement, les équations de conservation des espèces et celles d'énergie s'écrivent :

➤ **Equation de continuité**

$$\frac{\nabla_x e_d U}{\nabla_x} + \frac{\nabla_y e_d V}{\nabla_y} = 0 \quad (III.5)$$

➤ **Equation de quantité de mouvement**

Dans la distribution de gaz dans les électrodes, la loi de Darcy est employée pour modéliser le flux dans les milieux poreux avec le gradient de pression comme force d'entraînement. La loi de Darcy est basée sur l'homogénéisation des milieux poreux et des fluides dans un milieu simple et n'exige pas une description géométrique détaillée de structure de pore [28]. La loi de Darcy considère que le vecteur vitesse est déterminée en fonction du gradient de pression, de la viscosité de fluide, et de la structure des milieux poreux:

Pour l'axe x:

$$U = - \frac{k_p}{m.e_d} \tilde{N}P \quad (III.6)$$

Pour l'axe y:

$$V = - \frac{k_p}{m.e_d} \tilde{N}P \quad (III.7)$$

Où:

U , V : les vecteurs vitesse;

k_p : la perméabilité de gaz;

μ : la viscosité du gaz;

p: est la pression.

Equation de pression

A partir des équations de continuité et de quantité de mouvement on peut déterminer l'équation de pression :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho}{m} \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\rho}{m} \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \right) = 0 \quad (III.8)$$

➤ Equation de conservation des espèces

L'équation de conservation des espèces est donnée par :

Pour l'anode:

$$U \frac{\partial e_d C_k}{\partial x} + V \frac{\partial e_d C_k}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} (D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial y}) \quad (III.9)$$

Où k : H_2 et H_2O

Pour la cathode:

$$U \frac{\partial e_d C_k}{\partial x} + V \frac{\partial e_d C_k}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} (D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial y}) \quad (III.10)$$

Où k : O_2 et H_2O

D_k^{eff} : représente le coefficient de diffusion du milieu poreux; il est obtenu par l'utilisation de la corrélation de Bruggeman [30] :

$$D_k^{eff} = D_k e^{1.5} \quad (III.11)$$

D_k : coefficient de diffusion, fonction de la température et de la pression S.Um et al. [36]:

$$D(T) = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (III.12)$$

ε : la porosité de chaque zone de milieu poreux.

➤ Equation d'énergie

$$e_d r c_p U \frac{\partial T}{\partial x} + V \frac{\partial T}{\partial y} = k^{eff} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (III.13)$$

III.1.2.2. Couche catalyseur

L'épaisseur de la couche active de l'anode et de la cathode est négligée; les électrodes sont considérées comme des interfaces entre la membrane et les couches de diffusion de gaz. Les équations régissant pour la couche catalyseur de l'anode et de la cathode sont les mêmes que

celles du GDL excepté les équations de conservation des espèces où on ajoute le terme source qui explique le phénomène de la réaction électrochimique. L'équation de continuité et l'équation de quantité de mouvement restent applicables dans cette couche de catalyseur pour l'anode et la cathode.

➤ **Equation de continuité**

$$\frac{\partial}{\partial x} (r_{cat} U) + \frac{\partial}{\partial y} (r_{cat} V) = 0 \quad (III.14)$$

➤ **Equation de quantité de mouvement**

Pour l'axe x:

$$U = - \frac{k_p}{m_{cat}} \tilde{N} P \quad (III.15)$$

Pour l'axe y:

$$V = - \frac{k_p}{m_{cat}} \tilde{N} P \quad (III.16)$$

➤ **Equation de conservation des espèces**

$$U \frac{\partial}{\partial x} (r_{cat} C_k) + V \frac{\partial}{\partial y} (r_{cat} C_k) = \frac{\partial}{\partial x} (D_k^{eff} \frac{\partial}{\partial x} (r_{cat} C_k)) + \frac{\partial}{\partial y} (D_k^{eff} \frac{\partial}{\partial y} (r_{cat} C_k)) + S_k \quad (III.17)$$

➤ **Équation d'énergie**

$$r_{cat} U \frac{\partial}{\partial x} (C_p T) + V \frac{\partial}{\partial y} (C_p T) = k^{eff} \frac{\partial}{\partial x} (\frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} (T)) + \frac{\partial}{\partial y} (\frac{1}{y^2} \frac{\partial}{\partial y} (T)) + S_T \quad (III.18)$$

Le terme source de la chaleur dans l'équation d'énergie est :

$$S_T = i h + \frac{i^2}{s_{ct}} \quad (III.19)$$

Dans laquelle le premier terme est la chaleur produite par la surtension d'activation et le second terme est la chaleur produite par effet Joule.

i. Réactions électrochimiques et les termes sources des espèces

Pour déterminer le terme source des espèces dans la couche de catalyseur, on doit définir les réactions électrochimiques des espèces.

La réaction électrochimique générale est donnée par :



b_k : est le coefficient stœchiométrique d'espèce k ;

B_k : est le composé chimique de la même espèce k ;

Le taux de consommation des espèces est lié à la densité volumique du courant J ($A.m^{-3}$). Cette relation est exprimée par:

$$S_k = - \frac{b}{nF} J \quad (\text{III.21})$$

Par convention, le signe du taux de consommation ou la production des espèces est déterminé par le courant électrique. Par exemple, à la cathode, si l'axe des abscisses est dirigé de l'anode vers la cathode, le courant électrique augmente de sorte que le taux de production d'espèces soit choisi positif.

La réaction électrochimique à l'anode s'écrit comme suit:



sa forme générale est la suivante :



Le terme source S_k qui est le taux de consommation ou de production de chaque espèce du côté gauche de l'équation (III.23) est donné par :

$$S_{H^+} = - \frac{2}{2F} J_a = \frac{1}{F} J_a, \quad S_{H_2} = - \frac{1}{2F} J_a \quad (\text{III.24})$$

La réaction électrochimique à la cathode s'écrit comme suit :



sa forme générale est la suivante :



Le terme source S_k qui est le taux de consommation ou de production de chaque espèce du côté gauche de l'équation (III.26) est donné par :

$$S_{H^+} = - \frac{2}{2F} J_c = \frac{1}{F} J_c, \quad S_{O_2} = \frac{1}{4F} J_c, \quad S_{H_2O} = - \frac{1}{2F} J_c \quad (\text{III.27})$$

La densité de courant volumique J_a , J_c est définie par l'équation de Butler-Volmer (équations ci-dessous).

ii. Equation électrocinétique (Butler-Volmer)

La cinétique de la réaction électrochimique est exprimée par l'équation de Butler-Volmer qui relie la génération de courant par unité de volume dans les conditions électrochimiques (concentrations et potentiels) et les propriétés du matériau de catalyseur. Cette relation est exprimée par:

$$J_a = a j_0^{ref} \frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}} \exp\left(\frac{a_a F}{RT} h_a\right) - \frac{1}{e^{\frac{a_c F}{RT} h_a}} \quad (III.28)$$

$$J_c = a j_0^{ref} \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \exp\left(\frac{a_c F}{RT} h_c\right) - \frac{1}{e^{\frac{a_a F}{RT} h_c}} \quad (III.29)$$

III.1.2.3. Membrane

La membrane de Nafion est imperméable à l'hydrogène et à l'oxygène, la seule espèce qui doit être considérée est l'eau. Le transport de l'eau dans la membrane se produit principalement par la diffusion et par drague électro-osmotique. Les équations gouvernantes sont :

➤ Equation de continuité

$$\frac{\partial}{\partial x} (r e_m U) + \frac{\partial}{\partial y} (r e_m V) = 0 \quad (III.30)$$

➤ Equation de quantité de mouvement (Darcy) :

L'équation de Darcy pour le mélange de l'eau et de proton dans la membrane est :

Pour l'axe x:

$$U = - \frac{k_p}{m.e_m} \tilde{N} P \quad (III.31)$$

Pour l'axe y:

$$V = - \frac{k_p}{m.e_m} \tilde{N} P \quad (III.32)$$

➤ Equation de conservation des espèces

La conservation de masse pour l'eau dans la membrane est exprimée par:

$$U \frac{\partial}{\partial x} (e_m C_{H_2O}^m) + V \frac{\partial}{\partial y} (e_m C_{H_2O}^m) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_m \frac{\partial C_{H_2O}^m}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_m \frac{\partial C_{H_2O}^m}{\partial y} \right) + S_k \quad (III.33)$$

Où :

$$S_{H_2O} = - n_{drag} \frac{i_m}{F} \quad (III.34)$$

n_{drag} : Coefficient de drag, appelé aussi coefficient de transfert de l'eau, il est déterminé par l'équation de corrélation donné par Springer et al. [16]:

$$n_{drag} = 2.5 \frac{l_{H_2O/SO_3}}{22} \quad (III.35)$$

Et:

$$l_{H_2O/SO_3} = \frac{C_{H_2O}^m}{\frac{r_{dry}^m}{M^m} - b C_{H_2O}^m} \quad (III.36)$$

b : Coefficient d'extension de la membrane dans la direction x,

$$b = 0.0126$$

i_m : Courant protonique,

F : Constante de Faraday,

l_{H_2O/SO_3} : Teneur en eau (mol_{H_2O} / mol_{SO_3}),

r_{dry}^m : Densité de la membrane sèche (Kg / m^3),

M^m : Masse moléculaire (Kg / mol),

$D_m (m^2/s)$: Coefficient de diffusion, il inclut la correction pour la temperature et la teneur en eau (Springer et al. [16]) tel que:

$$D_m = D_m^0 \exp \left[\frac{2461}{T} \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \frac{1}{a} \frac{1}{17.81 - 78.9a + 108a^2} \quad (III.37)$$

Où:

a : Activité de l'eau,

$D_m^0 (m^2/s)$: le coefficient de diffusion mesuré à temperature constante (30°C) :

$$D_m^0 = 2.642276 \cdot 10^{-13} l_{H_2O/SO_3} \text{ pour } l \leq 1.23 \quad (III.38)$$

$$D_m^0 = 7.75 \cdot 10^{-11} l_{H_2O/SO_3} - 9.5 \cdot 10^{-11} \text{ pour } 1.23 \leq l \leq 6 \quad (III.39)$$

$$D_m^0 = 2.5625 \cdot 10^{-11} l_{H_2O/SO_3} + 2.1625 \cdot 10^{-10} \text{ pour } 6 \leq l \leq 14 \quad (III.40)$$

En raison de l'électro-neutralité dans la membrane et la distribution homogène des emplacements de charges, la conservation de masse des protons se simplifie ainsi:

$$\frac{\nabla C_{H^+}}{\nabla x} = 0, \frac{\nabla C_{H^+}}{\nabla y} = 0 \quad (III.41)$$

Dès qu'un courant existera, la membrane est chargée et la concentration des protons reste constante. La charge des protons équivaut à celle des charges fixes.

Le flux molaire diffusif pour les protons $\vec{J}_{H^+}$ peut être écrit sous la forme:

$$\vec{J}_{H^+} = - e_m \frac{F}{RT} D_{H^+} C_{H^+} \vec{\nabla} f_m \quad (\text{III.42})$$

Où:

f_m : Potentiel de proton membranaire,

D_{H^+} : Coefficient de diffusion du proton dans la membrane,

Combinant le flux de diffusion avec le flux de convection on obtient le flux molaire total pour les protons d'hydrogène:

$$\vec{N}_{H^+} = \vec{J}_{H^+} + C_{H^+} \vec{U}^m \quad (\text{III.43})$$

➤ Equation d'énergie

L'énergie est transportée par la conduction et la convection dans les trois zones de la membrane (polymère, liquide, gaz). Les effets des pertes ohmiques dans la membrane sont pris en considération par un terme source additionnel dans l'équation d'énergie.

$$e_m \frac{1}{r c_p} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) + V \frac{\partial T}{\partial y} = k^{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + S_T \quad (\text{III.44})$$

Où:

$$\overline{r c_p} = r_m^{dry} c_{P,m} + r_{H_2O}^m c_{P,H_2O}^m + r_{H^+} c_{P,H^+}$$

$$r_{H^+} = M_{H^+} C_{H^+} \quad (\text{III.45})$$

$$r_{H_2O}^m = M_{H_2O} C_{H_2O}^m$$

k^{eff} : Coefficient de conductivité thermique de la membrane,

Le terme source S_T de la résistance ohmique est donné par:

$$S_T = \frac{i^2}{s_m} \quad (\text{III.46})$$

Où:

s_m : conductivité de la membrane, exprimée en fonction de la température et de la teneur en eau.

$$s_m = s_{m303} \exp \left(\frac{1}{268} \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (\text{III.47})$$

s_{m303} : La conductivité de la membrane à 303 K,

$$s_{m303} = 0.5139 l_{H_2O/SO_3} - 0.326 \text{ pour } l_{H_2O/SO_3} \text{ n1} \quad (\text{III.48})$$

III.2. Performance de la pile

La dégradation de la pile à combustible à cause de la diminution de sa tension et de la puissance est dû à des conditions de fonctionnement nuisibles.

Le potentiel de la pile est donné par la relation suivante:

$$V = V_{Nernest} - h_{act} - h_{ohm} - h_{conc} \quad (\text{III.49})$$

Où :

V : Tension réelle de la pile (Volt),

$V_{Nernest}$: Potentiel thermodynamique de la pile (Volt),

h_{act} : Polarisation d'activation (volt),

h_{ohm} : Polarisation ohmique (volt),

h_{conc} : Polarisation de concentration (volt),

II.2.1. Potentiel idéal

Le potentiel idéal est le potentiel de Nernst; il représente la tension réversible de la cellule correspondant théoriquement à la différence entre le potentiel d'équilibre (c.-à-d. potentiel de Nernst) de la réaction de réduction de l'oxygène et la réaction d'oxydation d'hydrogène. Sa valeur est 1.23 V aux conditions standards (la température de 273.15 K (25°C), la pression partielle des gaz est de 10^5 Pa (1 bar)). Cependant, dans les conditions de fonctionnement de la pile, la valeur réelle est 1 V [38].

L'équation de Nernst d'après J.Larminie [10]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (\text{III.50})$$

II.2.2. Polarisation d'activation

Pendant le fonctionnement de la pile, le potentiel idéal dévie de sa valeur théorique en raison de la chute de pression partielle des réactifs qui est liée à la perméabilité de la membrane (croisement d' H_2 de l'anode à la cathode).

D'ailleurs, la polarisation d'activation correspond aux pertes de performance dues à la cinétique de la réaction chimique d'oxydoréduction et de la lenteur de transfert des électrons dans les deux électrodes. Les phénomènes d'activation engendrent des pertes, qui sont classiquement représentées par la loi de Butler-Volmer ou de Tafel.

L'expression de la polarisation d'activation d'après J.Larminie [10]:

$$E = A \ln \frac{i}{i_0} \quad (III.51)$$

i_0 : Densité de courant d'échange,

A : Terme relatif à chaque réactif, est égale à:

*Pour l'hydrogène: $\left(\frac{RT}{2aF}\right)$,

*Pour l'oxygène: $\left(\frac{RT}{4aF}\right)$.

a : Coefficient de transfert de charge, sa valeur varie de 0.5 à 1.0, il dépend de la réaction et le matériel d'électrode.

II.2.3. Polarisation ohmique

Les principales sources de surtensions ohmiques sont attribuées au transport des protons dans la membrane. Les autres éléments de l'assemblage d'une cellule, les diffuseurs et plaques bipolaires, présentent des conductivités électriques élevées, car ils sont généralement élaborés à partir de carbone et les chutes de potentiel sont relativement faibles.

L'expression de polarisation ohmique d'après [10]:

$$E = i' R \quad (III.52)$$

$$R_{ohm} = \frac{l_m}{s} \quad (III.53)$$

s_m : Conductivité de la membrane,

l_m : Epaisseur de la membrane.

II.2.4. Polarisation de la concentration

Le transport de masse affecte les concentrations d'H₂ et d'O₂ à cause de la diminution des pressions partielles de ces gaz. Cette polarisation est exprimée par la relation de J.Larminie [10]:

$$E = - B \ln \frac{i}{i_l} \quad (III.54)$$

i_l : Courant limite,

B : Terme relatif à chaque réactif, est égal:

*Pour l'hydrogène: $(\frac{RT}{2aF})$,

*Pour l'oxygène: $(\frac{RT}{4aF})$.

Chapitre IV
Résolution numérique

IV.1. Introduction

La technique des volumes finis consiste à discrétiser la forme intégrale des équations de conservation sur un volume de contrôle afin d'obtenir des équations algébriques linéaires que nous devons résoudre pour obtenir la distribution de la propriété transportée f . Pour assurer la conservation de f dans tout le domaine de solution, le flux sortant d'un volume de contrôle par une certaine face doit être égal au flux f entrant dans le volume adjacent par la même face. Considérons le problème de transport-diffusion stationnaire d'une propriété f bidimensionnel.

L'équation peut s'écrire sous la forme générale suivante:

$$\text{div}(\mathbf{u}f) = \text{div}(\mathbf{G} \text{grad}(f)) + S_f \quad (\text{IV.1})$$

f : La propriété transportée telle que la température,...

$\mathbf{G}$: Coefficient de diffusion de la quantité f

S_f : Le terme source.

IV.2. Méthode des volumes finis pour les problèmes de transport- diffusion

Considérons l'équation de transport-diffusion stationnaire d'une propriété (f) en deux dimensions. Ce processus est régi par l'équation:

$$\oint_{\partial V} \mathbf{u}f \cdot \mathbf{n} \, dV + \oint_{\partial V} \mathbf{G} \cdot \nabla f \, dV = \oint_{\partial V} \mathbf{G} \cdot \nabla f \, dV + S_f \, dV \quad (\text{IV.2})$$

Avec: $dV = dx \cdot dy$.

L'évaluation des différentes intégrales de l'équation de transport-diffusion ci-dessus exige qu'on fasse un certain nombre d'approximations de façon à former un système d'équation linéaires liant entre elles les valeurs de la fonction ϕ aux points du maillage P_{ij} .

IV.2.1. Etape-1: Génération du maillage

La première étape consiste à diviser le domaine en volumes de contrôle discrets (Figure IV.1). Les limites (ou les faces) du volume de contrôle sont positionnées à mi-distances des deux points nodaux qui lui sont adjacents. Chaque point nodal est entouré par un volume de contrôle ou une cellule [39].

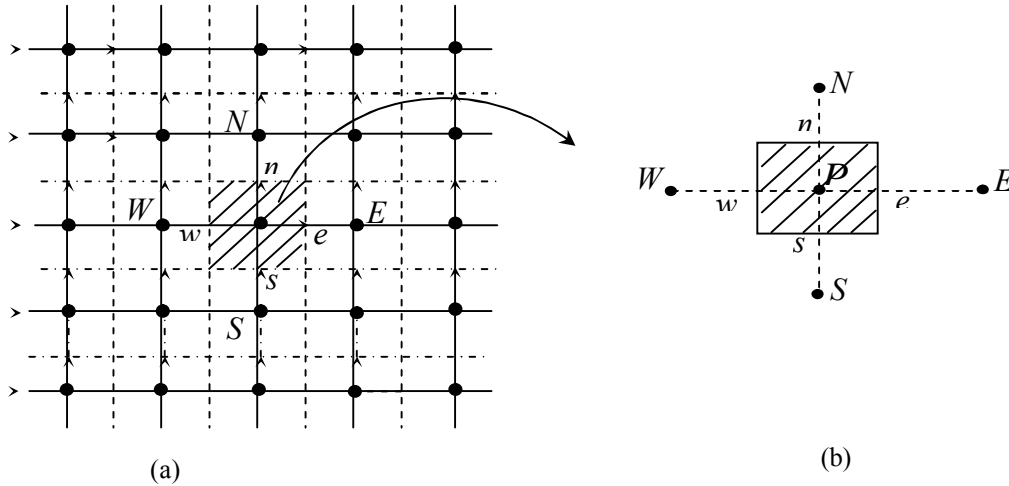


Figure. IV.1: Schéma de discrétisation. (a) domaine de calcul, (b) volume de contrôle.

Pour aborder l'intégration de l'équation de transport, nous commençons par définir à l'intérieur du domaine de calcul un maillage constitué d'un réseau de points P_{ij} dans un repère cartésien. L'approche du type volume de contrôle exige que l'on définisse autour du point P_{ij} un volume élémentaire sur lequel on va intégrer l'équation aux dérivées partielles. Pour deux points voisins, les volumes de contrôle respectifs doivent posséder un côté commun. Il s'en suit que la réunion de tous les volumes de contrôle couvre l'ensemble du domaine de calcul. Cette propriété fondamentale va nous permettre de mettre en évidence des propriétés de conservation des flux locaux et globaux, propriétés d'un grand intérêt pour ce qui concerne la résolution numérique des équations.

IV.2.2. Etape-2: Discrétisation

Nous utiliserons les notations introduites dans la (Figure IV.1). Nous nous intéressons à un noeud quelconque "P"; les points voisins sont identifiés par "W" et "S" et les faces du volume de controle "w" et "e".

♦ Terme convectif longitudinal

$$\oint_{VC} \frac{\partial}{\partial x} (er U f) dy = (er U f)_w^e \cdot Dy = ((er U f)_e - (er U f)_w) \cdot Dy = (F_e f_e - F_w f_w) \quad (IV.3)$$

Avec:

$$F_e = er \cdot U_e \cdot Dy \quad (IV.4)$$

$$F_w = e r . U_w . Dy \quad (IV.5)$$

♦ Terme convectif vertical

$$\dot{Q}_{VC} \frac{\partial}{\partial y} \left(e r V f \frac{\partial}{\partial x} \right) dy dx = (e r V f) \Big|_s^n . Dx = ((e r V f)_n - (e r V f)_s) Dx = (F_n f_n - F_s f_s) \quad (IV.6)$$

Avec:

$$F_n = e r . V_n . Dx \quad (IV.7)$$

$$F_s = e r . V_s . Dx \quad (IV.8)$$

♦ Le terme diffusive suivant “x”

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{VC} \frac{\partial}{\partial x} \left(G \frac{\partial f}{\partial x} \right) dx dy &= \left(G \frac{\partial f}{\partial x} \right) \Big|_w^e . Dy = \left(G \frac{\partial f}{\partial x} \right) \Big|_e - \left(G \frac{\partial f}{\partial x} \right) \Big|_w . Dy \\ &= \left(G_e \frac{f_E - f_P}{dx_{PE}} - G_w \frac{f_P - f_W}{dx_{WP}} \right) Dy = \left(\frac{G_e . Dy}{dx_{PE}} . (f_E - f_P) - \frac{G_w . Dy}{dx_{WP}} . (f_P - f_W) \right) \frac{\partial}{\partial x} \\ &= (D_e . (f_E - f_P) - D_w . (f_P - f_W)) \end{aligned} \quad (IV.9)$$

Avec:

$$D_e = \frac{G_e . Dy}{dx_{PE}} \quad (IV.10)$$

$$D_w = \frac{G_w . Dy}{dx_{WP}} \quad (IV.11)$$

♦ Le terme diffusive suivant “y”

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{VC} \frac{\partial}{\partial y} \left(G \frac{\partial f}{\partial y} \right) dy dx &= \left(G \frac{\partial f}{\partial y} \right) \Big|_s^n . Dx = \left(G \frac{\partial f}{\partial y} \right) \Big|_n - \left(G \frac{\partial f}{\partial y} \right) \Big|_s . Dx \\ &= \left(G_n \frac{f_N - f_P}{dy_{PN}} - G_s \frac{f_P - f_S}{dy_{SP}} \right) Dx = \left(\frac{G_n . Dx}{dy_{PN}} . (f_N - f_P) - \frac{G_s . Dx}{dy_{SP}} . (f_P - f_S) \right) \frac{\partial}{\partial y} \\ &= (D_n . (f_N - f_P) - D_s . (f_P - f_S)) \end{aligned} \quad (IV.12)$$

Avec:

$$D_n = \frac{G_n . Dx}{dy_{NP}} \quad (IV.13)$$

$$D_s = \frac{G_s \cdot Dx}{dy_{SP}} \quad (IV.14)$$

◆ **Terme source**

$$\oint_{VC} (S_f) dv = S_f \cdot Dx \cdot Dy = (S_p \cdot f_p + S_u) \cdot Dx \cdot Dy \quad (IV.15)$$

Le terme source S_ϕ est linéaire par rapport à ϕ . Après une substitution dans l'équation de transport-diffusion on obtient la forme discrétisée suivante:

$$\begin{aligned} (F_e f_e - F_w f_w) + (F_n f_n - F_s f_s) = & (D_e \cdot (f_e - f_p) - D_w (f_p - f_w)) \\ & + (D_n \cdot (f_n - f_p) - D_s (f_p - f_s)) + (S_p \cdot f_p + S_u) \cdot Dx \cdot Dy \end{aligned} \quad (IV.16)$$

▪ **Schéma de discrétisation (Schéma Hybride)**

Pour arriver à une forme finale, on doit choisir un schéma de discrétisation des termes convectifs. Le schéma employé pour la discrétisation est le schéma hybride. Ce schéma est la combinaison des deux schémas de différences centrées et Upwind, le schéma de différences centrées est utilisé que pour des valeurs de $|P_e| \leq 2$ et que le schéma Upwind surestime la diffusion pour les grands nombres de Peclet, le schéma propose une solution qui consiste à utiliser:

- Le schéma aux différences centrées pour $|P_e| \leq 2$
- Le schéma Upwind avec diffusion négligée pour $|P_e| \geq 2$.

L'équation de discrétisation pour le schéma Hybride s'écrit:

$$a_p \cdot f_p = a_w \cdot f_w + a_e \cdot f_e + a_s \cdot f_s + a_n \cdot f_n + S_u \cdot Dx \cdot Dy \quad (IV.17)$$

$$a_p = a_w + a_e + a_s + a_n - S_p \cdot Dx \cdot Dy \quad (IV.18)$$

Avec:

$$a_w = \max(F_w, D_w + \frac{F_w}{2}, 0) \quad (IV.19)$$

$$a_e = \max(-F_e, D_e - \frac{F_e}{2}, 0) \quad (IV.20)$$

$$a_s = \max(F_s, D_s + \frac{F_s}{2}, 0) \quad (IV.21)$$

$$a_N = \max(-F_n, D_n - \frac{F_n}{2}, 0) \quad (\text{IV.22})$$

IV.3. Discrétisation de l'équation de pression

A partir des équations de continuité et de quantité de mouvement (Darcy) on peut définir l'équation de pression (forme générale de l'équation de poisson) :

$$\tilde{N}(G\tilde{N}(f)) + S_f = 0 \quad (\text{IV.23})$$

L'intégration sur le volume de contrôle définie précédemment donne:

$$\oint_{VC} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} G \right) f \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial}{\partial y} G \right) f + S_f \frac{\partial}{\partial t} dv = 0 \quad (\text{IV.24})$$

D'où sa forme discrétisée:

$$a_p \cdot f_p = a_w \cdot f_w + a_e \cdot f_e + a_s \cdot f_s + a_n \cdot f_n + S_f \cdot Dx \cdot Dy \quad (\text{IV.25})$$

Avec:

$$a_p = D_w + D_e + D_s + D_n - S_p \cdot Dx \cdot Dy \quad (\text{IV.26})$$

$$a_w = D_w, \quad a_e = D_e, \quad a_s = D_s, \quad a_n = D_n \quad (\text{IV.27})$$

IV.4. Application

Dans cette partie on s'intéresse à la résolution de notre modèle mathématique évoqué, qui est relatif aux différentes équations de transport dans les parties AME de la pile à combustible (couche de diffusion et couche de catalyseur coté cathodique, couche de diffusion et couche de catalyseur coté anodique et la membrane).

Ces équations sont:

- L'équation de pression pour déterminer les composantes de vitesse U et V.
- L'équation d'énergie pour déterminer la température T.
- Les trois équations d'espèces pour déterminer la concentration de l'oxygène, de l'hydrogène et celle de l'eau.

Nous pouvons écrire ces équations sous la forme générale suivante:

$$\frac{\partial}{\partial x} (e_r U f) + \frac{\partial}{\partial y} (e_r V f) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} G \right) f + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial}{\partial y} G \right) f + S_f \quad (\text{IV.28})$$

a. Equation de conservation de masse: $f = C_{O_2}$

Tableau.IV.1: Les expressions du terme source et du terme de diffusion pour $f = C_{O_2}$.

	e	G	S_ϕ
GDL (Anode)	e_d	0	0
CL (Anode)	e_{cat}	0	0
Membrane	e_m	0	0
CL (cathode)	e_{cat}	$e_{cat}^{1.5} \cdot D_{O_2}$	$\frac{J_c}{4F}$
GDL (cathode)	e_d	$e_d^{1.5} \cdot D_{O_2}$	0

b. Equation de conservation de masse: $f = C_{H_2}$

Tableau.IV.2: Les expressions du terme source et du terme de diffusion pour $f = C_{H_2}$.

	e	G	S_ϕ
GDL (Anode)	e_d	$e_d^{1.5} \cdot D_{H_2}$	$-\frac{J_a}{2F}$
CL (Anode)	e_{cat}	$e_{cat}^{1.5} \cdot D_{H_2}$	0
Membrane	e_m	0	0
CL (cathode)	e_{cat}	0	0
GDL (cathode)	e_d	0	0

c. Equation de conservation de masse: $f = C_{H_2O}$

Tableau.IV.3: Les expressions du terme source et du terme de diffusion pour $f = C_{H_2O}$.

	e	G	S_ϕ
GDL (Anode)	e_d	$e_d^{1.5} \cdot D_{H_2O}$	0
CL (Anode)	e_{cat}	$e_{cat}^{1.5} \cdot D_{H_2O}$	0
Membrane	e_m	$e_m^{1.5} \cdot D_{H_2O}$	0
CL (cathode)	e_{cat}	$e_{cat}^{1.5} \cdot D_{H_2O}$	$-\frac{J_c}{2F}$
GDL (cathode)	e_d	$e_d^{1.5} \cdot D_{H_2O}$	0

d. Equation d'énergie: $f = T$ **Tableau.IV.4:** Les expressions du terme source et du terme de diffusion pour $f = T$.

	e	G	S_ϕ
GDL (Anode)	e_d	$\frac{\alpha l_d}{r.Cp} \frac{\partial T}{\partial r}$	0
CL (Anode)	e_{cat}	$\frac{\alpha l_{cat}}{r.Cp} \frac{\partial T}{\partial r}$	$\frac{\alpha l_c^2}{4s_c} + j_a \cdot h_a \frac{\partial T}{\partial r} (r.Cp)$
Membrane	e_m	$\frac{\alpha l_m}{r.Cp} \frac{\partial T}{\partial r}$	$\frac{i^2}{\sigma_m \cdot \rho \cdot Cp}$
CL (cathode)	e_{cat}	$\frac{\alpha l_{cat}}{r.Cp} \frac{\partial T}{\partial r}$	$\frac{\alpha l_c^2}{4s_c} + j_c \cdot h_c \frac{\partial T}{\partial r} (r.Cp)$
GDL (cathode)	e_d	$\frac{\alpha l_d}{r.Cp} \frac{\partial T}{\partial r}$	0

e. Equation de pression: $f = P$

Dans l'équation de pression, le coefficient de diffusion est exprimé par:

$$G = r \frac{K}{m} \quad (IV.29)$$

IV.5.Présentation du maillage et des conditions aux limites

La géométrie ci dessous montre le domaine de calcul étudié (Fig .IV.2). Pour toutes les variables on a choisi la condition de Dirichlet sous la forme: $f = f_0$ à l'entrée du canal c'est-à-dire la face (I, III); pour les faces(II,IV,V) la condition de Neumann a été choisi sous la forme:

$$\frac{\partial f}{\partial n} = 0, \text{ avec } n \text{ la normale aux faces (II,IV,V) (Tableau IV.5).}$$

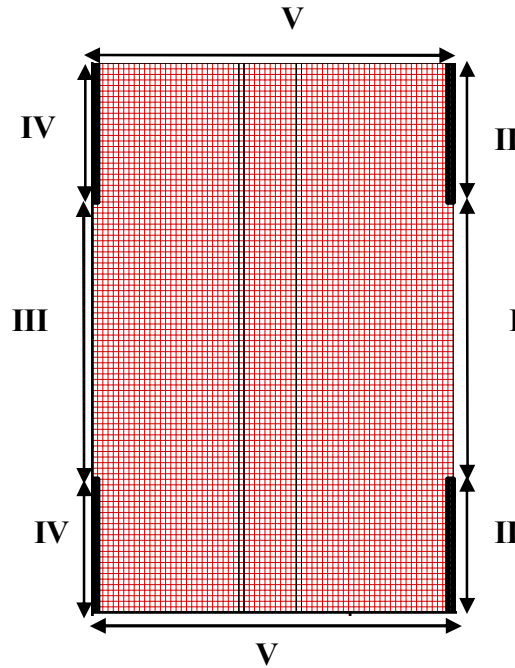


Figure. IV.2: Présentation du maillage et des conditions aux limites.

Tableau .IV.5: Conditions aux limites.

	P	T	C_{O_2}	C_{H_2O}	C_{H_2}
<i>I</i>	$P = P_{O_2}$	$T = T_{O_2}$	$C_{O_2} = C_{0,O_2}$	$C_{H_2O} = C_{0,H_2O}$	$C_{H_2} = 0$
<i>II</i>	$\frac{\partial P}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial y} = 0$	$C_{H_2} = 0$
<i>III</i>	$P = P_{H_2}$	$T = T_{H_2}$	$C_{O_2} = 0$	$C_{H_2O} = C_{0,H_2O}$	$C_{H_2} = C_{0,H_2}$
<i>IV</i>	$\frac{\partial P}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial y} = 0$	$C_{O_2} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial y} = 0$
<i>V</i>	$\frac{\partial P}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial y} = 0$

IV.6. Résolution du système d'équations (méthode de Gauss Seidel)

Afin de discrétiser l'équation de transport et celle de poisson, on utilise la relation générale de la forme suivante:

$$a_p \cdot f_{i,j} = (a_w \cdot f_{i-1,j} + a_e \cdot f_{i+1,j} + a_s \cdot f_{i,j-1} + a_n \cdot f_{i,j+1} + b_{i,j}) \quad (IV.30)$$

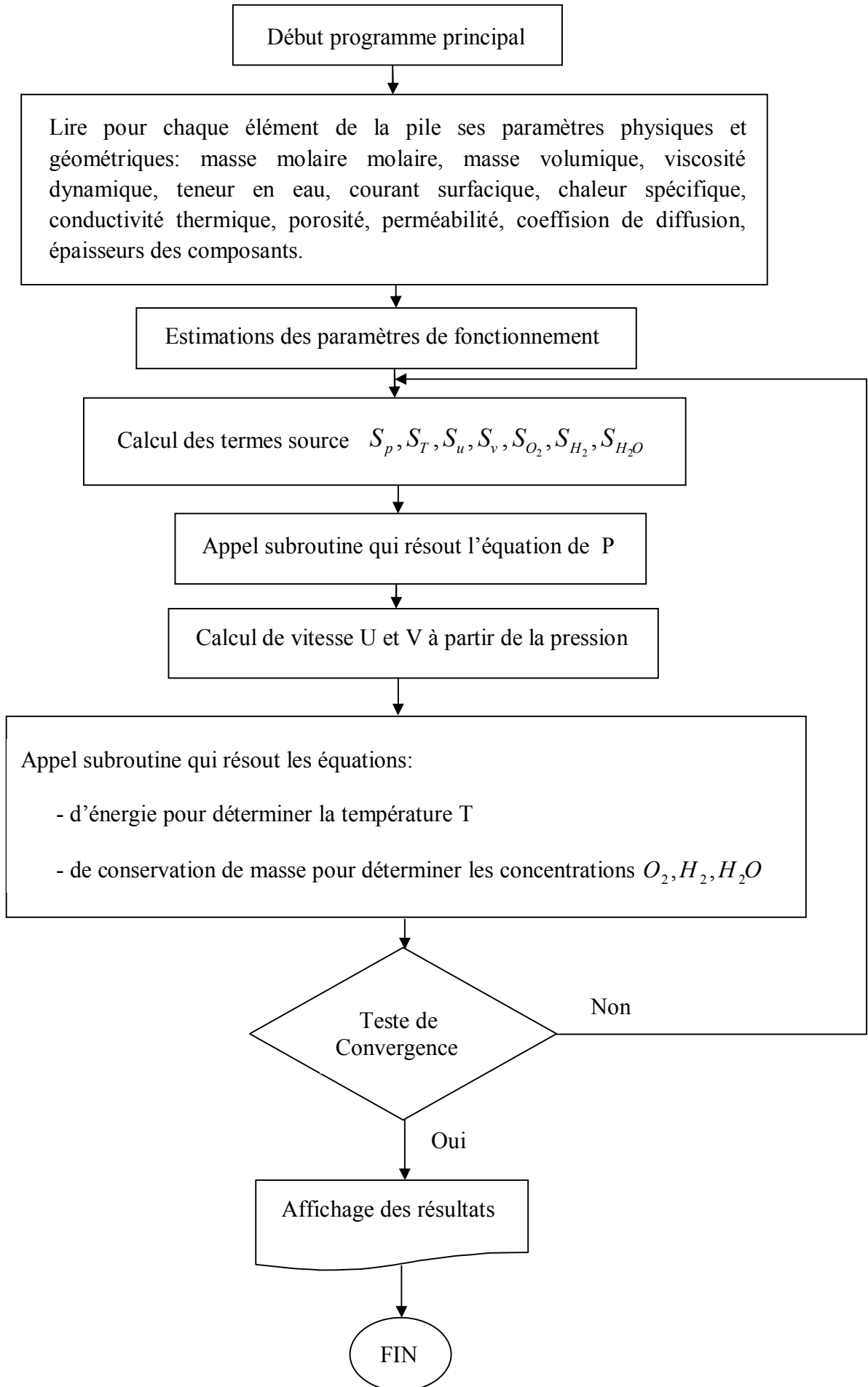
La méthode de **Gauss Seidel** consiste à estimer une solution $\phi_{i,j}^k$ dans l'itération k , pour calculer $f_{i,j}^{k+1}$ à partir de:

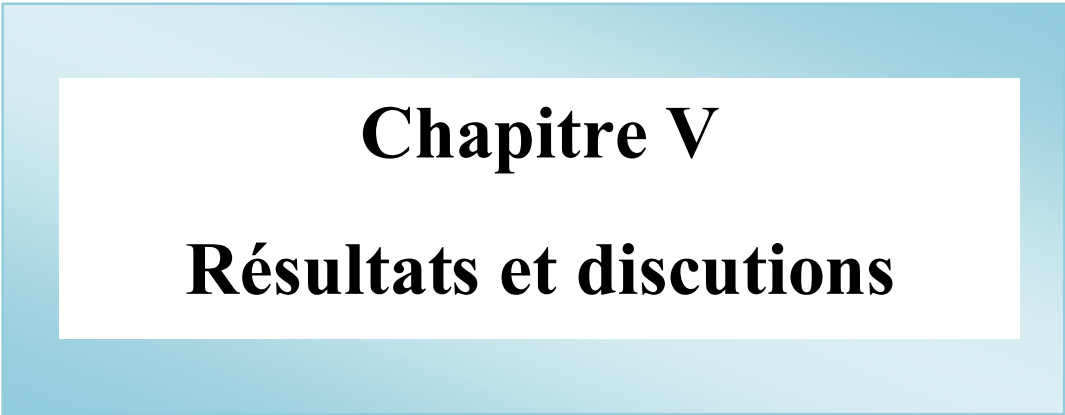
$$f_{i,j}^{k+1} = (a_w \cdot f_{i-1,j}^{k+1} + a_e \cdot f_{i+1,j}^k + a_s \cdot f_{i,j-1}^{k+1} + a_n \cdot f_{i,j+1}^k + b_{i,j}) / a_p \quad (\text{IV.31})$$

La condition de convergence est: $\left| \frac{(f_{i,j}^{k+1} - f_{i,j}^k)}{f_{i,j}^{k+1}} \right| \leq e$ (IV.32)

Si la condition n'est pas vérifiée, on pose $f_{i,j}^k = f_{i,j}^{k+1}$ et on recalcule jusqu'à la convergence.

La structure générale du code de calcul est présentée par l'organigramme suivant:





Chapitre V

Résultats et discussions

La gestion correcte de l'eau s'est avérée importante pour maintenir la conductivité élevée du proton de la membrane et obtenir un rendement élevé pour les PEMFC. Un modèle mathématique est un outil très efficace pour l'optimisation des conceptions de cellules et les conditions de fonctionnement. Dans ce travail, le modèle bidimensionnel présenté dans le chapitre III est employé, pour évaluer l'influence des paramètres physiques (la température, la différence de pression, la porosité, la perméabilité, la densité de courant, la teneur en eau) sur la répartition de l'eau et les réactifs dans le cœur de la pile, et pour étudier l'effet de ces paramètres sur la performance de la pile.

V.1. Effet de la densité de courant

Dans cette partie les distributions de concentration d'oxygène, d'hydrogène, de l'eau et le champ de température sont présentés sous forme de contours et de profils pour différentes valeurs de densités de courant $I = 0, 0.5, 1, 1.5 \text{ A/cm}^2$. Les températures d'humidifications des deux cotés anodique et cathodique sont de 80°C , et les pressions sont de 3 bars dans les deux cotés.

V.1.1. Profils de concentration d'oxygène

Les figure(V.1) et (V.2) montre la distribution des concentrations en oxygène pour différentes valeurs de densité de courant dans les différentes parties de la cellule (PEMFC). La réduction de l'oxygène dépend de la réaction électrochimique dans la couche de catalyseur. En l'absence de réactions électrochimiques ($I = 0 \text{ A/cm}^2$), on observe une petite diminution de la concentration d'oxygène et la grande partie se localise à l'entrée du canal de gaz de la cathode. Avec une densité de courant croissante ($I = 0.5- 1.5 \text{ A/cm}^2$), le taux de consommation de l'oxygène augmente, et devient plus petit à l'interface de la membrane. A une densité de courant $I = 1 \text{ A/cm}^2$, la concentration en oxygène atteint zéro a l'interface de la membrane du côté de l'entrée d'oxygène, qui signifie que tout l'oxygène disponible est épuisé dans l'épaisseur de la couche de catalyseur.

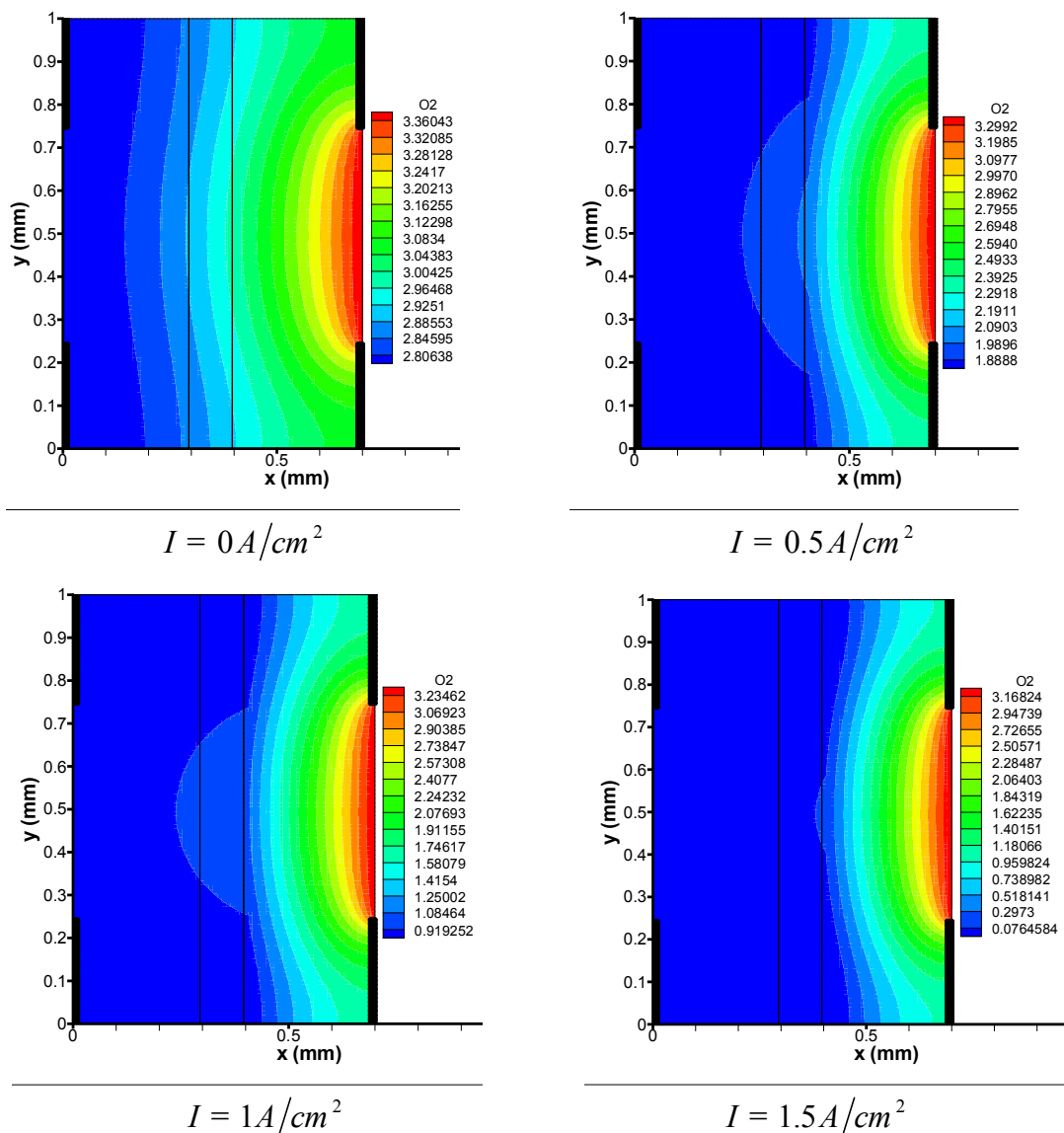


Figure.V.1: Distribution de la concentration d'oxygène à différentes densités de courant.

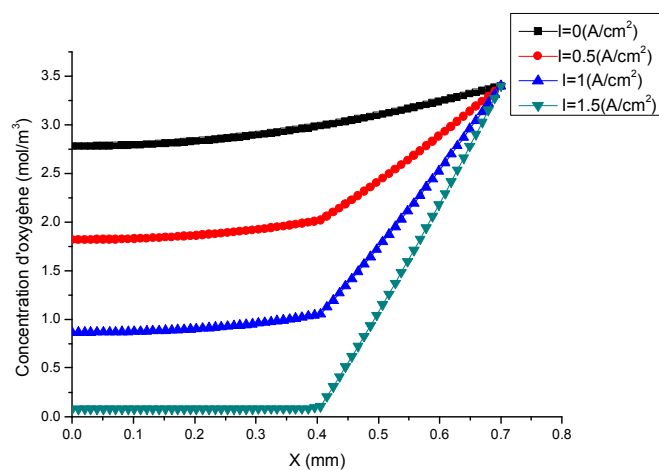


Figure.V.2: Profils de la concentration d'oxygène à différentes densités de courant.

V.1.2. Profils de concentration d'hydrogène

Les figures (V.3) et (V.4) montrent la distribution de concentration en hydrogène pour différentes valeurs de densité de courant dans les différentes parties de la cellule(PEMFC). La concentration en hydrogène est diminuée si la densité de courant est augmentée donc il y'a une proportionnalité entre les deux.

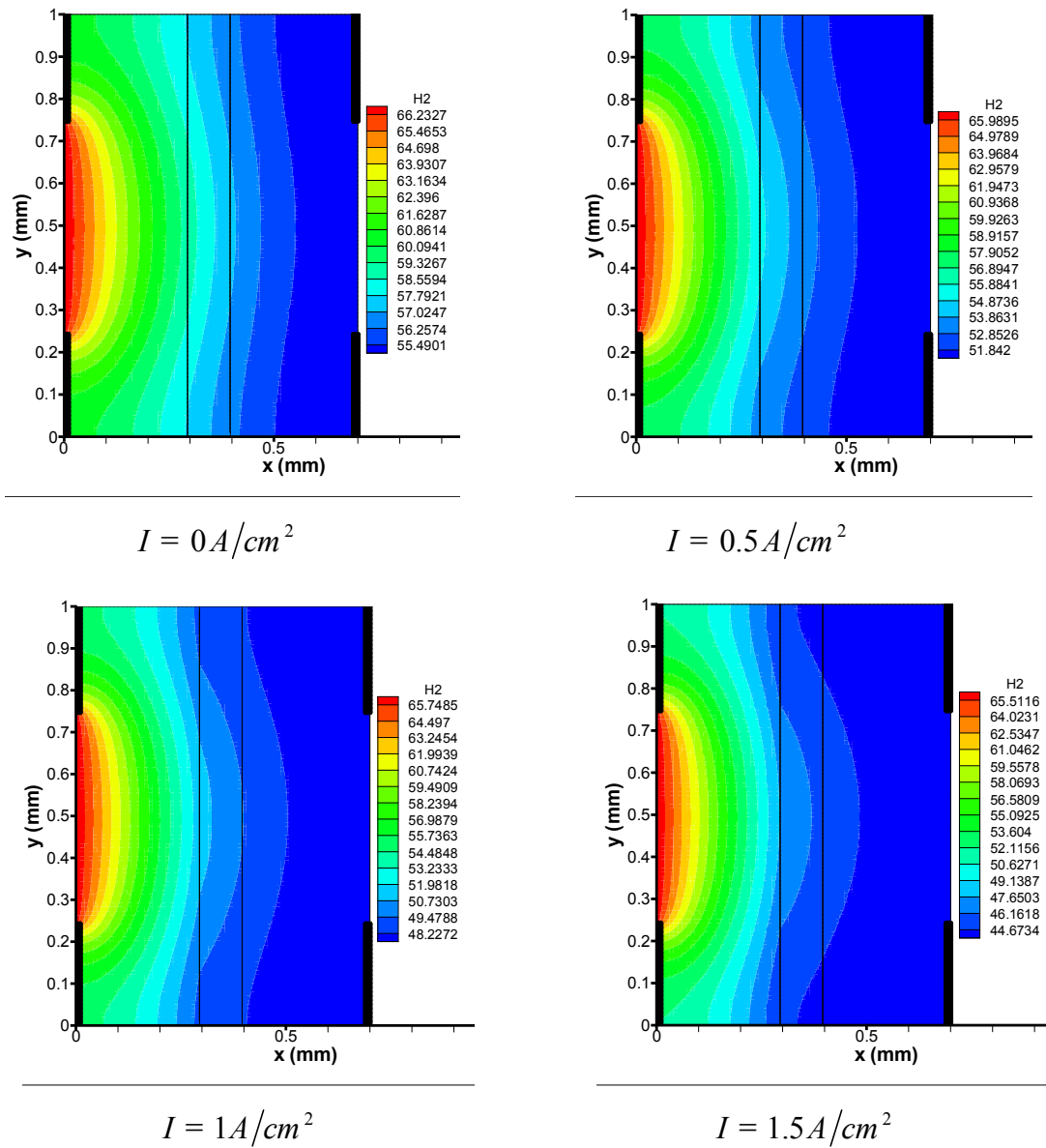


Figure.V.3: Distribution de la concentration d'hydrogène à différentes densités de courant.

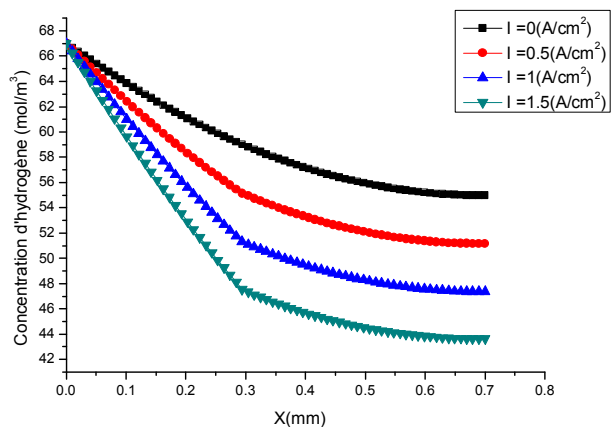


Figure.V.4: Profils de la concentration d'hydrogène à différentes densités de courant.

V.1.3. Profils de concentration de l'eau

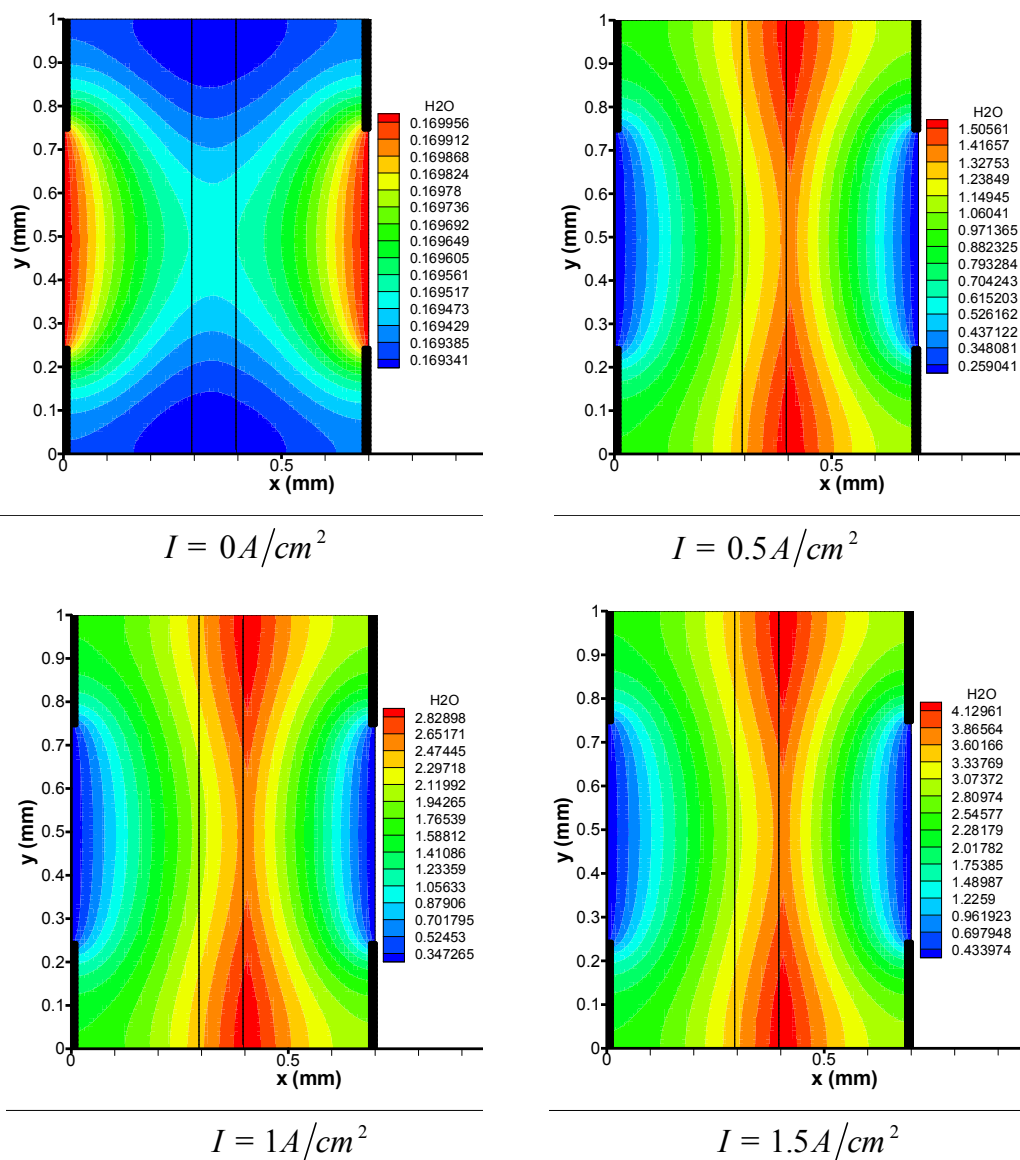


Figure.V.5: Distribution de la concentration de l'eau à différentes densités de courant.

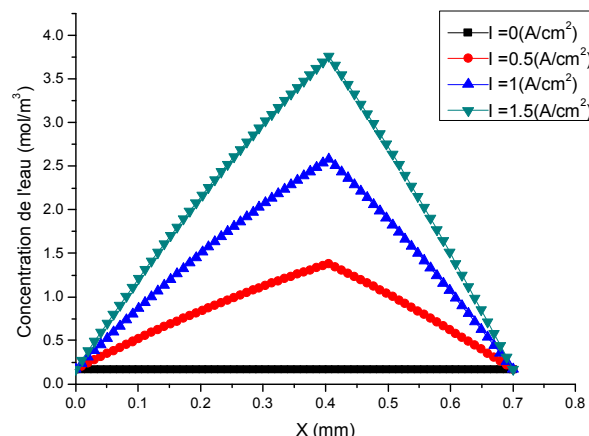


Figure.V.6: Profils de la concentration de l'eau à différentes densités de courant.

L'augmentation des concentrations de l'eau est due à la production de l'eau dans la couche de catalyseur du côté cathodique et son transport du côté anodique. A une densité de courant $I = 0 \text{ A/cm}^2$, la localisation d'eau apparaît dans les canaux d'entrée (anode et cathode). En augmentant la densité de courant ($I = 0.5\text{-}1.5 \text{ A/cm}^2$), on constate qu'il y a une proportionnalité entre l'augmentation de densité de courant et le champ de concentration d'eau (figures V.5 et V.6).

V.1.4. Profils de température

Les figure (V.7, V.8) montrent qu'il y a aussi une proportionnalité entre l'augmentation de la densité de courant et le champ de température. L'absence de la réaction électrochimique ($I = 0 \text{ A/cm}^2$) entraîne une diffusion faible du champ de température et la température maximale est située dans ce cas à l'entrée des canaux. La présence de la réaction électrochimique ($I = 0.5\text{-}1.5 \text{ A/cm}^2$) mène à une diffusion de champ de température loin des entrées des canaux de l'AME.

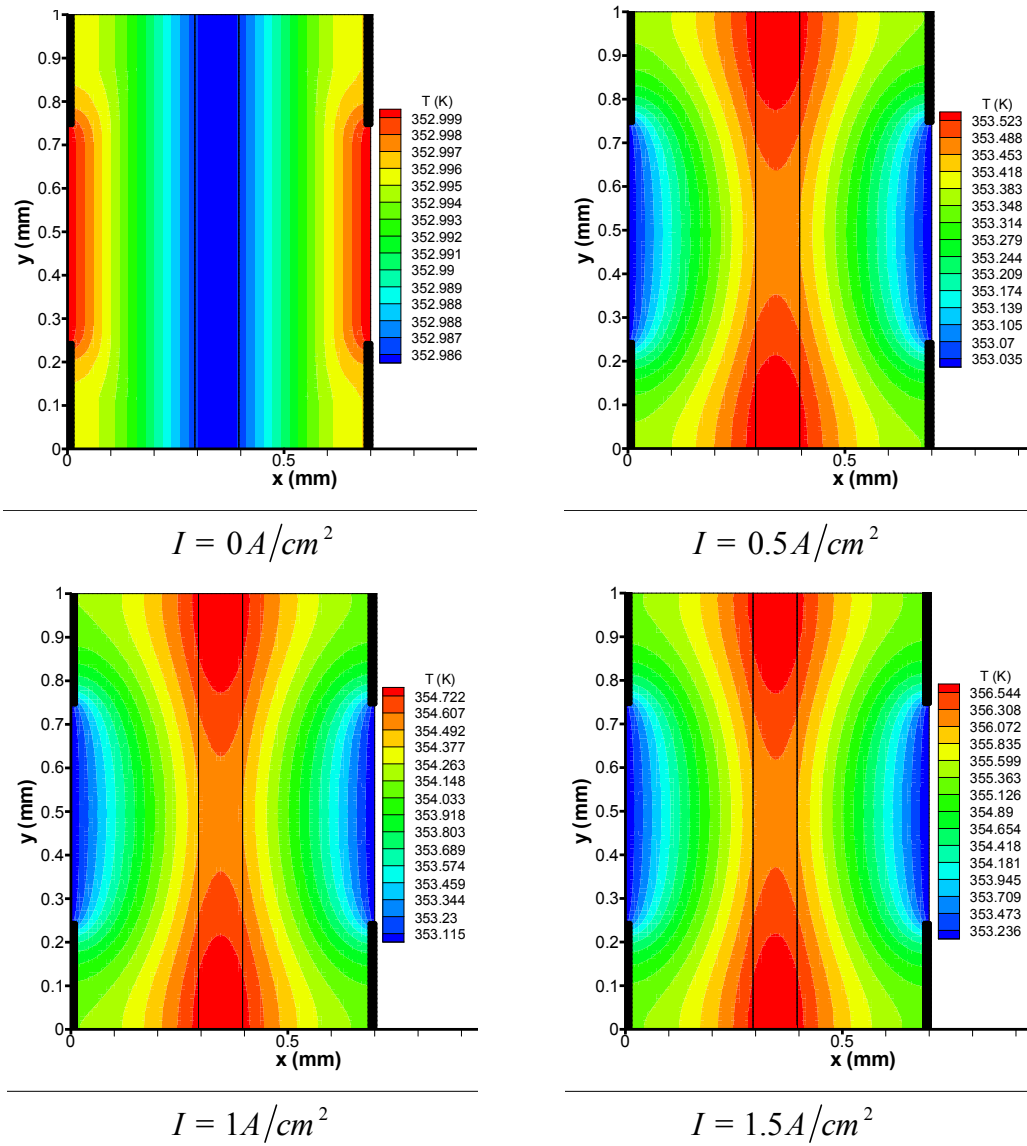


Figure.V.7: Distribution du champ de température à différentes densités de courant.

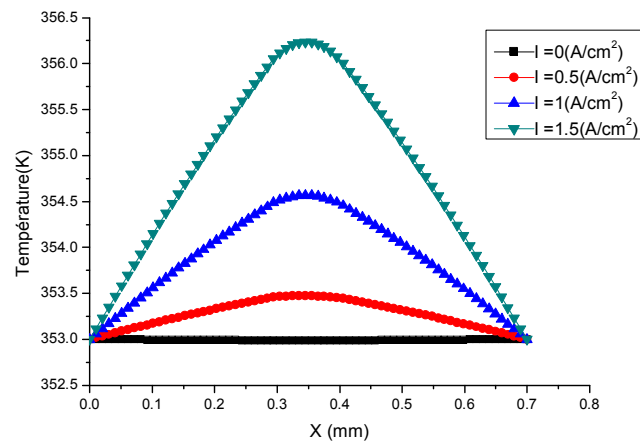


Figure.V.8: Profils de température à différentes densités de courant.

V.2. Effet de la perméabilité

Dans cette partie on présente les distributions de concentration des espèces sous forme des profils pour différentes valeurs de la perméabilité de la couche de diffusion du gaz (GDL) des cotés anodique et cathodique. Les températures d'humidification des deux cotés anodique et cathodique sont 80°C, les pressions sont de 3 bars dans les deux cotés.

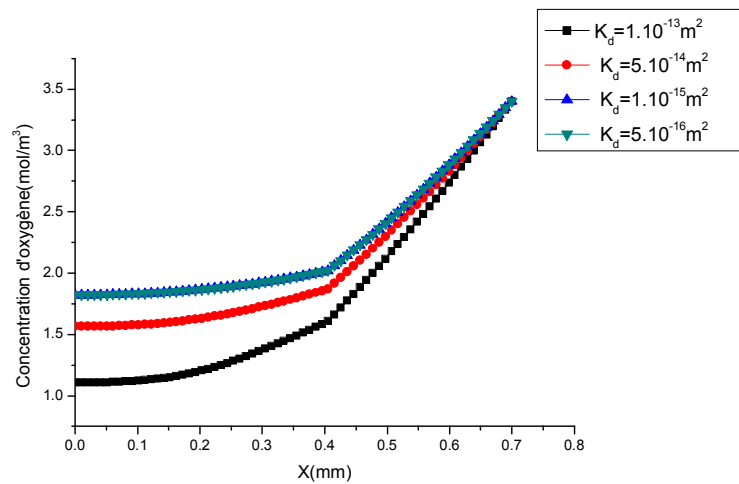


Figure.V.9: Effet de la perméabilité sur la concentration d'oxygène.

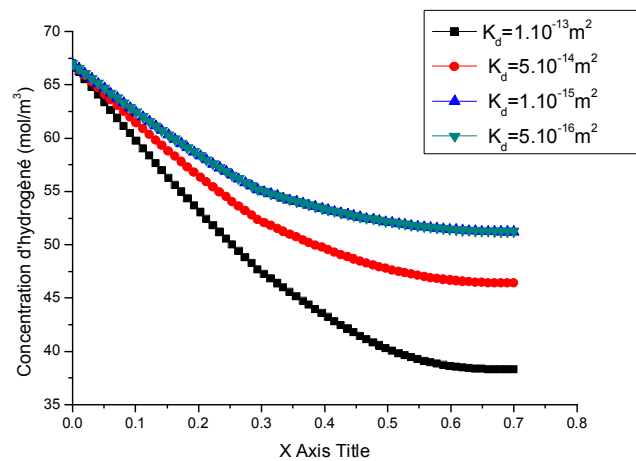


Figure.V.10: Effet de la perméabilité sur la concentration d'hydrogène.

Les figures (V.9, V.10) montrent l'influence de la même perméabilité (K_d) du milieu poreux (GDL) de deux cotés (anode et cathode) sur la concentration de l'oxygène et la concentration d'hydrogène. La perméabilité affecte la diffusion du gaz dans les milieux poreux. Plus la perméabilité est grande, plus la diffusion des espèces dans la couche de diffusion de gaz

est facile pour des valeurs de $K_d = 1 \cdot 10^{-13}$ à $1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$, et l'augmentation de concentration des espèces reste constante pour des valeurs supérieures à $K_d = 1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$.

V.2. Effet de la porosité

On présente les distributions de la concentration de l'eau, des espèces et le champ de température sous forme de profils pour différentes valeurs de la porosité de la couche de diffusion de gaz (GDL) du côté anodique et cathodique ($\epsilon_d = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$). Les températures d'humidification des deux côtés anodique et cathodique sont à 80°C , les pressions sont à 3bar dans les deux côtés.

Les figures (V.11, V.12, V.13, V.14) montrent respectivement l'influence de la porosité de la couche de diffusion de gaz (ϵ_d) sur les concentrations de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'eau et le champ de température. Par conséquent, plus la porosité est grande, plus la diffusion des espèces est facile dans la couche de diffusion de gaz. Donc il y a une proportionnalité entre la porosité et la concentration de l'oxygène, l'hydrogène et le même effet pour le champ de température. Pour l'eau si l'inverse à des porosités plus grandes on observe la diminution de concentration d'eau vers les deux côtés anode et cathode.

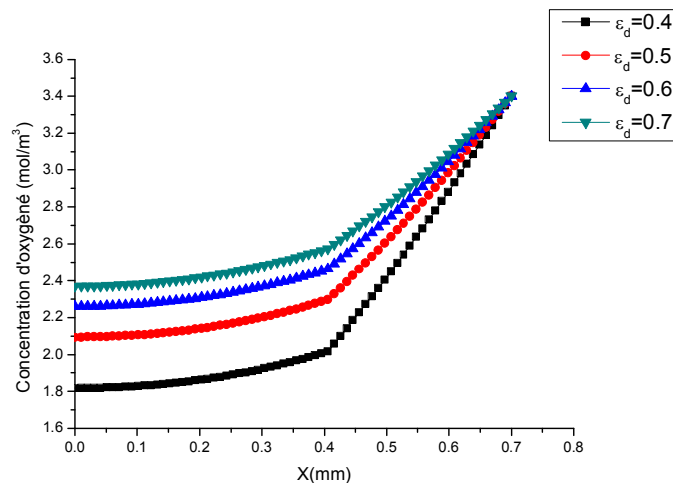


Figure.V.11: Effet de la porosité sur la concentration d'oxygène.

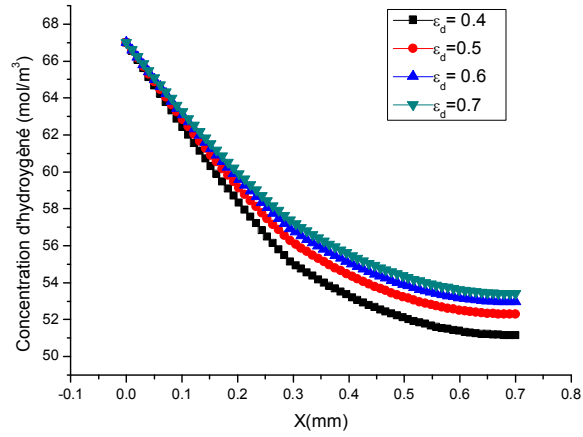


Figure.V.12: Effet de la porosité sur la concentration d'hydrogène.

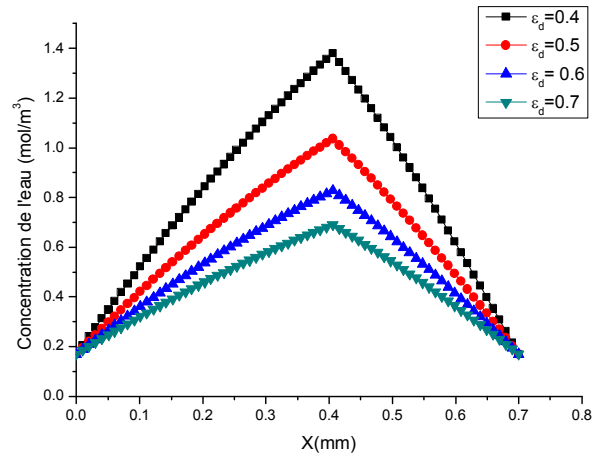


Figure.V.13: Effet de la porosité sur la concentration de l'eau.

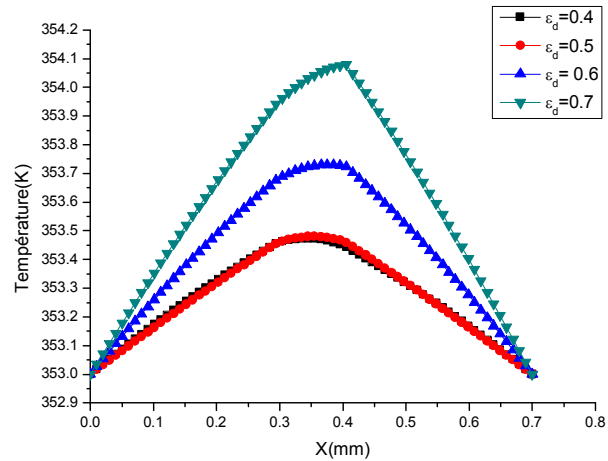


Figure.V.14: Effet de la porosité sur le champ de température.

V.3. Effets des conditions de fonctionnement

On présente ci dessous, l'effet de la pression et de la température sur la répartition des réactifs et les produits de la réaction électrochimique.

V.3.1. Influence de la pression

La pression est un paramètre important pour le fonctionnement de la pile PEMFC.

Les figures (IV.15, IV.16, IV.17, IV.18) montrent la distribution de la concentration d'oxygène et d'hydrogène dans toutes les parties de la pile pour différentes valeur de pression d'entrée (même pression pour l'anode et la cathode). Les résultats montrent et expliquent que pour des pressions d'entrée plus élevée ($P = 4 \text{ bar}$), ce qui augmente le coefficient de diffusion, les concentrations d'oxygène et l'hydrogène augmentent.

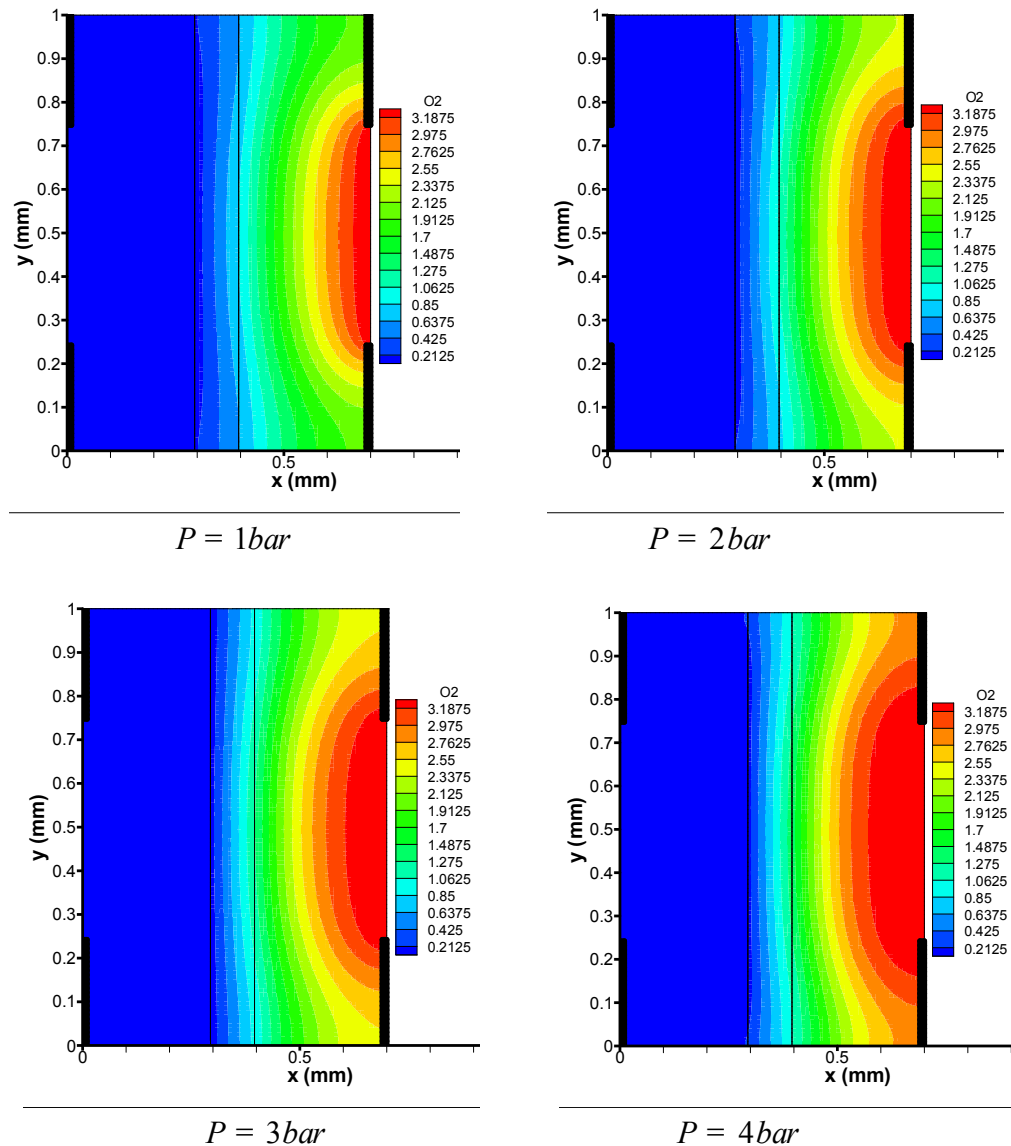


Figure.V.15: Distribution de la concentration d'oxygène pour différentes valeurs de pression d'entrée anodique et cathodique.

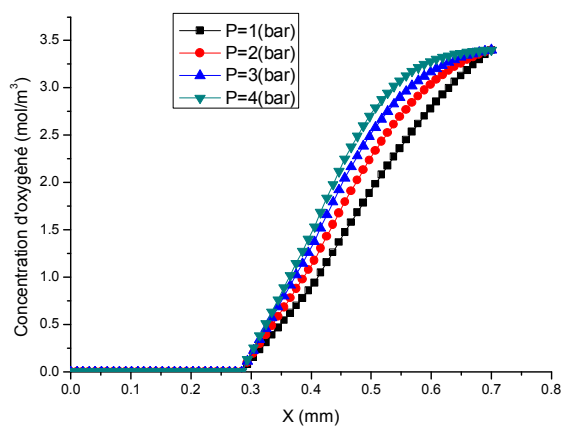


Figure.V.16: Influence de la pression sur la concentration d'oxygène.

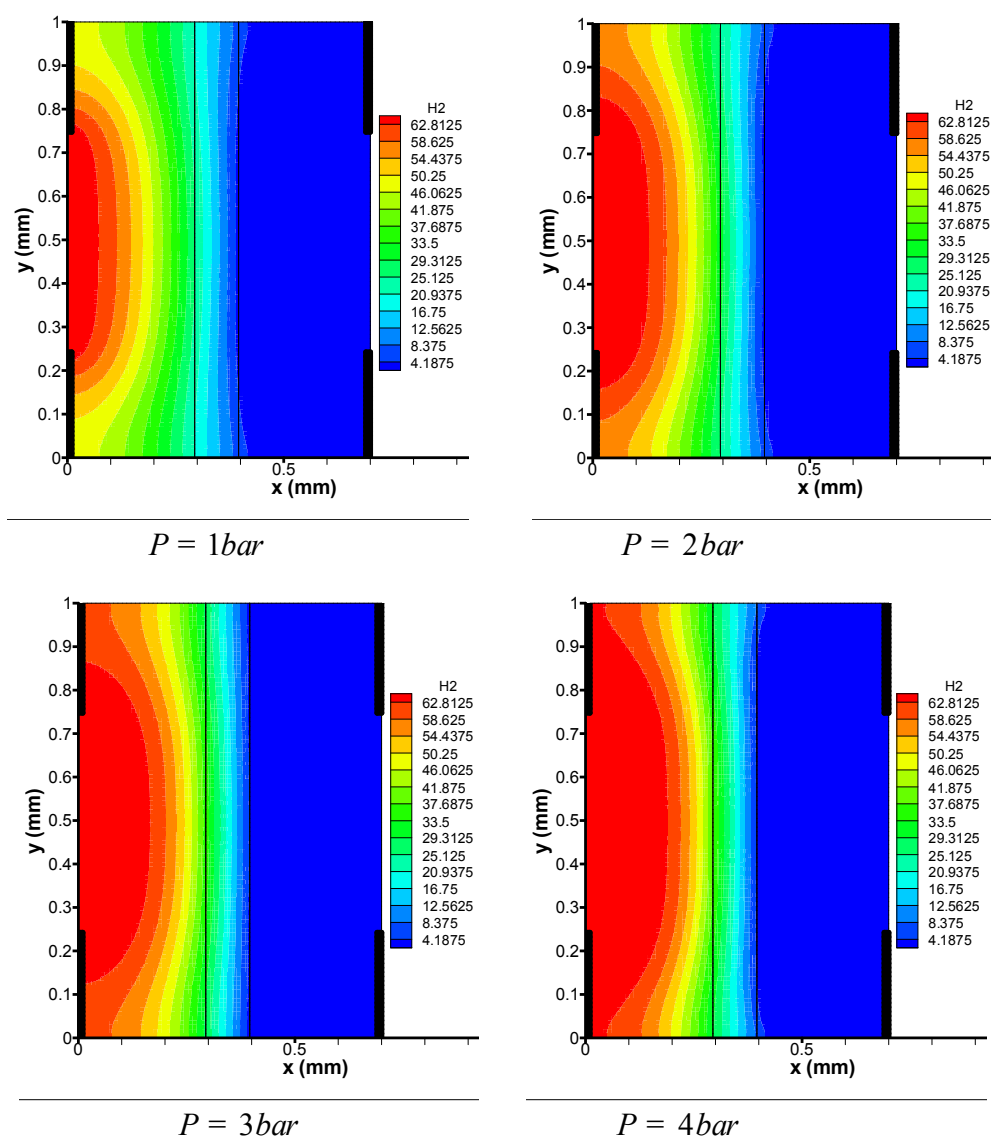


Figure.V.17: Distribution des concentrations d'hydrogène pour différentes valeurs de pression d'entrée anodique et cathodique.

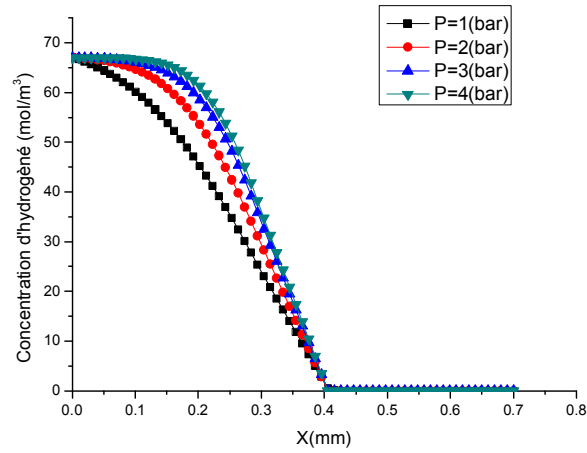


Figure.V.18: Influence de la pression sur la concentration d'hydrogène.

Les figures (V. 19, V. 20, V. 21, V. 22) montrent l'effet de la pression d'entrée anodique et cathodique sur l'évolution de la concentration de l'eau et de la température dans les différentes parties de la pile. La pression et la température d'entrée du canal agissent d'une manière inverse. Pour des pressions importantes, la concentration de l'eau et la température sont faibles.

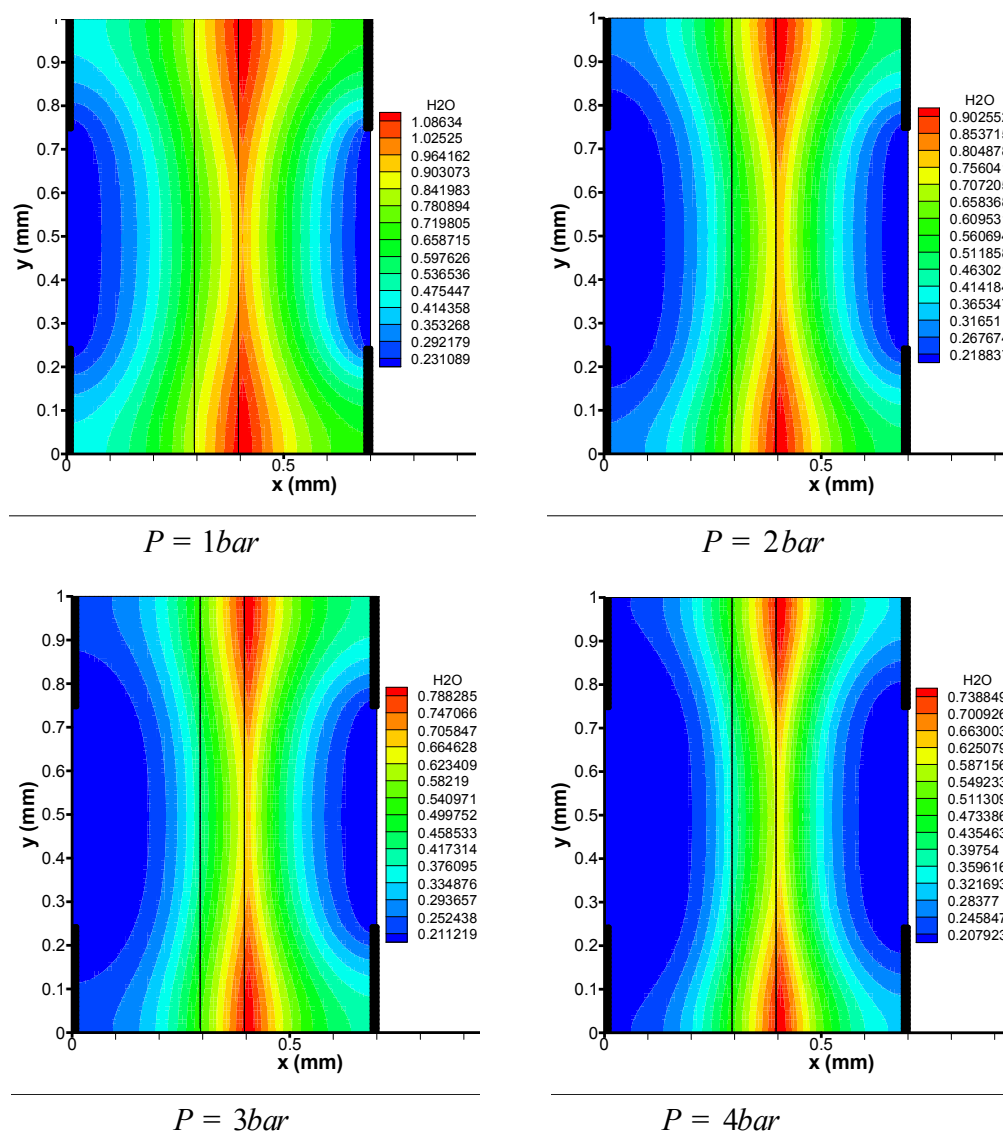


Figure.V.19: Distribution de la concentration de l'eau pour différentes valeurs de la pression d'entrée anodique et cathodique.

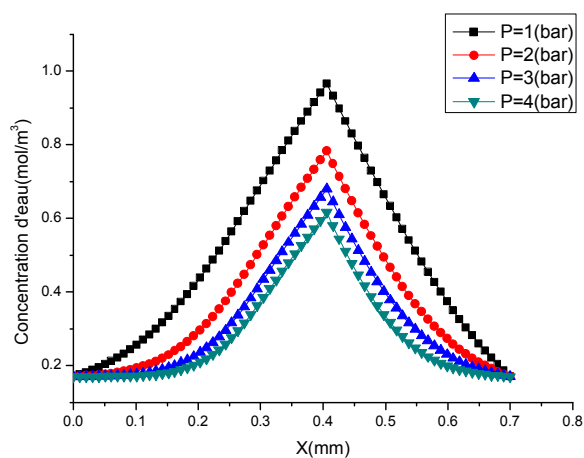


Figure.V.20: Influence de la pression sur la concentration d'eau.

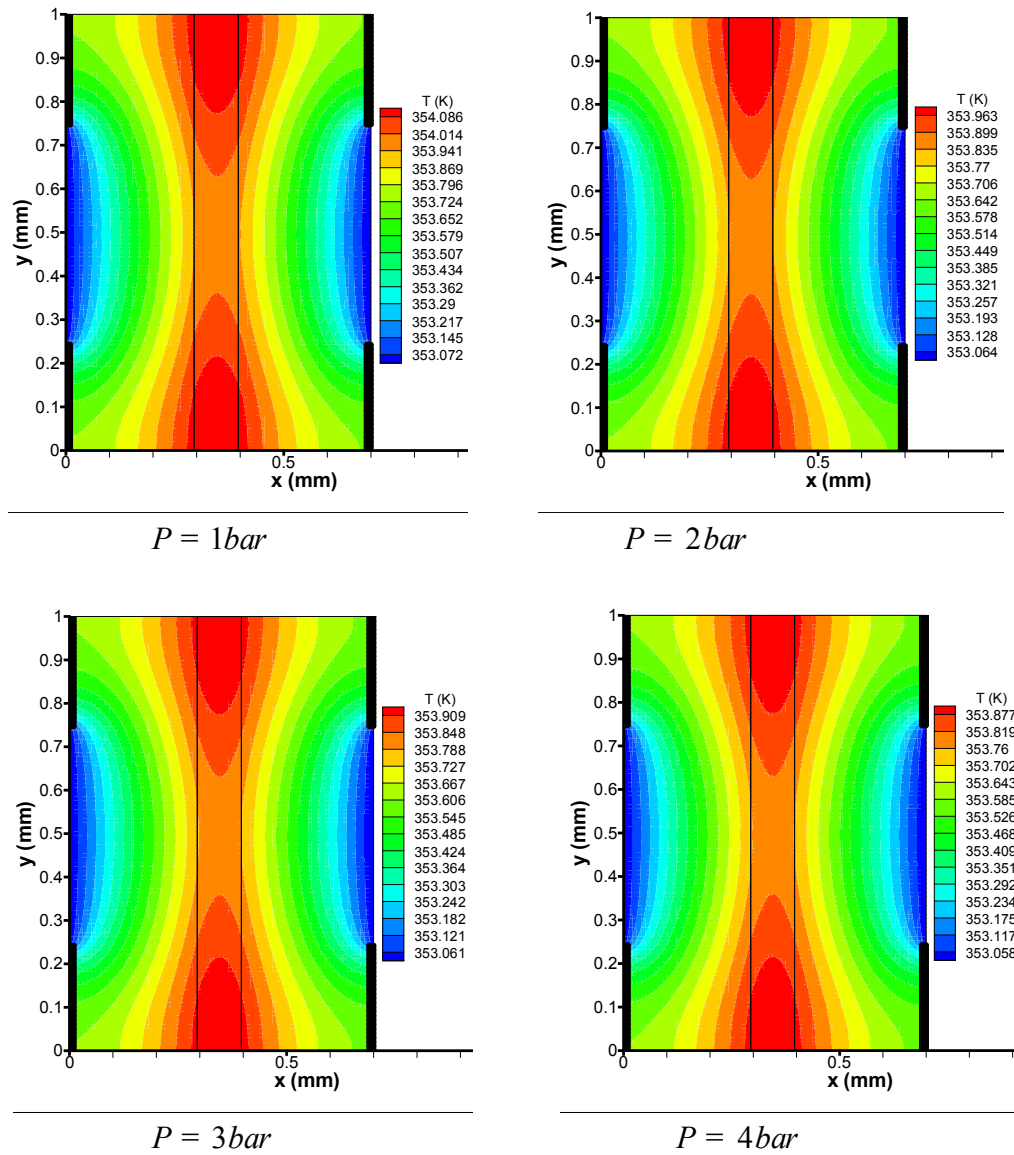


Figure.V.21: Distribution de la température pour différentes valeurs de pression d'entrée anodique et cathodique.

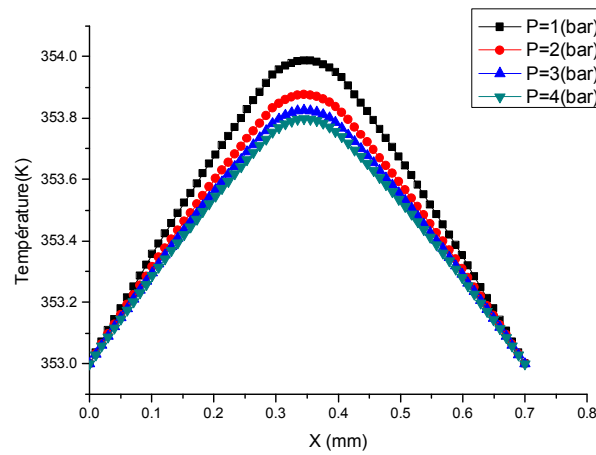


Figure.V.22: Influence de la pression sur la température.

V.3.2. Influence de gradient de pression

Dans le cas précédent, les pressions à l'anode et à la cathode ont été considérées identiques. En pratique, le gradient de pression entre l'anode et la cathode peut augmenter la diffusion de l'eau dans la membrane, ainsi la différence de pression peut être employée pour donner le meilleur coefficient de transport de l'eau dans une PEMFC. A densité de courant élevée, le transport de l'eau par drague électro-osmose est important et la diffusion de l'eau par, le gradient de pression est insuffisant pour remplacer la perte d'eau. La membrane du côté anode sera déshydratée, et cela provoque une augmentation de sa résistance. Un gradient de pression peut être employé pour forcer le transport de l'eau de la cathode à l'anode.

Les (Figure V.23, V.24, V.25, V.26) montrent l'effet du gradient de pression anodique et cathodique sur la concentration d'oxygène et d'hydrogène dans différentes parties de la pile. Pour des pressions cathodique, plus élevée que celle du côté anodique, on remarque l'augmentation de la concentration d'oxygène et la diminution de celle d'hydrogène.

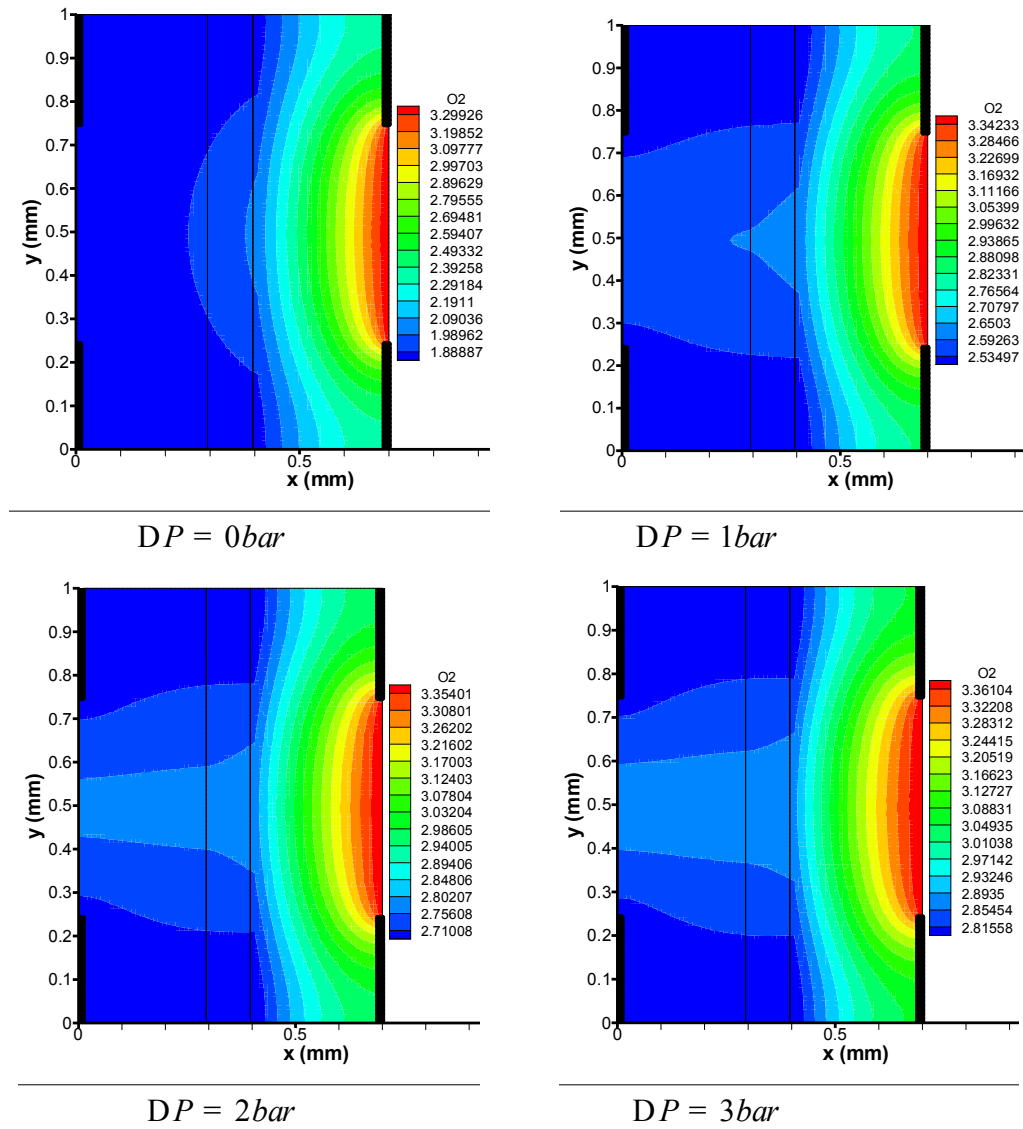


Figure.V.23: Distribution de la concentration d'oxygène pour différentes valeurs de gradient de pression d'entrée anodique et cathodique.

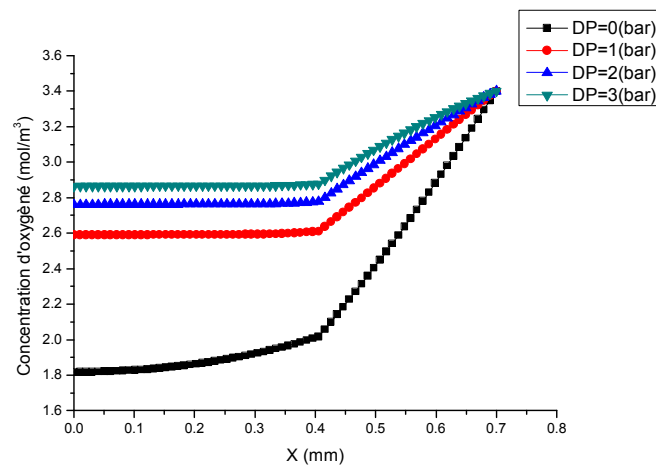


Figure.V. 24: Influence de la pression sur la concentration d'oxygène.

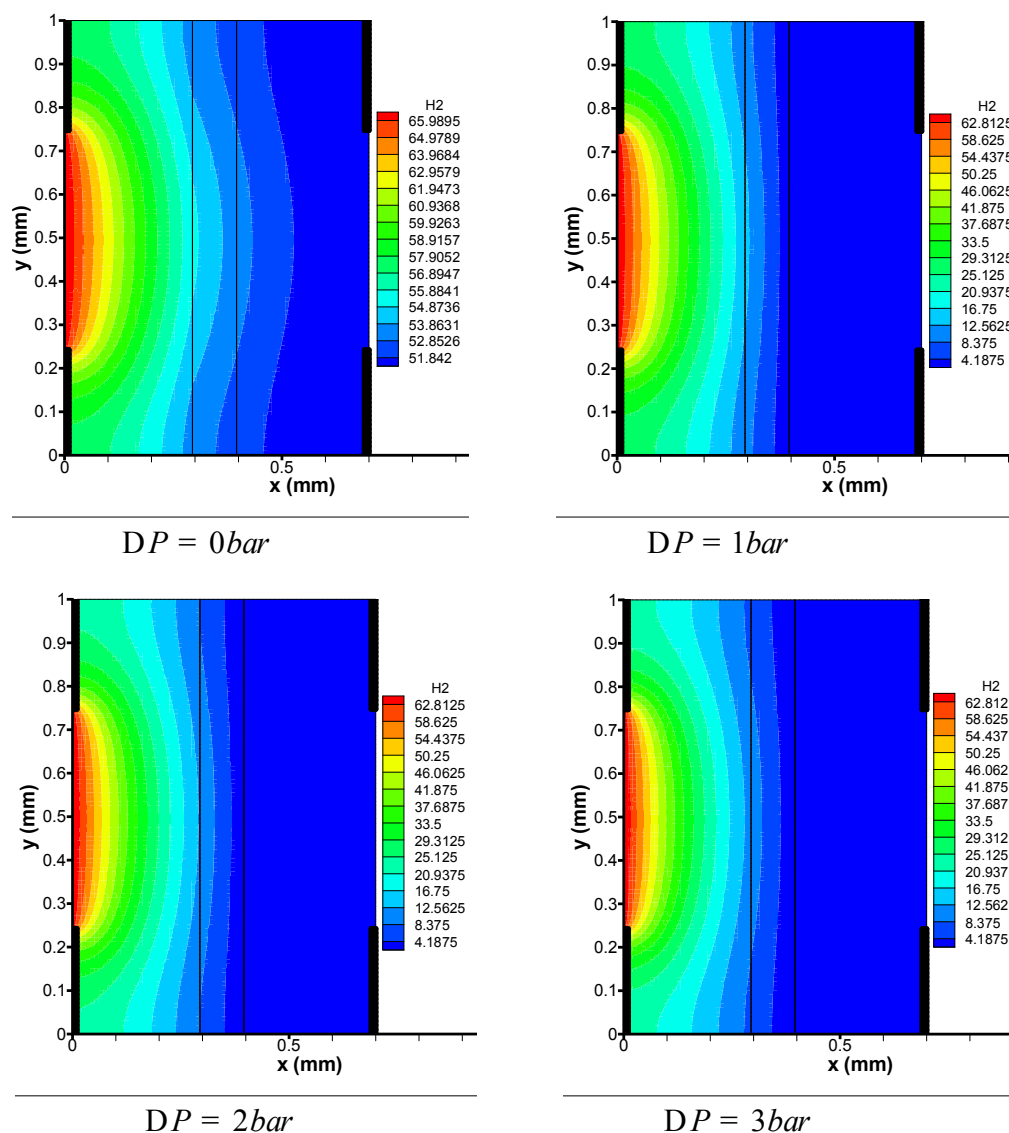


Figure.V.25: Distribution de concentration d'oxygène pour différentes valeurs de gradient de pression d'entrée anodique et cathodique.

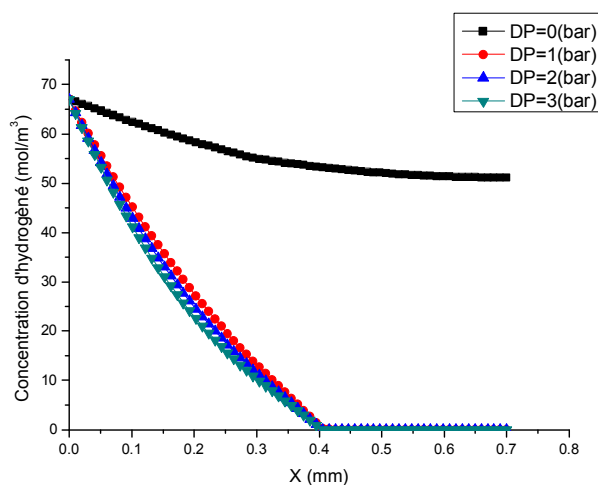


Figure.V.26: Influence de la pression sur la concentration d'hydrogène.

Les figures (V.27 et V.28) montrent l'effet du gradient de la pression d'entrée anodique et cathodique sur la concentration de l'eau. Une différence nulle entre les pressions d'entrées implique une localisation d'eau dans la couche de diffusion, couche catalyseur et membrane (coté cathodique). Une différence entre ces pressions (valeurs de pression anodique inférieure à celle du coté cathodique) amène à une diffusion du champ de concentration d'eau vers le coté anodique à travers la membrane. Une fois cette variation augmente, le champ de concentration d'eau se diffuse vers le coté anodique pour éviter son assèchement.

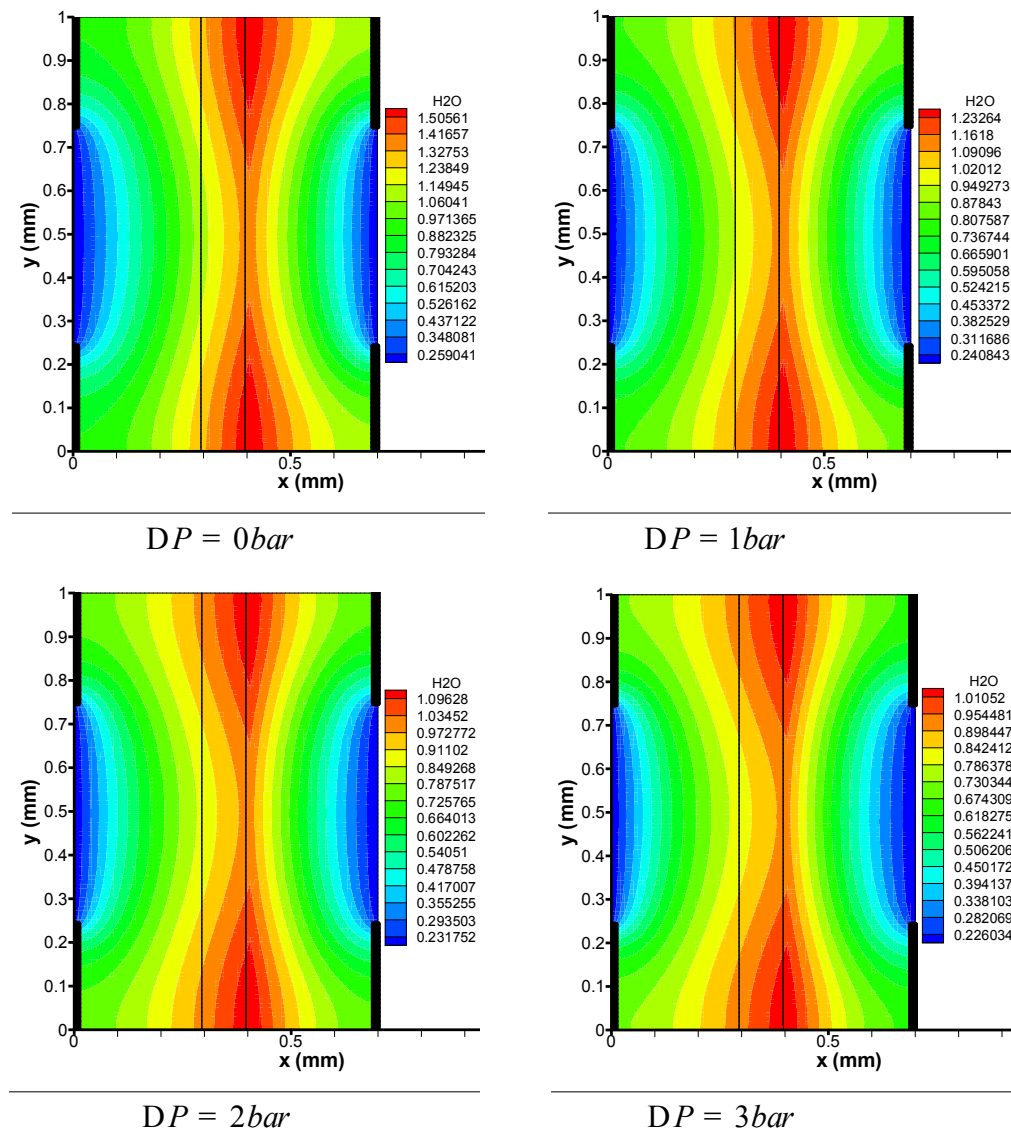


Figure.V.27: Distribution de la concentration de l'eau pour différentes valeurs du gradient de la pression d'entrée anodique et cathodique.

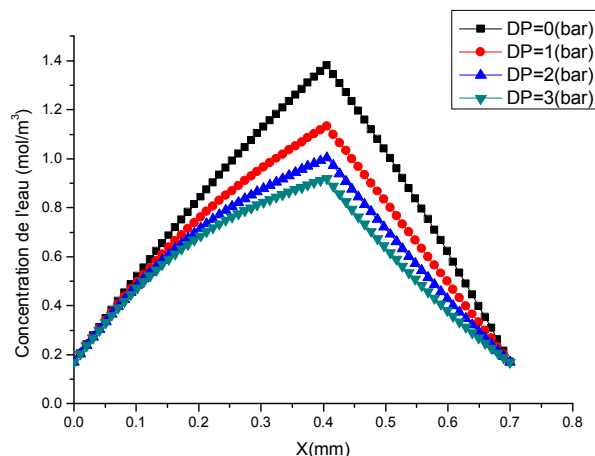


Figure.V.28: Influence de gradient de la pression sur la concentration d'eau.

V.3.3. Influence de la Température

La température de fonctionnement a un effet significatif sur la performance de la cellule. Diverses propriétés de transport comme la résistance protonique de la membrane, les diffusivités des gaz, etc, dépendent de la température. La figure (V.29) représente l'influence de la température sur la performance de la pile où on remarque que la performance augmente avec la température.

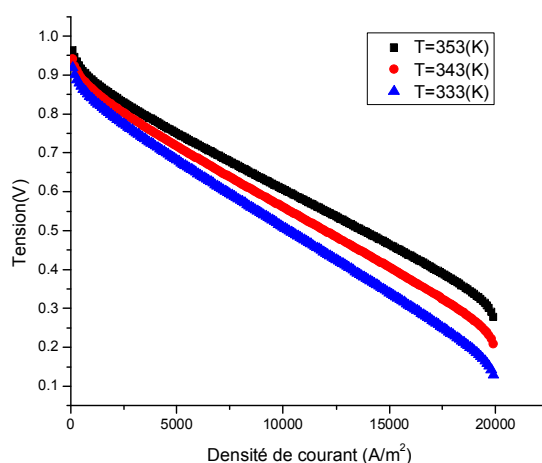


Figure.V.29: Courbe de la polarisation à différentes valeurs de température.

V.3.3.1. Influence de la température sur la conductivité protonique

L'influence de la température sur la conductivité protonique de la membrane est présentée sur la figure (V.30). La conductivité de la membrane (s_m) augmente avec l'augmentation de la température et conduit à une plus grande diffusion des protons d'hydrogène

dans la membrane, comme le montre la figure (V.31). La résistance de la membrane qui signifie, à des températures plus élevée, que la réaction électrochimique est plus rapide, augmente la production de l'eau dans la cathode et hydrate mieux la membrane, et ainsi la résistance ionique est réduite.

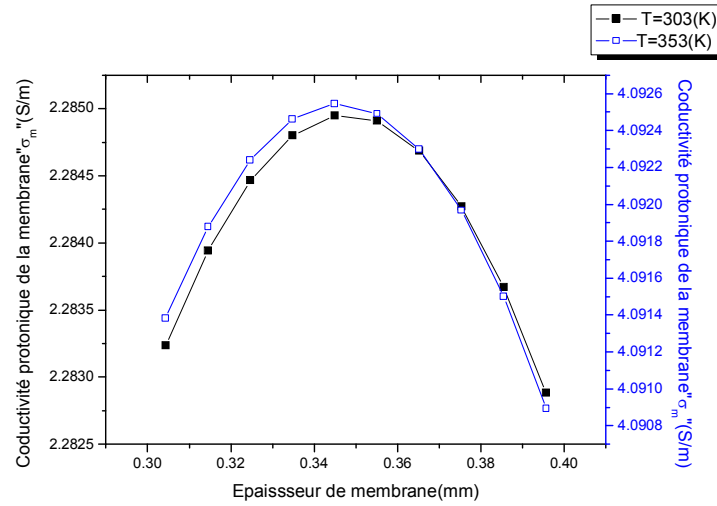


Figure. V.30: Conductivité protonique de la membrane pour différentes valeurs de température.

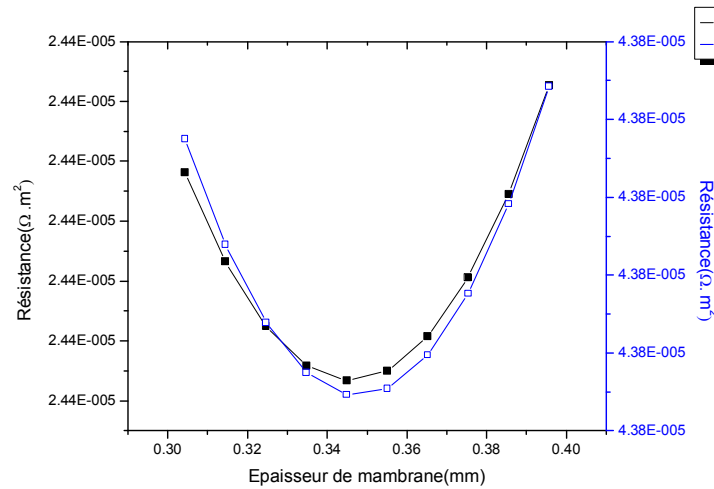


Figure. V.31: Résistance de la membrane à différentes valeurs de température.

V.3.3.2. Influence de la température sur le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane

Les expressions du coefficient de l'eau dans la membrane $D_{H_2O}^m$ sont nombreuses; on a pu relever que le coefficient dépend fortement de la température de fonctionnement et de la

teneur en eau comme démontre la figure (V.32), la teneur en eau $l = 5$ avec l'expression de [32, 33,17].

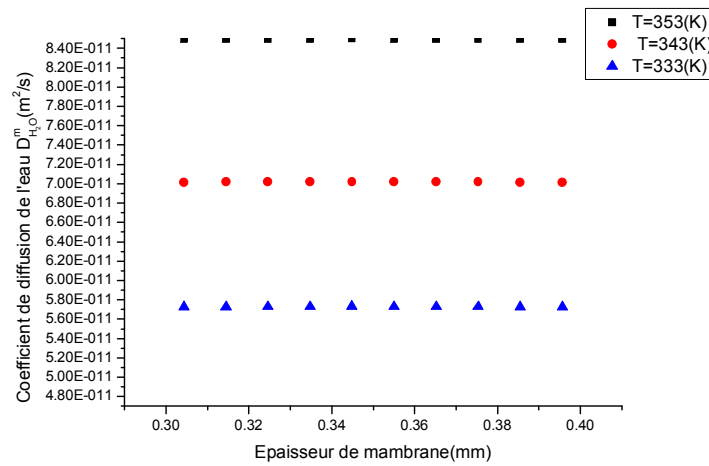


Figure. V.32: Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane à différentes valeurs de température.

V.4. Influence de la teneur en eau sur la conductivité protonique de la membrane

L'influence de la teneur en eau (l_{H_2O/SO_3}) sur la conductivité de la membrane est présentée sur la figure (V.33).

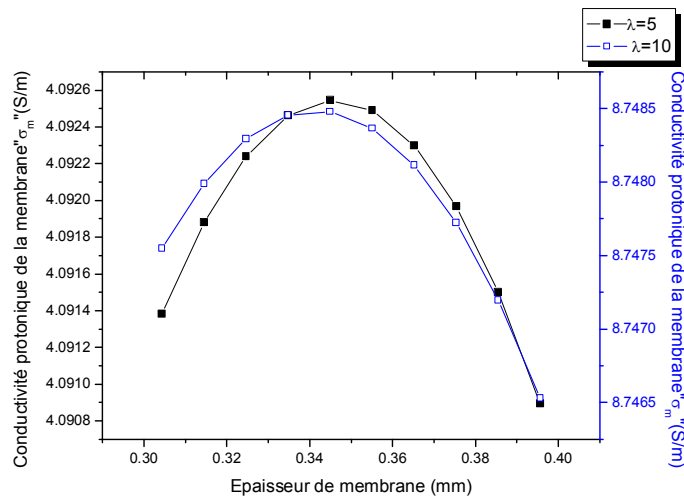


Figure.V.33: Conductivité protonique de la membrane dans différentes valeurs de la teneur en eau.

La conductivité protonique d'une membrane dépend fortement de son taux d'hydratation, et la figure (V.33) illustre cette dépendance. En effet, la conductivité protonique est une fonction croissante de sa teneur en eau λ :

$$s_m = s_{m303} \exp \left(\frac{2680}{T} - \frac{1}{303} \right)$$

Où:

$$s_{m303} = 0.5139 l_{H_2O/SO_3} - 0.326 \text{ pour } l_{H_2O/SO_3} \neq 1$$

Ainsi, si la membrane n'est pas suffisamment humidifiée, la résistivité de la pile augmente, d'où une diminution des performances. De plus, l'assèchement de l'AME entraîne une augmentation des surtensions d'activation. En effet, le séchage de la phase électrolyte dans la couche active rend certains sites catalytiques inopérants du fait de la résistance ionique. Il est donc primordial d'assurer un bon taux d'hydratation dans la pile.

V.5. Champ de vitesse

La figure (V.34) représente la distribution homogène des vecteurs vitesse d'hydrogène se dirigeant de l'anode vers la cathode et d'oxygène de cathode vers l'anode.

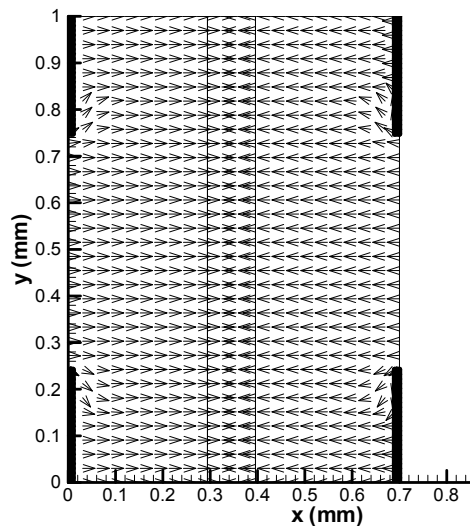


Figure.V.34: Champ vectorielle de vitesse.

La figure (V.35) représente l'effet de différentes valeurs de la perméabilité de la couche de diffusion de gaz sur la répartition du champ de vitesse. La vitesse augmente avec l'augmentation de la perméabilité et lorsque la perméabilité est petite la vitesse est égale à zéro.

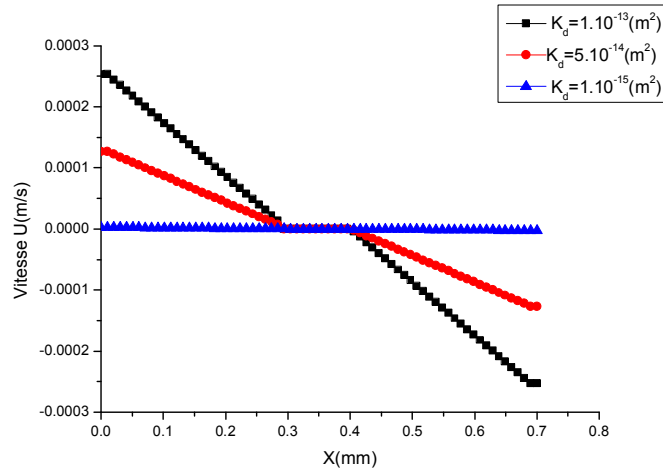


Figure.V.35: Profil de vitesse pour différentes valeurs de perméabilité.

Dans la figure (V.36) on peut voir que les gradients de pression a un effet sur la répartition du champ de vitesse ou le profil de vitesse est symétrique par rapport à la membrane. A un gradient de pression d'entrée des deux cotés anodique et cathodique nul la vitesse, puisque la vitesse est déterminée en fonction le gradient de pression qu'est considéré comme force d'entraînement (loi de Darcy). L'augmentation du gradient de pression, augmente la vitesse avec le signe moins ce qui explique le sens des pressions anodique et cathodique.

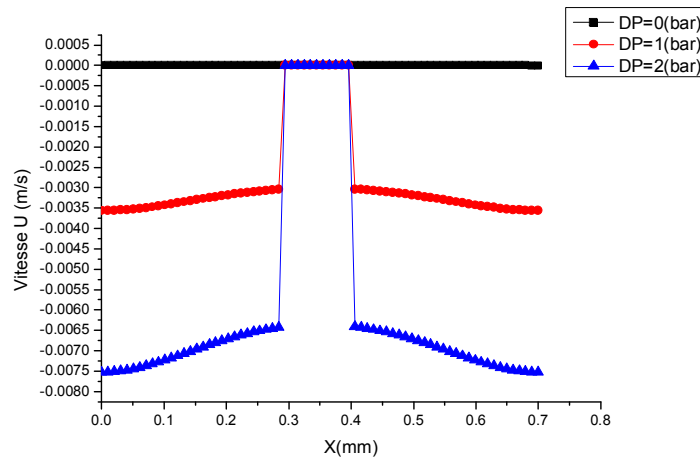


Figure.V.36: Profil de vitesse pour différentes valeurs de gradient de pression.

V.6. Courbe de polarisation (I-V)

Les courbes de performance (tension en fonction de la densité de courant et la puissance) d'une pile de type PEMFC sont présentées en fonction de divers paramètres.

V.6.1. Effet de température

Les courbes de polarisation ainsi que la densité de puissance pour différentes températures sont montrées sur la figure(V.37). La performance augmente avec l'augmentation de la température de la pile.

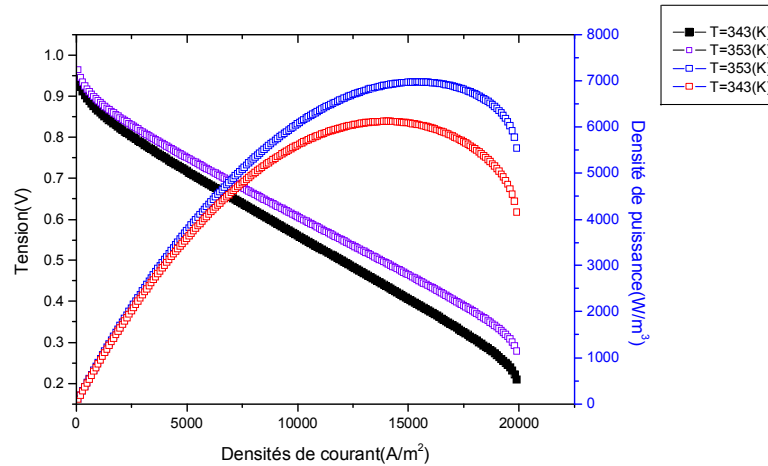


Figure.V.36: Effet de la température sur la courbe de polarisation de la pile PEMFC.

V.6.2. Effet de la teneur en eau

La figure (V.37) montre l'influence de la teneur en eau de la membrane sur la courbe de polarisation. Puisque la conductivité de proton de la membrane augmente avec l'augmentation de la teneur en eau, les pertes ohmiques dans la membrane diminuent avec l'augmentation de la teneur en eau. Ainsi, une meilleure performance est obtenue avec une teneur en eau plus élevée.

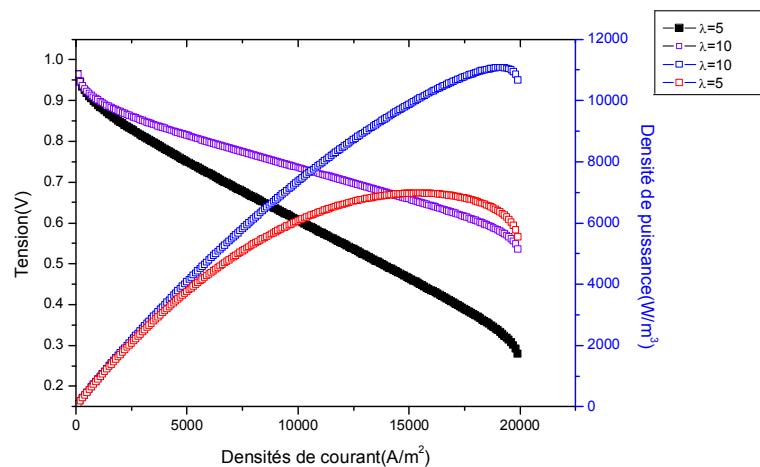


Figure.V.37: Effet de la teneur en eau sur la courbe de polarisation de la pile PEMFC.

Conclusions et perspectives

Durant ce travail, nous avons abordé l'étude et l'analyse de la gestion de l'eau par l'étude bibliographique sur les modes de transfert de masse dans une pile à combustible à membrane échangeuse de proton et les différentes modélisations de la gestion de l'eau. Pour une meilleure compréhension des phénomènes ayant lieu dans une PEMFC, un modèle mathématique a été développé. L'outil numérique choisi pour la résolution de ces équations est la méthode des volumes finis. Ceci nous a permis de connaître mieux les phénomènes ayant lieu à l'intérieur des milieux poreux de la couche de diffusion (GDL), de la couche catalyseur (CL) dans les deux cotés anodique et cathodique ainsi que la membrane. La résolution des équations de transfert de masse et de chaleur ainsi que celle de transport des espèces (équation de Darcy) nous a permis d'obtenir des profils de température et de concentration d'eau et des réactifs à l'intérieur des différentes couches, pour des conditions de fonctionnement déterminées.

Les conclusions de cette étude peuvent être récapitulées dans les points suivants:

- ✓ La modélisation des piles à combustible est difficile de classer, puisqu'ils changent dans le nombre de dimension analysées, le domaine de modélisation et dans la complexité du problème;
- ✓ Le domaine est pris comme outil d'étude parce qu'il peut faciliter une plus grande compréhension des phénomènes physiques qui régissent le comportement des PEMFC;
- ✓ Les concentrations des réactifs et l'eau dépendent de la densité de courant (réaction électrochimique dans la couche de catalyseur), il y a une proportionnalité entre l'augmentation de densité de courant et la concentration d'eau ;
- ✓ L'effet de gradient de pression d'entrée anodique et cathodique améliore le transport de l'eau vers le côté anodique pour éviter l'assèchement du côté anodique;
- ✓ La conductivité élevée de la membrane est l'un des paramètres principaux pour un rendement élevé, qui augmente avec la teneur en eau et la température;
- ✓ La performance de la pile PEMFC dépend de la température et la teneur en eau;

Comme ce domaine d'étude est très important et très vaste, cette étude peut être complétée par d'autres études en tenant compte de:

- La totalité de la pile;
- La Modélisation à trois dimensions;
- L'introduction de nouveaux problèmes.

Paramètres de modélisation

Annexe A:

Cinétique électrochimique

Description	Anode	cathode
Potentiel de circuit ouvert, $V_{OC} (V)$	$V_{a,OC} = 0$	$V_{c,OC} = (0.0025 \times T) + 0.2329$
Densité de courant d'échange, $i_0 (A / m^2)$	$i_{0,a} = 1 \times 10^{-2}$	$i_{0,c} = i_0 (353K) \exp(0.014189(T - 353))$
Coefficient de transfert de charge, α	$\alpha_a = 1$	$\alpha_c = 1.25$
Constante de Faraday, $F (C . mol^{-1})$	96485	96485

Annexe B:

Propriétés de transport

Propriété	Valeurs
Conductivité ionique de membrane, $\sigma (S / m)$	$((0.5139 \times \lambda) - 0.326) \exp\left(1268 \times \left(\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right)\right)$
Coefficient de diffusion dans la membrane H_2O , $D_{H_2O}^m (m^2 / s)$	$\varepsilon^{1.5} \times \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \times \left(\frac{P_0}{P}\right) \times 2 \times 10^{-6}$
Diffusivité d' H_2 dans le gaz, $D_{H_2} (m^2 / s)$	$\varepsilon^{1.5} \times \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \times \left(\frac{P_0}{P}\right) \times 2.63 \times 10^{-6}$
Diffusivité d' O_2 dans le gaz, $D_{O_2} (m^2 / s)$	$\varepsilon^{1.5} \times \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \times \left(\frac{P_0}{P}\right) \times 5.2197 \times 10^{-6}$
Diffusivité d' H_2 dans la membrane, $D_{H_2}^m (m^2 / s)$	$\varepsilon^{1.5} \times \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \times \left(\frac{P_0}{P}\right) \times 2.63 \times 10^{-8}$
Diffusivité d' O_2 dans la membrane, $D_{O_2}^m (m^2 / s)$	$\varepsilon^{1.5} \times \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \times \left(\frac{P_0}{P}\right) \times 2 \times 10^{-8}$
Diffusivité d' H_2O dans le gaz, $D_{H_2O} (m^2 / s)$	$\varepsilon^{1.5} \times \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \times \left(\frac{P_0}{P}\right) \times 5.2197 \times 10^{-6}$

Annexe C:**Paramètres géométriques**

Description	Valeurs
Longueur de Cellule/Electrode, L_y (m)	1×10^{-3}
Epaisseur de l'anode, cathode GDL, t_a, t_c (m)	0.3×10^{-3}
Epaisseur de membrane (Nafion 117), t_m (m)	0.1×10^{-3}
Porosité de l'anode et la cathode GDL, $\varepsilon_a, \varepsilon_c$	0.4
Porosité de l'anode et la cathode CL, $\varepsilon_{CLa}, \varepsilon_{CLc}$	0.2
Porosité de membrane, ε_m	0.28

Annexe D:**Paramètres de condition de fonctionnement**

Description	Valeurs
Température, T (K)	353
Pression à l'entrée d'anode, P_a (Pa)	3×10^5
Pression à l'entrée de cathode, P_c (Pa)	3×10^5
Concentration total à l'anode, C_{toa} (mol / cm ³)	66.817×10^{-6}
Concentration total à la cathode, C_{toic} (mol / cm ³)	17.808×10^{-6}

Annexe E:**Paramètres de propriété physique**

Description	Valeurs
Perméabilité de l'anode et la cathode GDL, k_a, k_c (m ²)	1.76×10^{-11}
Perméabilité de l'anode et la cathode CL, k_{CLa}, k_{CLc} (m ²)	1×10^{-20}
Perméabilité de membrane, k_m (m ²)	1.8×10^{-18}
Densité sèche de la membrane, ρ_m^{dry} (Kg .m ⁻³)	2000
Masse moléculaire, M^m (Kg .mol ⁻¹)	1.1

Bibliographies

- [1] U.S.DEPERTMENT OF ENERGY, Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies Course Manual, disponible à: <http://www.eere.energy.gov/Hydrogen> and fuel cells/fuel cells/.
- [2] I.Sadli, "Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance", Thèse de doctorat de l'institut National polytechnique de Lorraine, 2005.
- [3] G.Fontaine, A.Tomasino, Physique 2nde, 1987.
- [4] P.Thounthong, "Conception d'une source hybride utilisant une pile à combustible et des supercondensateurs", Thèse de doctorat de l'institut National polytechnique de Lorraine, 2005.
- [5] J. Ramousse, "Transfert couples Masse_Charge_Chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère", Thèse de doctorat de l'institut National polytechnique de Lorraine, 2005.
- [6] D.B.Gangviet, "Conception d'une interface d'électronique de puissance pour pile à combustible", Laboratoire d'Electrotechnique de Grenoble UMR5529-Université Joseph Fourier, 2006.
- [7] C. Amaël, "Elaboration d'électrodes de piles à combustible par Plasma», Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans et de l'Australien National Université, 2006.
- [8] T.Alleau, la pile PEMFC, AFH2-Fiche 5.2.2, 2003.
- [9] M.Biollot, Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale supérieure des industries chimiques de Nancy, 2005.
- [10] J.Larminie, Fuel Cell Systems Explained, Andrew Dicks.-2nd ed.p.cm.2003.
- [11] M.Marchand, Gestion de l'eau dans les piles à combustible, Thèse de doctorat de l'institut National Polytechnique de Grenoble, 1998.
- [12] G. Karimi, X. Li, "Electroosmotic flow through polymer electrolyte membranes in PEM fuel cells", Journal of Power Sources 140 (2005) 1–11.
- [13] L.You, H.Liu, "A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells", International Journal of Heat and Mass Transfer, 45 (2002) 2277–2287.
- [14] S.H.Ge, B.L.Yi, "A mathematical model for PEMFC in different flow modes", Journal of Power Sources, 124 (2003) 1–11.
- [15] C.Spiegel, "PEM Fuel cell modeling and simulation using MATLAB", Library of congress cataloging-in-publication data (2008).

- [16] T.E.Springer, T.A.Zawodzinski, S.Gottesfeld, "Polymer electrolyte fuel cell model", *Journal of Electrochemical Society* 138 (1991) 2334-2342.
- [17] S. Um, C.Y. Wang, "Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Power Sources* 125 (2004) 40–51.
- [18] H.Wu, P.Berg, X. Li, "Non-isothermal transient modeling of water transport in PEM fuel cells", *Journal of Power Sources* 165 (2007) 232–243.
- [19] D.M.Bernardi, M.W.Verbrugge, "A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell", *Journal of Electrochemical Society* 139 (1992) 2477-2491.
- [20] T.Okada, G.Xie, Y.Tanabe, "Theory of water management at the anode side of polymer electrolyte fuel cell membranes", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 413 (1996) 49-65.
- [21] A.Rowe, X.Li, "Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cell", *Journal of Power Sources* 102 (2001) 82–96.
- [22] J.H.Nam, M.Kaviani, "Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium", *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46 (2003) 4595–4611.
- [23] J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet, "Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell", *Journal of Power Sources* 145 (2005) 416–427.
- [24] D. Singh, D.M. Lu, N. Djilali, "A two-dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells", *International Journal of Engineering Science* 37 (1999) 431-452.
- [25] I.M.Hsing, P.Futerko, "Two-dimensional simulation of water transport in polymer electrolyte fuel cells", *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 4209-4218.
- [26] P.Costamagna, "Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells", *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 323-332.
- [27] N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. von Spakovsky, "A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport", *Journal of Power Sources* 128 (2004) 173–184.
- [28] G.H. Guvelioglu, H.G. Stenger, "Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells", *Journal of Power Sources* 147 (2005) 95–106.
- [29] H.Sun, H.Liu, L.J.Guo, "PEM fuel cell performance and its two-phase mass transport", *Journal of Power Sources* 143 (2005) 125–135.
- [30] B.Cheng, O. Minggao, Y.Baolian, "Analysis of Water Management in Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Tsinghua Science and Technology*, 11 (2006) 54-64.

- [31] L.You, H.Liu, "A two-phase flow and transport model for PEM fuel cells", *Journal of Power Sources* 155 (2006) 219–230.
- [32] S. Um, C.Y.Wang, "Computational study of water transport in proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources* 156 (2006) 211–223.
- [33] H.C. Liu, W.M.Yan, C.Y. Soong, Falin Chen, H.S. Chu, "Reactant gas transport and cell performance of proton exchange membrane fuel cells with tapered flow field design", *Journal of Power Sources* 158 (2006) 78–87.
- [34] D.Natarajan, T.V.Nguyen, "Three-dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of a PEM fuel cell", *Journal of Power Sources* 115 (2003) 66–80.
- [35] D.B.Genevey, "Transient model of heat, mass, and charge transfer as well as Electrochemistry in the cathode catalyst layer of a PEMFC", Thesis of Master of science in Mechanical Engineering submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute, 2001.
- [36] S.Um, C.Y.Wang, K.S.Chen, "Computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Electrochemical Society* 147 (2000) 4485–4493.
- [37] S.Kamarajugadda, S.Mazumder, "On the implementation of membrane models in computational fluid dynamics calculations of polymer electrolyte membrane fuel cells", *Computers and Chemical Engineering* 32(2008)1650–1660.
- [38] N. Yousfi-Steinerer, Ph. Mocotéguy, D. Candussoc, D. Hissel, A. Hernandez, A. Aslanides, "A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization", *Journal of Power Sources* 183 (2008) 260–274.
- [39] S.V.Patankar, "Numerical heat transfer and fluid flow", Series in computational methods in mechanics and thermal sciences, 1980.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو النمذجة العددية ، ثنائية الأبعاد ، ثابتة بالنسبة للزمن لإدارة الماء من خلال دراسة مختلف الظواهر لنقل المادة في كلا الجانبين، القطب المهبطي، القطب المصعدي و الغشاء النفوذ للبروتونات لخلية وقودية. المعادلات الموجهة في مجال الظواهر تمت صياغتها في نموذج رياضي نظري مبني على طريقة الحجوم المتناهية لحل نظام المعادلات. هذا النموذج ثنائي الأبعاد استخدم لتقييم تأثير العوامل الفيزيائية والعملية (درجة الحرارة، الضغط، المسامية، النفاذية، كثافة التيار والمحتوى المائي) على توزيع جزيئات الماء والتراكيز في مختلف الأغشية، ودراسة تأثير هذه العوامل على فعالية الخلية الوقودية.

Abstract

The objective of this study is two-dimensional, stationary, numerical modeling of the management of water by the study of the deferent phenomena of mass transport in both sides anode, cathode, and the electrolyte of PEMFC fuel cell. The direct equations of the phenomena presented in the field are formulated in a theoretical mathematical model based on the finite volume method to simulate the equations system. This two-dimensional model which presented will be employed to evaluate the influence of physical and operating parameters (temperature, pressure, porosity, permeability, current density, water content) on the distribution of water and the reagents in the heart of the stack, and to study the effect of these parameters on the performance of the fuel cell.

Résumé

L'objectif de cette étude est la modélisation numérique, bidimensionnelle, stationnaire de la gestion de l'eau par l'étude des différents phénomènes de transport de masse dans les deux cotés anodique, cathodique, et l'électrolyte de la pile PEMFC. Les équations gouvernantes les phénomènes présents dans le domaine d'étude sont formulées dans un modèle mathématique théorique résolu par la méthode des volumes finis. Ce modèle bidimensionnelle est employé pour évaluer l'influence des paramètres physiques et opératoires (la température, la pression, la porosité, la perméabilité, la densité de courant, la teneur en eau) sur la répartition de l'eau et les réactifs dans le cœur de la pile, ainsi que d'étudier l'effet de ces paramètres sur la performance de la pile.

