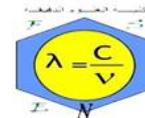


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI – CONSTANTINE 1

FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



N° d'ordre : 69/DS/2019

Série : 04/CH/2019

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie

Option : Chimie analytique et physique

Par :

HADJADJ RAZIKA Ep. ASSABAA

THÈME

Modélisation numérique tridimensionnelle des processus physico-chimiques dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons

Soutenue le 11/04/2019

Devant le Jury :

<i>Présidente</i>	Abla CHAKER	Professeur, Université des Frères Mentouri Constantine 1
<i>Rapporteur</i>	Wahiba KAABAR	Professeur, Université des Frères Mentouri Constantine 1
<i>Examineurs</i>	El Hacène MEZAACHE	Professeur, Université de 20 Aout 1955 Skikda.
	Ahmed RAHMANI	Professeur, Université de Oum-El-Bouaghi

Année 2019

**“Anyone who has never made a mistake
has never tried anything new”.**

Albert Einstein

Dédicaces

A la mémoire de mon père

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

*A mon mari, pour ses sacrifices, ses encouragements et son support
indéfectible et sans lesquels ce travail n'aurait pas vu le jour.*

A mes enfants :Yahia Abdeldjalil et Mouad.

A mes chers sœurs et frères.

Remerciements

Avant tout, mes remerciements à mon **DIEU** le tout puissant qui m'a aidé à faire ce travail et qui m'a donné le courage, la patience et la santé durant toutes ces longues années d'étude afin que je puisse arriver à ce niveau.

Ce travail de recherche a été effectué au Département de chimie, Faculté des Sciences Exactes, de l'Université des Frères Mentouri –Constantine 1, sous la direction scientifique de Madame le professeur **Wahiba KAABAR**, que je tiens à remercier très vivement de son enthousiasme envers mon travail, de sa disponibilité et de son soutien scientifique et humain. Je la remercie, également, pour la confiance qu'elle m'a accordée, ses encouragements et ses précieux conseils. Je suis très honoré que le **Pr. Abia CHAKER**, Professeur à l'Université des Frères Mentouri –Constantine 1, ait acceptée de présider le jury de cette thèse.

J'exprime ma gratitude envers **M. El Hacène MEZAACHE**, Professeur à l'Université 20 Août 1955 Skikda, d'avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examineur. Je l'en remercie sincèrement.

Je remercie également **M. Ahmed RAHMANI**, professeur à l'Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi, qui a bien accepté d'être membre du jury et de juger cette thèse.

Je n'oublierai pas de passer un grand merci à mon époux Mohammed pour sa grande patience et son soutien dans les moments difficiles. Un grand merci à ma mère Yamina, et à toute ma famille pour leur amour et leur soutien.

Enfin je ne pourrais terminer ces remerciements sans une pensée à l'ensemble des mes enseignants qui sont à l'origine de tout mon savoir.

Table des matières

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Nomenclature

Introduction Générale 1

Chapitre 1 : PILE A COMBUSTIBLE : Notions Fondamentales et la PEMFC 5

1. Technologie des piles à combustible.....	5
1.1 Historique de développement des piles à combustible.....	6
1.2 Fonctionnement.....	7
1.3 Composants de la pile à combustible.....	8
1.3.1 Electrolyte.....	8
1.3.2 Catalyseur.....	9
1.3.3 Assemblage Membrane-Electrode (MEA).....	9
1.3.4 Les réactions.....	9
1.4 Caractéristiques d'une pie à combustible.....	10
1.4.1 Tension réelle.....	10
1.4.1.1 Densité de courant.....	10
1.4.1.2 Tension théorique.....	10
1.4.1.3 Tension réelle.....	10
1.4.2 Relation courant-tension.....	11
1.5 Types des piles à combustible.....	13
1.6 Avantages & applications.....	14
2. Pile à combustible à membrane échangeuse de protons « PEMFC ».....	15
2.1 Fonctionnement.....	16
2.2 Structure d'une cellule élémentaire.....	17
2.2.1 Assemblage membrane -électrodes.....	17

Table des matières

2.2.2 L'électrolyte.....	19
2.2.3 les électrodes.....	20
2.2.4 Couche de diffusion.....	23
2.2.5 Plaque bipolaire.....	23
2.3 Structure d'un module.....	25
2.4 Système complet.....	26
2.5 Phénomènes physico-chimiques au sein de la PEMFC.....	27
2.5.1 Phénomènes fluidiques.....	28
2.5.2 Phénomènes électrochimique.....	29
2.5.3 Phénomènes thermodynamiques.....	29
2.5.4 Phénomènes thermique.....	31
2.5.5 Transport de l'eau.....	33
2.6 Rendements.....	34
2.6.1 Rendement thermodynamique.....	35
2.6.2 Rendement de matière.....	35
2.6.3 Rendement voltaïque.....	35
2.6.4 Rendement global.....	35
2.7 Paramètres de fonctionnement.....	36
3. Conclusion.....	38
Chapitre 2 : Méthodologie de Modélisation & Revue Bibliographique	39
1. Structure et dimensions des canaux d'écoulement.....	39
1.1 Géométries et motifs des canaux.....	39
1.2 Forme et dimension du canal.....	40
1.3 Flux dans les canaux.....	42
2. Gestion des fluides.....	43
3. Transport de masse.....	43
3.1 Transport de masse en phase gazeuse.....	43
3.1.1 Transport dans les canaux.....	43
3.1.2 Transport dans les couches de diffusion et de réaction.....	45
3.1.2.1 Couche de diffusion.....	45
3.1.2.2 Couche catalytique.....	47
3.2 Transport de masse en phase liquide.....	48
3.2.1 Transport dans la membrane.....	48

Table des matières

3.2.1.1	Transport des protons.....	48
3.2.1.2	Transport de l'eau.....	52
3.2.2	Transport de l'eau liquide dans les couches de diffusion.....	55
4.	Transport thermique.....	57
4.1	Gestion thermique	57
4.1.1	Génération de chaleur.....	57
4.1.2	Sources de chaleur dans la pile.....	58
4.1.3	Modes de transfert thermique.....	58
4.2	Transport de chaleur.....	59
5.	Revue bibliographique.....	61
5.1	Géométries des canaux.....	62
5.2	Transport monophasique et diphasique.....	63
5.2.1	Les modèles de littérature monophasique.....	64
5.2.2	Les modèles de littérature monophasique.	67
6.	Conclusion.....	69
Chapitre 3 : Description du modèle : Modèle physique & Modèle numérique		70
1.	Formulation mathématique.....	70
1.1	Hypothèses principales.....	71
1.2	Modèle électrochimique.....	72
1.2.1	Principes électrochimiques.....	72
1.2.2	Tension de fonctionnement.....	72
1.2.3	Equations de charge (courant).....	79
1.2.4	Termes sources.....	80
1.3	Modèle de transport.....	81
1.3.1	Les équations de transports.....	81
1.3.2	Modèle de transport monophasique.....	81
1.3.3	Modèle de transport diphasique.....	89
2.	Formulation numérique.....	94
2.1	Présentation du logiciel Fluent.....	94
2.2	Mise en place du modèle	95
2.2.1	Géométrie de la structure modélisée.....	95
2.2.2	Domain de calcul et maillage.....	95
2.2.2.1	Géométrie de la structure modélisée.....	95

Table des matières

2.2.2.2 Maillage.....	98
2.2.3 Définition des entrées/sorties de la pile.....	98
2.2.4 Conditions aux limites.....	100
2.3 Méthode de calcul et discrétisation.....	102
2.4 Procédure de résolution.....	102
2.5 Méthode de solution.....	103
3. Conclusion	104
Chapitre 4 : Interprétation et discussion des résultats	106
Partie 1. Modèle 3D de transport monophasique.....	107
1.1 Cas de référence.....	107
1.1.1 Validation du modèle.....	107
1.1.2 Hypothèse du modèle.....	108
1.1.3 Courbe de polarisation.....	108
1.1.3.1 Courbe tension-courant	109
1.1.3.2 Courbe de densité puissance	110
1.1.4 Teneur en eau et conductivité de la membrane.....	111
1.1.4.1 Teneur en eau (λ).....	111
1.2 Exploitation du modèle.....	112
1.2.1 Géométrie et maillage.....	113
1.2.2 Paramètres d'entrée du modèle de simulation	113
1.2.3 Courbe de polarisation.....	115
1.2.4 Distribution des espèces chimiques.....	117
1.2.5 Distribution des densités de courant.....	122
1.2.6 Distribution du champ d'écoulement.....	123
1.2.7 Distribution du champ thermique.....	126
1.2.7.1 Effet de Joule.....	126
1.2.7.2 Effet de la géométrie des canaux sur la distribution de la température.....	127
1.3 Effet de largeur du canal.....	128
1.4 Influence de l'humidité des réactifs.....	130
1.4.1 Courbe de polarisation.....	131
1.4.2 Consommation de l'oxygène.....	131
1.4.3 Contenu en eau de la membrane.....	133

Table des matières

1.5 Conclusion.....	137
Partie 2. Modèle 3D de transport diphasique.....	138
2.1 Modèle physique.....	138
2.2 Hypothèse du modèle	139
2.3 Solution numérique.....	139
2.4 Résultats	139
2.4.1 Effet de la tension opératoire.....	140
2.4.1.1 Consommation d'oxygène et production d'eau vapeur.....	140
2.4.1.2 Transport de l'eau vapeur.....	140
2.4.1.3 Distribution d'eau liquide et teneur en eau.....	142
2.4.1.4 Conductivité protonique.....	145
2.4.1.5 Densité de courant.....	145
2.4.2 Effet de la géométrie des canaux.....	145
2.4.2.1 Distribution des espèces chimiques.....	147
2.4.2.2 Saturation en eau liquide.....	150
2.4.2.3 Distribution de la température.....	151
2.4.2.4 Saturation en eau en fonction de la température	152
2.4.2.5 Densité de courant.....	154
2.4.3 Consommation de l'oxygène dans les modèles monophasique et diphasique.....	155
2.4.4 Courbe de polarisation.....	156
2.5 Conclusion.....	157
Conclusion Générale	159
Bibliographie	163

Liste des figures

	Page
Figure 1.1 Expériences de William Grove «gas batteries»	07
Figure 1.2 Courbe de polarisation typique des piles à combustible	12
Figure 1.3 Structure schématique d'une pile à combustible PEM et les mécanismes associés	17
Figure 1.4 Assemblage membrane-électrodes	18
Figure 1.5 Les principales parties fonctionnelles d'une PEMFC	18
Figure 1.6 Structure moléculaire de la membrane Nafion®	20
Figure 1.7 Zone de triple contact	21
Figure 1.8 Influence du CO sur les performances	22
Figure 1.9 Plaque bipolaire avec canaux sur les deux faces	24
Figure 1.10 Photo d'une plaque d'alimentation en gaz	24
Figure 1.11 Schéma du principe d'un stack	25
Figure 1.12 Schéma du système pile à combustible	27
Figure 1.13 Description générale des phénomènes physico-chimiques au sein d'une pile PEM	27
Figure 1.14 Détail d'une couche active montrant les différentes échelles physiques en jeu	29
Figure 1.15 Phénomènes thermiques au sein d'une cellule électrochimique type PEMFC classique	32
Figure 1.16 Phénomènes de transport d'eau au sein d'une cellule PEMFC	33
Figure 1.17 Flexibilité des points de fonctionnement vis-à-vis des paramètres de la pile	38
Figure 2.1 Géométries des canaux d'alimentation dans les plaques bipolaires	40
Figure 2.2 Schématisation du transport de masse dans une PEMFC	44
Figure 2.3 Courbe de Tafel des réactions cathodiques d'une PEMFC en conditions normales d'utilisation	49
Figure 2.4 Transfert de masse par diffusion (a), et par convection (b)	51

Liste des figures

Figure 2.5	Isothermes de sorption de la membrane de Nafion 117 à 30°C et à 80°C	55
Figure 2.6	Représentation schématique des modes de transport de l'eau dans une PEMFC	56
Figure 2.7	Schéma de la diffusion de l'oxygène à la cathode	57
Figure 2.8	Modes de transfert de chaleur dans les PEMFCs	61
Figure 3.1	Lois classiques de <i>Butler-Volmer</i> dans le cas de la pile PEM	76
Figure 3.2	Effet des différentes polarisations	78
Figure 3.3	Teneur d'eau en fonction de l'activité selon la littérature	88
Figure 3.4	Schématisation des canaux parallèles selon différentes directions	96
Figure 3.5	Schématisation d'une mono-cellule de PEMFC	97
Figure 3.6	Maillage et conditions aux limites des surfaces externes	99
Figure 3.7	Procédure de calcul dans les PEMFC sous FLUENT	105
Figure 4.1	Comparaison des résultats numériques avec des données expérimentales	108
Figure 4.2	Courbe de polarisation pour la forme rectangulaire	110
Figure 4.3	Teneur en eau en fonction de l'épaisseur de la membrane à $i=0.6 \text{ A/cm}^2$	111
Figure 4.4	local conductivité en fonction de l'épaisseur de membrane pour $i=0.6$ et $T=70^\circ\text{C}=343\text{K}$	112
Figure 4.5	Dimensions des différentes formes du canal en champs parallèle	113
Figure 4.6	Maillage volumique (3D) et surfacique (2D) des différents canaux	114
Figure 4.7	Courbes de polarisation de la PEMFC pour les trois structures géométriques proposées	115
Figure 4.8	Distribution 3D de la concentration d'hydrogène pour différentes formes du moncanal anodique pour (a) 0.4 V et (b) 0.8 V	118
Figure 4.9	Distribution 3D de la concentration d'oxygène pour différentes formes du moncanal cathodique pour (a) 0.4 V et (b) 0.8 V	119
Figure 4.10	Distribution 2D de la concentration de H_2 et O_2 à la surface catalytique à 0.4V pour les canaux (a) rectangulaire, (b) triangulaire et (c) elliptique	119
Figure 4.11	Distribution de la concentration molaire de l'eau vapeur dans les trois monocanaux et la couche du catalyseur à (A) 0.4 V et (B) 0.8 V	121
Figure 4.12	Distribution des densités de courant à la surface cathodique du catalyseur selon la distance latérale de la cellule (selon X) pour les trois monocanaux à 0.4V	122
Figure 4.13	Distribution de champs de vitesse le long de la cellule (Entré, Milieu, Sortie) pour les trois monocanaux à 0.4V	124

Liste des figures

Figure 4.14 Distribution de pression le long de la cellule pour les trois monocanaux à 0.4V	125
Figure 4.15 Distributions de température à la surface de MEA dans la forme rectangulaire, (a) sans l'effet de Joule (b) avec l'effet de Joule à $V=0.4V$	127
Figure 4.16 Profils de température selon l'épaisseur de la cellule dans les canaux (A) rectangulaire, (B) triangulaire et (C) elliptique à $V=0.4V$	129
Figure 4.17 Effet de la largeur du canal triangulaire sur la consommation des réactifs à la couche du catalyseur le long de l'écoulement ; Hydrogène (gauche), Oxygène (droite) à 0.4V	130
Figure 4.18 L'effet de l'humidité relative des réactifs sur la courbe de polarisation pour un canal rectangulaire	131
Figure 4.19 L'effet de l'humidité relative sur la consommation de l'oxygène, sur la couche active le long de la cellule pour les trois formes géométriques des canaux : (a) rectangulaire, (b) triangulaire et (c) elliptique	132
Figure 4.20 Distribution du contenu en eau, λ , à la surface de la membrane selon la direction de l'écoulement pour les trois formes géométriques des canaux à différentes humidités relatives : 47% (a), 65% (b) et 83%(c) à 0.4V	134
Figure 4.21 La variation du contenu en eau, λ , au milieu de la surface de la membrane selon la direction de l'écoulement pour les trois formes géométriques des canaux : (a) rectangulaire, (b) triangulaire et (c) elliptique à 0.4V	136
Figure 4.22 Variation des fractions molaires de l'oxygène et de l'eau à la surface catalytique pour différentes tensions de la cellule	141
Figure 4.23 Distribution des fractions massiques de l'eau vapeur dans les couches catalytiques anodique et cathodique à différentes tensions de la cellule	142
Figure 4.24 Distribution de (a) saturation en eau liquide dans la cathode GDL (b) teneur en eau dans la membrane à différentes tensions de fonctionnement	144
Figure 4.25 Conductivité protonique à l'interface membrane/catalyseur : (a) 0.4V, (b) 0.5V, (c) 0.7V (Conditions opératoires: $P_{a/c} = 2 \text{ atm}$, $T_{\text{cell}} = 70^\circ\text{C}$, $RH_{a/c} = 63/63\%$, $SR_{a/c} = 2/2$)	146
Figure 4.26 Distribution de la densité de courant à différentes tensions de fonctionnement	146

Liste des figures

- Figure 4.27** Fractions molaires de l'oxygène et de l'eau vapeur dans le canal et la GDL cathodique pour différentes sections des canaux (condition opératoire : 0.4V, $T_{\text{cell}}=343\text{K}$, $\zeta_a=\zeta_c=2$, $P_{\text{cell}}=2\text{atm}$, contre-courant) 148
- Figure 4.28** Fractions molaires de l'hydrogène et de l'eau vapeur dans le canal et la GDL anodique pour différentes sections des canaux (condition opératoire : 0.4V, $T_{\text{cell}}=343\text{K}$, $\zeta_a=\zeta_c=2$, $P_{\text{cell}}=2\text{atm}$, contre-courant) 149
- Figure 4.29** Distribution de fractions volumiques de l'eau liquide dans la couche poreuse à 0.4V pour trois formes des canaux (a) Rectangulaire, (b) Triangulaire, (c) Elliptique 151
- Figure 4.30** Profils de température selon l'épaisseur de la cellule dans les canaux (a) rectangulaire, (b) triangulaire et (c) elliptique à $V=0.4\text{V}$ 153
- Figure 4.31** Impact de la température de la cellule sur la saturation en eau liquide à 0.4V pour les sections rectangulaire, triangulaire et elliptique 154
- Figure 4.32** Distribution des densités de courant selon la distance latérale de la cellule pour les trois monocanaux à 0.4V à la surface catalyseur 155
- Figure 4.33** Fractions molaires de l'oxygène à la surface catalytique pour le canal rectangulaire à 0.4V dans les modèles monophasique et diphasique 156
- Figure 4.34** Courbes de polarisation issues des modèles monophasique et diphasique pour le canal rectangulaire (condition opératoire $V_{\text{cell}}=0.4\text{V}$, $P_{\text{cell}}=2\text{atm}$, $T_{\text{cell}}=70^\circ\text{C}=343\text{K}$, $\alpha_a=\alpha_c=1$) 157

Liste des tableaux

	Page
Tableau 1.1 Classification des différentes piles à combustible	14
Tableau 3.1 Les équations adaptées dans différentes régions de la PEMFC	88
Tableau 3.2 Résumé des équations de conservation	92
Tableau 3.3 Rapports électrochimiques et physiques appropriés	93
Tableau 3.4 Dimensions des différents paramètres de la cellule PEMFC	97
Tableau 4.1 Paramètres de fonctionnement	109
Tableau 4.2 Paramètres électrochimiques et les conditions de fonctionnement	113
Tableau 4.3 Paramètres de différents matériels de la pile PEMFC	114
Tableau 4.4 Taux de consommation des réactifs à la surface catalytique pour les Trois sections géométriques	121
Tableau 4.5 Valeurs des fractions molaires des espèces chimiques pour différents taux d'humidité	130
Tableau 4.6 Consommation de l'oxygène gazeux à humidité relative très élevée pour les trois sections de canaux	133
Tableau 4.7 Paramètres physico-chimiques du modèle diphasique	138

NOMENCLATURE

Lettres latines

Symbole	Description	Unité
<i>A</i>	Surface active de l'électrode	cm ²
<i>a</i>	Activité	–
<i>C</i>	Concentration	mol .l ⁻¹
<i>C_p</i>	Capacité de chaleur spécifique	J kg ⁻¹ K ⁻¹
<i>D</i>	Coefficient de diffusion	m ² .s ⁻¹
<i>E</i>	Potentiel thermodynamique	Volts
<i>F</i>	Constante de Faraday	96487 C mol ⁻¹
<i>I</i>	Courant électrique	A
<i>i</i>	Densité de courant, =I/A	A.cm ⁻²
<i>i₀</i>	Densité de courant d'échange	A.cm ⁻²
<i>i_L</i>	Densité de courant limite	A.cm ⁻²
<i>J</i>	Flux de diffusion	-
<i>K</i>	Conductivité thermique du mélange gazeux	W .m ⁻¹ K ⁻¹
<i>M</i>	Masse molaire	kgmol ⁻¹
<i>n</i>	Nombre d'électrons échangés	–
<i>n_i</i>	Débit molaire de l'espèce i	-
<i>N_A</i>	Nombre d'Avogadro	6.023×10 ²³
<i>P</i>	Pression	Pa
<i>P^{sat}</i>	Pression de saturation en vapeur d'eau	Pa
<i>P</i>	Puissance électrique	W/cm ²
<i>R</i>	Constante des gaz parfait	8.314J.mol ⁻¹ K ⁻¹
<i>s</i>	Saturation de l'eau liquide	–
<i>S</i>	Terme source	W.m ⁻³

Nomenclature

t	Temps	s
T	Température	K°,C°
V_{oc}	Potentiel de circuit ouvert	Volts
V_{cell}	Potentiel de la cellule	Volts
y_j	Fraction massique de l'espèce j	-

Indices et exposants

°	Condition de référence
a	Anode
act	Activation
c	Cathode
Cell	Cellule
conc	Concentration
eff	effectif
g	Gaz
i	Espèce chimique
in	Entré
j	Espèce chimique
liq	Liquide
mem	membrane
ohm	ohmique
vap	vapeur
w	water

Caractères grecs

ρ_g	Densité scalaire	-
\vec{v}	Vecteur vitesse	m.s ⁻¹
ε	Porosité	-
κ	Permeabilité ,	m ²
η	Surtension\chute de tension	Volts
μ	Viscosité dynamique	Kg.m ⁻¹ s ⁻¹
λ	Teneur en eau de la membrane	mol _{H2O} /mol _{SO3}

Nomenclature

α	Coefficient de transfert de charge	–
γ	Exposant de concentration	ms^{-1}
ϕ	Potential électrique	–
θ	Angle de contact	m^2
ζ	Coefficient stoechiométrique	V
σ	Conductivité protonique dans la membrane et conductivité électrique dans les électrodes	S/m

Abréviations

PAC	Pile à Combustible
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
MEA	Membrane-Electrode Assembly
CFD	Computational Fluid Dynamics
UDFs	User-Defined Functions
BPs	Bipolar Plates
GDLs	Gas Diffusion Layers
CLs	Catalyst Layers
RH	Relative Humidity
SR	Stoichiometric Ratio

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La problématique de l'utilisation des énergies naturelles est double. Tout d'abord, il s'agit de répondre à la préoccupation d'utiliser des ressources renouvelables en raison de la raréfaction des énergies fossiles, même si certaines d'entre elles ont une espérance de vie assez longue (le cas du charbon, à l'opposé du pétrole, du gaz ou de l'uranium). Une deuxième préoccupation est la sauvegarde de l'environnement et le climat, 90% de l'énergie mondiale provient de la combustion de fossiles. Le résultat est d'ajouter plus de dioxyde de carbone à l'atmosphère déjà surchargée et d'augmenter ainsi le réchauffement climatique. La combustion de fossiles pour la production d'électricité émet également des oxydes d'azote et de soufre qui provoquent les pluies acides, contribuant aux forêts mourantes, lacs stériles et bâtiments corrodés.

Face à l'épuisement des ressources en énergies fossiles et à l'augmentation de la pollution atmosphérique et le réchauffement climatique par l'effet de serre, les demandes énergétiques de ce siècle remettent au cœur de la recherche des solutions alternatives. Les sources d'énergie renouvelables devraient croître rapidement dans un proche avenir, mais elles sont encore limitées pour les applications stationnaires et pas encore envisagées pour les transports. Les piles à combustible (PAC) s'inscrivent dans ces technologies alternatives. Les PACs sont des générateurs d'énergie qui semblent présenter un potentiel considérable pour une production future d'électricité plus efficace et plus propre. Ces systèmes sont actuellement développés pour des centrales électriques stationnaires et pour des applications de transport.

Le principal avantage des piles à combustible est de produire de l'électricité et de la chaleur avec des émissions négligeables d'oxydes d'azote, de monoxyde et de dioxyde de carbone et d'autres polluants atmosphériques. Une étude du *World Fuel Cell Council* réalisée par *Arthur D. Little* en 1991 [1] indique que les piles à combustible pourraient réduire la consommation d'énergie et les émissions de dioxyde de carbone associées de 40 à 60% dans les secteurs utilisant plus de 90% d'énergie, et les émissions d'oxydes nocifs d'azote serait réduit de 50 à 90% par rapport aux technologies conventionnelles.

Les autres avantages des piles à combustible par rapport à toutes les autres méthodes de conversion d'énergie est que l'énergie chimique est directement convertie en énergie

électrique. Les méthodes conventionnelles de conversion d'énergie, à part l'hydroélectrique, impliquent la conversion intermédiaire de la chaleur en énergie mécanique dont l'efficacité est limitée par *Carnot*, ainsi les rendements des piles à combustible sont plus élevés que ceux des autres méthodes de conversion d'énergie [2].

Les cellules des PAC peuvent être fabriquées dans n'importe quelle forme ou taille (construction modulaire) avec une capacité d'adaptation sur toute la gamme de température souhaitée, ce qui leur permet d'être utilisées pour un large éventail d'applications, leur fonctionnement est simple par rapport aux autres dispositifs de conversion d'énergie. Il existe différents types de pile à combustible se distinguant en premier lieu par la nature de l'électrolyte, le carburant employé et la température de fonctionnement. Parmi ces types, on trouve les piles à combustibles à membrane échangeuse de proton (PEMFC : **P**roton **E**xchange **M**embrane **F**uel **C**ell) parfois appelée pile à combustible à électrolyte polymère (**P**olymer **E**lectrolyte **F**uel **C**ell : PEFC) qui fait l'objet de notre étude. Elle est particulièrement adaptée aux applications portables mais peut aussi servir de cogénérateur d'électricité et de chaleur stationnaire. Cette technologie est en phase de commercialisation, mais certains points critiques freinent encore sa généralisation, notamment le coût du catalyseur, la compacité du système et la gestion de l'eau.

Notre principal objectif dans ce travail est de développer un modèle numérique tridimensionnel (3D) en régime permanent pour les phénomènes de transport de masse et de chaleur et d'étudier l'écoulement des fluides sous l'influence de plusieurs paramètres géométriques et de fonctionnement dans les différentes parties d'une cellule élémentaire de la pile à combustible. Nous avons abordé la problématique de la gestion de l'eau et l'état hydrique de la cellule par deux modèles ; monophasique et multiphasique.

Les équations de continuité, de quantité de mouvement, d'espèces chimiques et de conservation de charge sont couplées à la cinétique électrochimique dans les canaux anodiques et cathodiques et dans l'assemblage à électrodes à membrane d'une PEMFC. Les équations régissant le fluide et les phénomènes de transfert varient entre l'échelle du milieu continu dans les canaux de gaz à l'échelle du milieu poreux dans les couches de diffusion et catalytiques. La méthode des volumes finis est appliquée à une géométrie de structure plane avec des canaux parallèles sous trois différentes formes : rectangulaire, triangulaire et elliptique, sous certaines conditions aux limites et initiales issues des modèles

expérimentaux. L'outil numérique utilisé est CFD-Fluent avec ses fonctions UDF (Used Defined Function) pour l'adapter à notre modèle.

Ce modèle prévoit d'expliquer les processus fondamentaux se produisant dans les systèmes de piles à combustible et en conséquence servir d'outil pour la conception et l'optimisation des différents composants de cellules.

Cette thèse comporte en plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale quatre chapitres.

Le chapitre 1 présente un aperçu sur les piles à combustible, les principes fondamentaux de ces systèmes et de leurs composants avec une description détaillée des éléments constituant une cellule, puis, expose l'état de l'art de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons qui fait l'objet d'étude de cette thèse.

Le chapitre 2 s'intéresse aux processus physico-chimiques à l'intérieur de la PEMFC qui visent à simuler le transfert de chaleur, le transport de masse et les phénomènes électrochimiques produits dans les piles à combustible. Une attention particulière concerne la géométrie des canaux d'écoulement et la gestion de l'eau. Une revue bibliographique sur les travaux de modélisation numérique est exposée qui sert de toile de fond et de préparation pour les chapitres suivants.

Le Chapitre 3 est dédié au modèle développé pour la simulation d'une unité PEMFC afin d'évaluer les effets de diverses conceptions et paramètres de fonctionnement sur les performances de la pile. La description du modèle est basée sur une partie mathématique qui décrit l'ensemble des équations aussi bien électrochimiques que fluidiques, et une partie numérique pour la résolution de ces équations. Les équations gouvernantes du problème sont discrétisées par la méthode des volumes finis et résolues par le processus itératif. L'outil de simulation, le code CFD Fluent, est présenté.

Le chapitre 4 concerne l'exploitation du modèle développé ; modèle tridimensionnel, non isotherme et stationnaire d'une PEMFC avec des canaux d'écoulements parallèles et rectilignes avec différentes formes des entrées et des sorties. Ce modèle est employé pour décrire les effets des paramètres géométriques et de fonctionnement sur les performances de la cellule en général, et en particulier sur le transfert de masse et de chaleur ainsi que sur les concentrations des réactifs, la distribution des températures et la densité de courant.

Nous présentons deux modèles de comparaison à savoir, un modèle monophasique qui traite l'eau générée par la réaction électrochimique sous forme de vapeur seulement dans les couches de diffusion de gaz, et un modèle diphasique (liquide + vapeur) qui considère que l'eau vapeur peut se condenser dans les canaux et les couches de diffusion gazeuse.

Finalement, une conclusion générale résume les principaux résultats de cette thèse et suggère les perspectives futures de ce travail de recherche.

CHAPITRE 1

PILE A COMBUSTIBLE :

-  *Notions fondamentales.*
-  *La PEMFC.*

CHAPITRE 1

PILE A COMBUSTIBLE : Notions fondamentales et la PEMFC

Dans ce chapitre introductif destiné à la synthèse bibliographique des piles à combustible (PAC), nous retracerons brièvement l'historique de la PAC. Par la suite nous présenterons le fonctionnement et les composants, puis les caractéristiques intéressantes de la pile à combustible. Nous exposerons les différents types de PAC avec les spécificités propres à chaque type et leurs applications. Nous terminons ce chapitre par la description de la pile à membrane échangeuse de protons ; PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) qui fait l'objet d'étude de cette thèse.

1. Technologie des piles à combustible

La pile à combustible s'avère très prometteuse comme alternative à l'utilisation des énergies fossiles. Elle est vue comme une source d'approvisionnement en énergie écologique, durable et rentable. Une pile à combustible permet de convertir directement de l'énergie chimique de combustion (oxydo-réduction) en énergie électrique, en chaleur et en eau. Aujourd'hui, celle-ci est toujours en phase d'étude et de recherche. Des programmes intensifs ont été lancés pour développer de nouveaux dispositifs électrochimiques, tels que les générateurs des piles à combustible. La viabilité, l'efficacité, et la robustesse de la technologie de PAC reposent sur la compréhension et la maîtrise des phénomènes physique mis en jeu pour une large plage de fonctionnement.

1.1 Historique de développement des piles à combustible

Le principe de la PAC a été découvert en 1839 par William Robert Grove, un physicien britannique qui a amélioré la pile électrique et s'est intéressé aussi à l'électrolyse. En Février 1839, dans un article publié dans *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine* [3], Grove a mentionné la possibilité de produire un courant électrique en faisant réagir de l'hydrogène et l'oxygène à basse température avec des électrodes en platine et de l'acide sulfurique dilué comme électrolyte. Il présenta plus tard la première pile à combustible, il a appelé son générateur *gas battery* (Figure 1.1) [4].

Pendant une centaine d'années, de nombreuses recherches théoriques furent menées aussi bien en thermodynamique qu'en électrochimie. Des progrès pratiques furent également accomplis, révélant les potentialités indéniables de la filière. Cependant, en 1939, le bilan du premier siècle de recherches était plutôt pessimiste. Néanmoins, cette découverte est restée plus ou moins dans l'oubli tandis que se développaient les moteurs, les accumulateurs et les piles électriques. Ce n'est qu'au début des années 1960 que la technologie des piles à combustible a connu de grandes avancées, notamment pour ses applications dans le domaine spatial. Ces piles, d'une puissance de quelques kilowatts, ont servi de générateur pour les véhicules spatiaux habités Gemini en 1963 et Apollo en 1968. Les astronautes consommaient même l'eau produite par les piles !

Au cours des années 1970, les recherches menées sont essentiellement fondamentales et visent à améliorer les différents composants de la pile : membrane, électrodes, électrolyte, plaques de distribution, etc. En 1970, DuPont met au point la membrane Nafion[®] qui sert d'électrolyte à une grande partie des piles de type PEM. Au début des années 1980, malgré quelques réussites, les piles restent coûteuses, de faible durée de vie et trop peu compactes pour trouver une application commerciale. Les recherches s'essouffent et les travaux se ralentissent dans la plupart des pays.

Un autre virage surprenant dans la technologie s'est produit dans le début des années 1990. Le système de piles à combustible à membrane est apparu comme l'objet de développement le plus intéressant. Ce système existait déjà dans les années 1960, mais n'a pas fonctionné de manière fiable dans les projets de piles à combustible dans l'espace et son importance a pris du retard sur les systèmes alcalins. Des densités de puissance élevées ont été obtenues grâce à de nouveaux types de membranes et à la recherche de catalyseurs. L'espérance de vie opérationnelle s'est également améliorée considérablement. Un inconvénient subsistait: le coût élevé des membranes et du système auxiliaire pour l'évacuation de la chaleur et de l'eau [5].

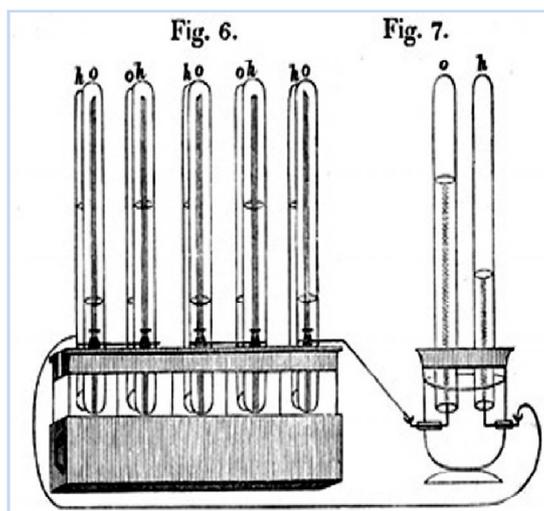


Figure 1.1 : Expériences de William Grove «gas batteries», renommé plus tard pile à combustible, d'après une lettre datée de 1843. La batterie à gaz comprend 5 tubes (Fig. 6.) remplis d'oxygène (O) et d'hydrogène (H). Un voltmètre (Fig.7.) est connecté au "gas battery" Courtesy of the Smithsonian Institute [4].

1.2 Fonctionnement

On peut définir une pile à combustible comme un réacteur électrochimique où l'énergie chimique d'un composé stockée de façon indépendante et renouvelable est convertie directement en énergie électrique et en chaleur et eau comme sous-produits par un procédé impliquant un système électrode-électrolyte essentiellement invariant. Les PAC sont largement motivées par leur faible émission de polluant, un fonctionnement silencieux, un rendement énergétique élevé et une vaste gamme d'utilisation [3,6]. Les PAC ont un principe de base similaire à celui de toutes les autres piles et batteries électrochimiques qui sont impliquées dans beaucoup d'activités de notre vie quotidienne: l'oxydoréduction.

La principale différence d'un point de vue conceptuel avec les piles classiques concerne la gestion et l'état des espèces chimiques qui réagissent. Dans le cas des batteries, l'énergie chimique est stockée dans des substances situées à l'intérieur de celles-ci. Lorsque cette énergie est convertie en énergie électrique, la batterie doit être jetée (batteries primaires) ou rechargée de manière appropriée (batteries secondaires). Dans une PAC, l'énergie chimique est fournie par un combustible et un oxydant (sans les mélanger) stockés à l'extérieur de la cellule dans laquelle les réactions chimiques ont lieu. Tant que la pile est alimentée en combustible et en comburant, la puissance électrique peut être obtenue (Comme l'essence et l'air pour une voiture) [5].

L'énergie chimique est libérée par l'oxydation d'un combustible, l'oxydant est l'oxygène, pur ou dilué dans l'azote. La nature du combustible varie selon l'application envisagée. On retrouve à la base l'hydrogène sous sa forme moléculaire (H_2), les hydrocarbures légers tels le méthane (CH_4) et le propane (C_3H_8) et leurs alcools sont également utilisés. En général, les performances obtenues sont meilleures avec l'hydrogène. Toutefois, les problèmes de stockage stimulent la recherche pour d'autres types de piles, comme les piles au méthanol [7]. La PAC applique pour son fonctionnement plusieurs principes de base liés aux lois de l'électrochimie, thermodynamique, la cinétique et le transport de masse et de chaleur. Dans une pile à combustible les réactifs sont amenés en continu jusqu'à la surface des électrodes. Ainsi, en théorie, un tel dispositif peut fonctionner indéfiniment tant que l'on apporte le combustible (dihydrogène notamment) à l'anode et le comburant (dioxygène) à la cathode.

1.3 Composants de la pile à combustible

Les piles à combustible sont un assemblage (appelé « stack ») de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour obtenir le couple tension-courant voulu. Ils produisent du courant électrique à partir de la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau. L'assemblage est également relié à divers composants (appelés « auxiliaires ») afin d'assurer l'injection des gaz combustibles, l'approvisionnement en eau, le conditionnement de la puissance utile, et le contrôle de tous les paramètres du système (température, pression, nature du comburant et l'hydratation de la membrane). L'unité de base de 1 Volt de la pile à combustible se compose d'un certain nombre de couches superposées.

Une cellule élémentaire contient une anode et une cathode (électrodes poreuses) et une couche d'électrolyte selon un système typique représenté sur la figure 1.1. L'électrolyte permet le passage des ions d'hydrogène chargés positivement, tandis que les électrons chargés négativement passent par un circuit externe, créant ainsi un courant électrique. A l'interface avec la cathode, le catalyseur crée une réaction avec l'oxygène au cours de laquelle de l'eau et de la chaleur sont produites (en raison du processus exothermique).

1.3.1 Electrolyte

L'électrolyte est un matériau qui permet le passage des ions hydrogènes (H^+) tout en bloquant le passage des électrons chargés négativement. Le type spécifique du matériau dépend du type de la pile à combustible, les principaux modèles sont la membrane flexible ou la membrane à l'état solide.

1.3.2 Catalyseur

Le catalyseur est une composante essentielle de la pile, car il déclenche la réaction qui produit le courant électrique. Dans les piles à combustible actuelles, le platine (Pt) est le catalyseur le plus utilisé à cause de son pouvoir oxydant sur l'hydrogène et réducteur sur l'oxygène. Cependant il est rare et onéreux. Toutefois, la réduction de la dépendance au platine reste un enjeu majeur. Différentes solutions ont été proposées pour diminuer la quantité de platine dans les PAC comme le remplacement par d'autres métaux ou une nano structuration.

1.3.3 Assemblage Membrane-Électrode (MEA)

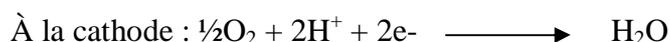
La MEA est un «sandwich» de la membrane électrolytique, situé entre la couche de diffusion de gaz et le catalyseur, avec deux plaques de champ d'écoulement à l'extérieur. Les plaques bipolaires sont les plaques d'extrémité qui agissent comme une couche d'anode dans une cellule et une couche de cathode dans la suivante.

Outre ces composants de base, la pile à combustible contient également des collecteurs de courant, des échangeurs de chaleur et des collecteurs (manifolds) [6].

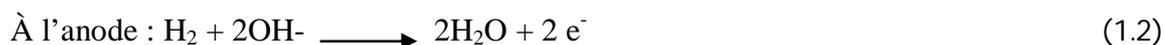
1.3.4 Les réactions

La réaction électrochimique d'oxydo-réduction d'une cellule unitaire est décrite par une double réaction chimique. L'eau formée par l'oxydation de l'hydrogène est produite par l'anode dans le cas de l'électrolyte basique, et par la cathode dans le cas de l'électrolyte acide. Les deux demi-réactions d'oxydation et de réduction sont donc comme il suit pour les deux cas :

Pour une *pile acide* on a :



Pour une *pile basique* on a :



Dans l'anode, la réaction est catalysée (platine) ; l'atome d'hydrogène réagit en libérant deux électrons qui passent dans le circuit électrique qui relie l'anode à la cathode.

Le bilan donne :



1.4 Caractéristiques d'une pile à combustible

1.4.1 Tension réelle

1.4.1.1 Densité de courant

Les réactions électrochimiques étant des réactions de surface, la densité de courant est donc une grandeur caractéristique d'une pile à combustible. Elle est exprimée en Ampères par centimètre carré (ramenée à la surface de l'électrode). Elle est fonction de nombreux paramètres (type de PAC, débit du combustible, etc.).

1.4.1.2 Tension théorique

Dans un système électrochimique, la tension à l'équilibre ΔE^0 (dans les conditions normales de température et de pression) est la différence des potentiels à chaque électrode. L'énergie maximale qui peut être fournie par une pile à combustible à température et pression constantes est l'énergie libre de Gibbs ΔG^0 (enthalpie libre de réaction). L'équation de Faraday relie cette énergie libre au potentiel de l'électrode (à l'équilibre).

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 \quad (1.4)$$

n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday ($\sim 9.6485 \times 10^4 \text{ J.V}^{-1}\text{mol}^{-1}$). D'où :

$$\Delta E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (1.5)$$

Dans les conditions normales de température et de pression, la tension théorique d'une pile à combustible hydrogène-oxygène en circuit ouvert est 1.129V (l'eau formée étant sous forme liquide). Si l'eau formée se trouve sous forme de vapeur, la tension fournie est de 1.185V. La différence est due au changement d'énergie libre de Gibbs lors de la vaporisation de l'eau [3].

1.4.1.3 Tension réelle

La tension théorique est celle d'une pile à combustible en circuit ouvert ne débitant pas. Lorsque l'on relie les bornes de la PAC à la charge, traversée par un courant d'intensité i , la tension aux bornes de la pile diminue par rapport à la tension théorique suite aux phénomènes de polarisation⁽¹⁾ dont on distingue trois formes :

(1) La polarisation ou la surtension d'une électrode est la différence entre son potentiel thermodynamique et son potentiel à courant nul.

- Polarisation d'activation qui concerne la diffusion des ions à l'interface électrode/électrolyte (transfert de charges) ;
- Polarisation de résistance (ou ohmique) qui est la résultante électrique des différents éléments de la pile et surtout de l'électrolyte ;
- Polarisation de concentration qui dépend de la concentration de l'électrolyte autour des électrodes.

Ces polarisations entraînent une diminution non négligeable de la tension développée.

1.4.2 Courbe de polarisation (I-V)

La courbe de polarisation (courant-tension) est une technique électrochimique standard utilisée dans la caractérisation de la performance de la PAC, ce graphe montre la variation de tension de cellule avec la densité de courant ou courant. La courbe rapportant l'information sur des pertes électrochimiques provoquées dans la cellule ou la pile complet dans des conditions de fonctionnement tel que la composition, le débit, la température, et l'humidité relative des réactifs gazeux. Une bonne PAC devrait afficher une courbe de polarisation avec une forte densité de courant à haute tension de cellules, indiquant une puissance électrique élevée [8]. La figure 1.2 montre des courbes de polarisation typiques pour une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC).

Les courbes de polarisation sont utiles car elles permettent d'évaluer rapidement les performances d'une composition particulière d'une cellule ou les effets de paramètres de fonctionnement particuliers et peuvent également être utilisées pour faire la distinction entre les pertes cinétiques, ohmiques et de transport de masse [9].

La figure 1.2 présente l'influence de la polarisation sur la tension et les pertes de tension engendrées par différents phénomènes physiques et électrochimiques dissipant l'énergie dans la pile. La courbe montre qu'il existe trois sources qui contribuent aux pertes irréversibles dans une PAC selon la densité de travail. Les pertes s'appellent aussi « overpotential » ou surtension.

▪ Polarisation d'activation « zone1 »

Pour les faibles densités de courant, des contre réactions sur les électrodes génèrent des surtensions d'activation. Les pertes d'activation η_{act} sont liées aux résistances électroniques et ioniques internes (transfert de charge) dans n'importe quel matériau ou processus à une vitesse limitée qui diminuent la tension entre électrode. La surtension d'activation peut être dénoté ;

$$\eta_{act} = \eta_a + \eta_c \quad (1.6)$$

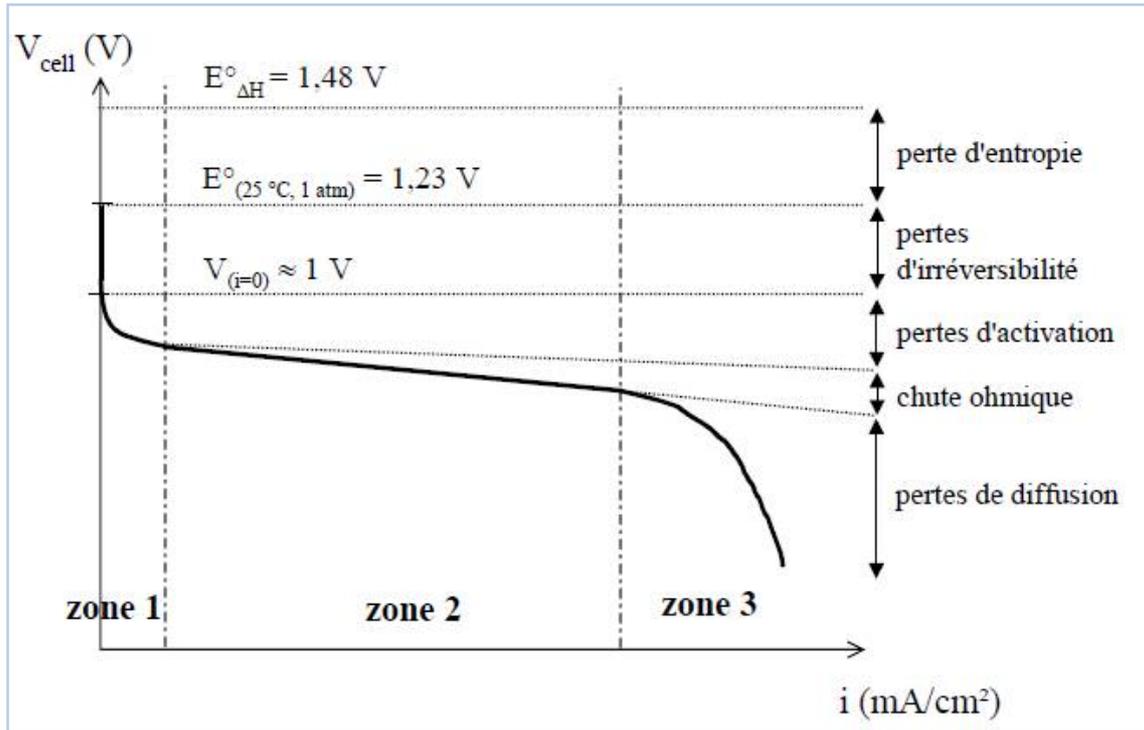


Figure 1.2 : Courbe de polarisation typique des piles à combustible [10].

La polarisation d'activation est plus importante à la cathode, par suite de la cinétique de réduction de l'oxygène, plus lente que la réduction de l'hydrogène à l'anode. Cette polarisation peut être estimée en utilisant l'équation empirique dite Tafel [3].

- **Polarisation ohmique (de résistance) « zone2 »**

Pour des densités de courant moyennes, la chute de tension est principalement provoquée par résistance interne de l'électrolyte entraîne une diminution de la tension aux bornes des électrodes. Cette résistance interne s'appelle la résistance ohmique ou surtension ohmique η_{res} fonction principalement de la résistance électrique R_e de l'électrolyte, dont on peut calculer la valeur par analogie avec la loi d'Ohm, soit :

$$\eta_{\text{res}} = R_e I \quad (1.7)$$

Dans la pile hydrogène-oxygène, la résistance à la migration des protons dans la membrane polymère (PEM) provient de la résistance ohmique dans la cellule. Dans cette région, le potentiel de travail dépend linéairement (légèrement convexe) de la densité de courant à cause des phénomènes de diffusion des espèces, notamment les protons.

- **Polarisation de concentration « zone3 »**

Pour des densités de courant élevées, la tension aux bornes de la cellule chute très rapidement à cause de la surtension de concentration, c'est le transport de masse qui devient le facteur limitant. Les limitations de transport de masse sont dues à des limitations diffusionnelles des gaz à travers les électrodes.

1.5 Types de piles à combustible

Il existe différents types de pile à combustible se distinguant en premier lieu par la nature de l'électrolyte et le type du carburant employé. Le carburant le plus utilisé est l'hydrogène ; grâce à sa réactivité élevée même aux températures relativement basses, pour les PAC fonctionnant à des températures supérieures à 500°C les hydrocarbures peuvent également être utilisés. L'oxydant le plus répandu dans toutes les PAC est l'oxygène de l'air atmosphérique. Les piles à combustible connues aujourd'hui peuvent être classifiées sur la base de l'électrolyte, on attribue un acronyme à chaque type de PAC [11] qui sont en nombre de six (parfois la pile au méthanol est considérée comme une variante de la pile de type PEMFC) listés dans le tableau 1.1.

- PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell),
- SOFC (Solid Oxide Fuel Cell),
- MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell),
- AFC (Alkaline Fuel Cell),
- DMFC (Direct Methanol Fuel Cell),
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell).

Le tableau 1.1 rassemble les principales caractéristiques de chaque type de PAC (nature de l'électrolyte, réactifs consommés, température de fonctionnement...). Les différents électrolytes utilisés nécessitent des architectures et des températures de fonctionnement variées. Les mêmes réactifs sont utilisés pour différentes applications : de l'hydrogène (pur ou réformé) et de l'air (ou de l'oxygène pur pour les AFC), à l'exception des piles DMFC qui permettent la combustion directe du méthanol et des SOFC et MCFC capables d'oxyder également l'oxyde de carbone CO.

Les températures de fonctionnement (≥ 600 °C) des piles dites « hautes températures » (SOFC, MCFC) nécessitent des installations importantes pour assurer l'augmentation en température. Ces piles sont alors plus adaptées à la production centralisée d'énergie avec cogénération. En revanche, les piles « basses températures » (PEM, DMFC) peuvent être envisagées pour des applications portables et automobiles.

Enfin, dans l'état actuel de développement, les filières PEMFC et SOFC présentent l'avantage d'un électrolyte solide et restent les principales architectures envisagées respectivement pour les applications portables et comme source auxiliaire de puissance en stationnaire.

Tableau 1.1 :
Classification des différentes piles à combustible [12].

	SOFC	MCFC	PAFC	AFC	PEMFC
Electrolyte	Céramique (solide)	Sels carbonate fondus (liquide)	Acide phosphorique (liquide)	Alcalin KOH (liquide)	Polymère (solide)
Température de fonctionnement	750-1000°C	620-660°C	160-220°C	60-90°C	60-90°C
Combustible	H ₂ /CO ₂ /air	H ₂ /CO	H ₂	H ₂	H ₂
Comburant	O ₂ /air	CO ₂ /O ₂ /air	O ₂ /air	O ₂ /air	O ₂ /air
Rendement	45-55%	50-60%	40-50%	55-60%	40-50%
Applications	Stationnaire Transport	Stationnaire	Stationnaire	Aérospatiale Transport	Portable Stationnaire Transport
Puissance actuelle	1kW-10MW	500kW-10MW	200kW-10MW	1-100 kW	100mW-1MW

1.6 Avantages & applications

Les piles à combustible offrent des avantages en termes d'efficacité, de fiabilité, d'économie, de propreté, de caractéristiques de fonctionnement uniques, de flexibilité de planification et de potentiel de développement futur. Ainsi l'architecture simple en couches et sans pièce mobile d'une PAC permet une plage d'utilisation très large, de 1 W à des centaines de kW, et ainsi ouvre la porte à des applications diverses et variées. On distingue principalement deux types de pile: celles fonctionnant à basse température (moins grandes et moins puissantes: téléphones portables...), et celles fonctionnant à température moyenne ou élevée (grandes et très

puissantes: bus, navires...). C'est le type d'électrolyte utilisé qui détermine la température à laquelle la pile va fonctionner.

Dans ses débuts, la pile à combustible a été utilisée massivement dans les programmes spatiaux et par les armées. Aujourd'hui il ya trois grands domaines pour lesquels on promet un brillant avenir à la pile à combustible par ordre de taille : le transport, le portable et le stationnaire.

C'est le domaine d'application qui est à l'origine du développement de la pile à combustible à partir du début des années 90. Il couvre les :

- Transports terrestres comme véhicules légers, véhicules lourds, bus.
- Transports maritimes comme navires, sous-marins, bateaux électriques...
- Transports aériens.

Les applications stationnaires visent la fourniture d'énergie électrique dans des réseaux de grande ou petite taille et simultanément d'énergie thermique. Finalement, les applications portables couvrent un grand champ d'appareils électriques : ordinateurs, caméscopes, téléphones et autres.

Le rendement électrique d'une pile à combustible varie selon la taille de l'installation. Cette caractéristique rend possible la construction de petites unités, très proches des utilisateurs. Celles-ci ont l'avantage de pouvoir fournir en plus de l'énergie électrique, de l'eau chaude, pouvant être utilisée par exemple pour le chauffage domestique. Le rendement total de la pile utilisée à des fins de cogénération peut s'élever à 80%. Dans la production d'électricité collective, de nombreux projets et démonstrations existent. De plus amples informations sur les avantages, les applications et les prototypes pourront être trouvées dans les ouvrages [5, 13, 14,15].

2. Pile à combustible à membrane échangeuse de protons « PEMFC »

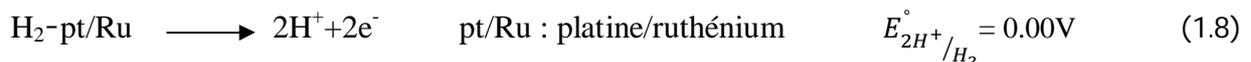
Nous ne nous intéresserons dans cette thèse qu'à la pile à combustible PEMFC (**Proton Exchange Membrane Fuel Cell**). Actuellement, cette technologie essaye de prendre sa place dans les énergies renouvelables mondiales par les plus gros efforts de recherche et développement comparés aux autres types de PAC, car les applications sont multiples autant dans le domaine stationnaire que dans le domaine automobile et portable. L'objectif de cette partie est de présenter brièvement la technologie PEMFC, le principe de fonctionnement, la structure interne, le rendement énergétique avec une description générale de différents phénomènes physiques et électrochimiques au sein de la pile.

En 1955, *Willard Thomas Grubb* de *General Electric* qui travaillait sur la pile à combustible a décidé d'utiliser une membrane échangeuse d'ions comme électrolyte. Un peu plus tard, *Leonard Niedrach* a déposé du platine comme catalyseur sur un support en titane appliqué sur la membrane : c'était la base de la pile à combustible de type PEMFC actuelle. Cette technologie a été utilisée pour les missions spatiales *Gemini* à partir de 1965, puis abandonnée par la *NASA*. Dans les années 1980, une compagnie canadienne, *Ballard*, reprend le développement de cette technologie avec une commercialisation en vue [3]. Malgré quelques réussites, les piles restent coûteuses, de faible durée de vie et trop peu compactes pour trouver une application commerciale. Les recherches s'essouffent et les travaux se ralentissent dans la plupart des pays. Au début des années 1990, les piles à combustible connaissent un regain d'intérêt, à cause de plusieurs facteurs :

- Aggravation des problèmes environnementaux liés à l'effet de serre : Les piles présentent un avantage en terme de pollution ; si on utilise de l'hydrogène produit par reformage, les rejets sont en principe plus faibles que dans les technologies concurrentes, et nuls si l'hydrogène est utilisé pur.
- Progrès technologiques (membranes, catalyseurs...).
- Développement des premiers prototypes [16].

2.1 Fonctionnement

Afin de mieux comprendre le mécanisme de fonctionnement d'un générateur PEM, les deux demi-réactions redox se produisant aux électrodes sont d'abord traitées séparément. A l'anode se produit une réaction d'oxydation du combustible, l'hydrogène traverse l'électrode poreuse et arrive en contact avec l'électrolyte où l'hydrogène se décompose selon la demi-réaction et deux électrons sont libérés et circulent dans le circuit électrique extérieur (HOR ; Hydrogen Oxidation Reaction). Les ions hydrogènes H^+ (protons) vont migrer vers la cathode à travers l'électrolyte.



Les électrons passent ensuite par le circuit extérieur et arrivent à la cathode. Ils réagissent au niveau de l'interface triple électrolyte/électrode/gaz avec l'oxygène et les protons H^+ qui ont traversé l'électrolyte selon la demi-réaction (ORR ; Oxygen Reduction Reaction)



$E_{2H^+ / H_2}^\circ, E_{O_2 / H_2O}^\circ$ Représentent les tensions de l'électrode standard des différentes réactions.

Le bilan de ces deux demi-réactions produit de l'électricité, l'eau et libère l'énergie sous forme de chaleur.



En séparant physiquement ces deux demi-réactions par un électrolyte (non conducteur d'électrons), les électrons libérés par la décomposition de l'hydrogène à l'anode passent par le circuit extérieur ; seuls les ions H^+ formés peuvent traverser l'électrolyte. Le sous-produit de la réaction, l'eau doit être enlevée pour empêcher la cellule d'être inondée et rendu inopérante. En outre, l'hydrogène et l'oxygène (air) inutilisés seront épuisés aux sorties de l'anode et de la cathode respectivement [17].

Le principe de fonctionnement de la PEMFC est schématisé dans la figure 1.3.

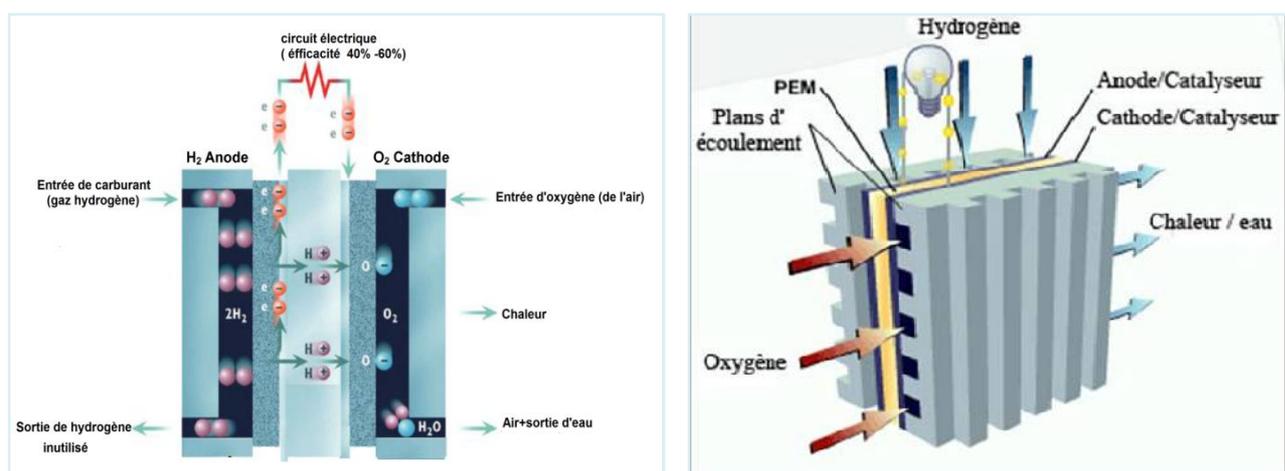


Figure 1.3 : Structure schématique d'une pile à combustible PEM et les mécanismes associés.

2.2 Structure d'une cellule élémentaire

2.2.1 Assemblage membrane-électrodes

Le cœur de la pile est communément appelé Assemblage Membrane-Electrodes (MEA), c'est la partie centrale de la cellule de PEM. La MEA, comme illustré dans la figure 1.4, comprend la membrane serrée entre les électrodes anodique et cathodique. Ces électrodes incluent les particules du catalyseur et les couches de diffusion de gaz. Les réactions de l'oxydation de l'hydrogène et la réduction de l'oxygène sont cinétiquement lentes, un métal noble tel que le platine ou un de ses alliages est employé comme catalyseur pour augmenter le taux de réaction; ce catalyseur est employé à l'anode et à la cathode.

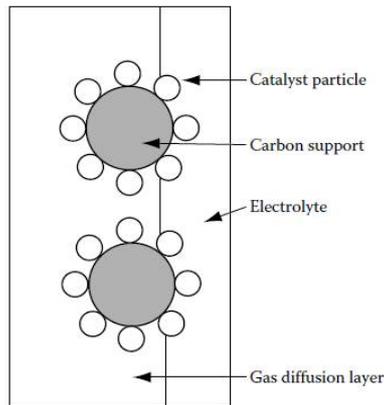


Figure1.4 : Assemblage membrane-électrodes [17].

La cellule élémentaire est un montage constitué d'un assemblage membrane électrodes (MEA), inséré entre deux collecteurs de courant ou plaques bipolaires (Figure1.5). Ces dernières permettent le passage des fluides, y compris celui de refroidissement et assurent l'étanchéité entre les trois circuits fluidiques.

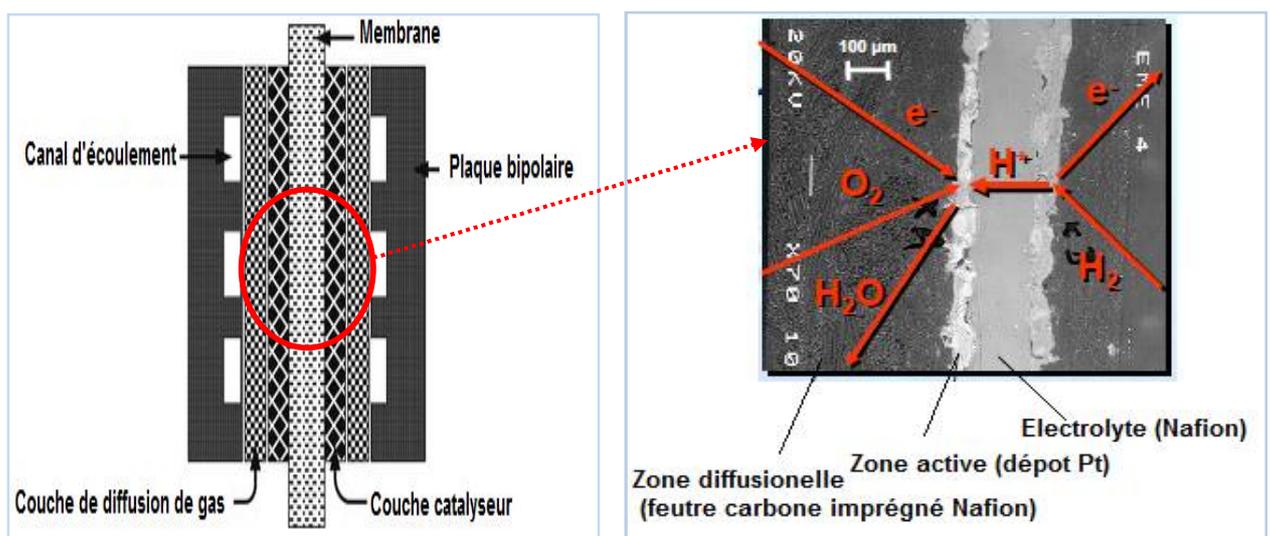


Figure 1.5 : Les principales parties fonctionnelles d'une PEMFC

Les composants d'une cellule élémentaire de type PEMFC (Figure 1.5) sont les suivant [10] :

- ❖ électrolyte : fine membrane (50à 250 μm) en fluoropolymère ;
- ❖ Catalyseur : platine ou platine/ruthénium (déposé sous forme de très fines particules) (~5 à20 μm);
- ❖ Électrodes : en général un dépôt de poudre de carbone sur un support ; (~200à 400 μm) ;

- ❖ Plaque bipolaire : assure l'alimentation en carburant et on oxydant avec des canaux d'écoulement pour les réactifs et le liquide réfrigérant dans de plus grandes piles.

2.2.2 L'électrolyte : Membrane

L'électrolyte dans une pile à combustible de type PEMFC est une fine membrane en polymère solide et ionique de type acide qui constitue l'un des éléments principaux de ce type. Son rôle est multiple et les performances de la pile dépendent fortement de ses caractéristiques mécaniques, électriques et chimiques. Elle assure notamment la séparation des deux compartiments anodique et cathodique.

La plus ancienne et la plus utilisée est le *Nafion*, *DuPont*⁽²⁾ (Figure 1.6). Elle a une base PTFE (polytétrafluoroéthylène-hydrophobe) avec des groupes sulfoniques (SO_3^-) hydrophiles. Les liaisons entre la fluorine et le carbone rendent la membrane très durable et résiste aux produits chimiques (inertes). Les produits typiques du Nafion sont le N-115 et le N-117⁽³⁾ qui ont pour épaisseur respectivement 127 et 183 μm à 25°C et 50% d'humidité. En milieu hydraté, les protons H^+ fixés aux groupes sulfoniques sont mobiles et se déplacent dans la membrane.

Les propriétés principales de ces membranes polymères sont les suivantes:

- Transfert des protons et étanchéité aux gaz et électrons ;
- Résistance aux attaques chimiques (stabilité chimique et mécanique) ;
- les polymères ont des liens très forts, ils peuvent être transformés en films très minces ;
- Ils sont acides ;
- Ils peuvent absorber beaucoup d'eau [3].

Cependant, le coût de la membrane est un facteur critique [17].

De plus, la membrane est caractérisée par sa conductivité ionique (exprimée en Siemens par centimètre). Cette conductivité est fonction de son épaisseur et surtout de son taux d'humidité⁽⁴⁾.

Un taux d'humidité trop faible augmente la résistance de la membrane alors qu'un taux trop élevé, surtout du côté de la cathode, réduit l'activité catalytique par blocage des pores. Il est donc nécessaire de maintenir un certain taux d'humidité pour un fonctionnement optimal.

(2) Commercialisé par la société américaine DuPont de Nemours.

(3) Nafion115 et Nafion117.

(4) Le taux d'humidité « s'exprime en nombre de moles d'eau par groupe sulfonique $\text{SO}_3^-(\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3)$. Pour le Nafion, une valeur typique est de l'ordre de 15 à 20 molécules par site sulfoné.

Les valeurs des coefficients

x, y et z varient selon le fabricant.

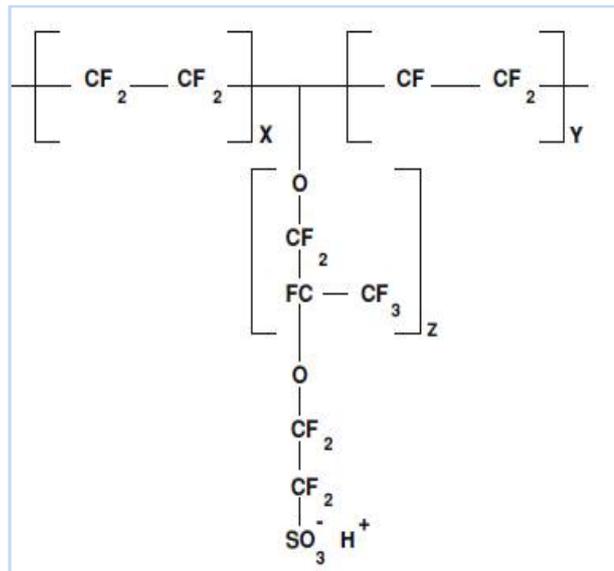


Figure1.6 : Structure moléculaire de la membrane Nafion®.

L'épaisseur de la membrane a aussi une influence sur la conductivité.

Une autre propriété est la température; les membranes traditionnelles fonctionnent à des températures inférieures à 100°C (dans la gamme 60-90°C) afin d'éviter une dégradation du matériau. Ceci implique aussi que des carburants moins réactifs que l'hydrogène ne peuvent pas être employés, et avec ce carburant l'addition d'un catalyseur sur les deux électrodes est nécessaire. Une famille semble actuellement prometteuse : les PBI (poly benzimidazole) dopés à l'acide phosphorique H₃PO₄ ou l'acide sulfurique H₂SO₄ [3].

2.2.3 Les électrodes

Les électrodes dans une cellule de carburant de PEM (connu sous le nom de couche catalytique) ont la fonction fondamentale de fournir un appui où les réactions électrochimiques ont lieu. Comme les deux demi-réactions électrochimiques doivent être catalysées, pour se produire aux températures inférieures à 90°C, les électrodes doivent offrir un soutien proportionné des particules fortement dispersées de catalyseur. Ce sont les emplacements de réaction qui doivent être atteints non seulement par les réactifs gazeux, mais également par des électrons et des protons.

La couche catalytique (*Catalyst Layer ou CL*) est une couche très mince en contact direct et intime avec la membrane électrolytique et avec une structure poreuse et électriquement conductrice pour le gaz et le transfert d'électrons. Elle est fondamentale et représente le lieu des

réactions électrochimiques partielles d'oxydoréductions. On l'appelle aussi interface réactionnelle ou couche active.

Pour que la réaction ait lieu, une zone de triple contacts entre le gaz (pour les réactifs), la membrane (pour H^+) et le catalyseur (pour permettre la réaction) et pour les électrons doit exister (Figure 1.7 - même configuration coté cathode mais avec les autres espèces). Cette zone permet le contact entre réactifs, électrons et protons.

Les caractéristiques requises d'une couche catalytique sont

- Bonne conductivité électrique ;
- Importante surface de contact avec la membrane ;
- Bonne diffusion des gaz ;
- Stabilité chimique et mécanique ;
- Caractère hydrophobe pour faciliter l'évacuation de l'eau ;

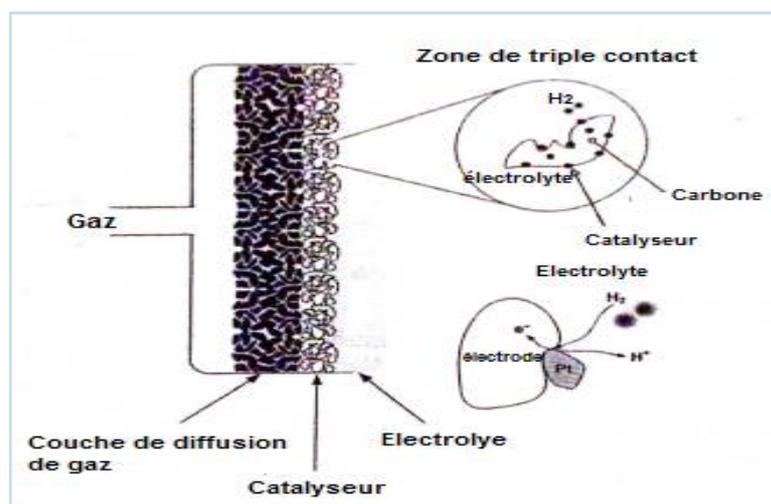


Figure 1.7 : Zone de triple contact.

Le platine est typiquement utilisé comme catalyseur son rôle est d'accélérer les réactions surtout aux basse températures de fonctionnement, en raison de sa haute activité, sa stabilité et sa conductivité électrique. Il est disposé sur du tissu de carbone avec un liant sur la membrane ou sur l'électrode. Le platine sert à produire la réaction et à transmettre les électrons de la réaction vers le carbone qui les échange avec la couche de diffusion. Le platine est utilisé seul pour la cathode est un mélange platine/ruthénium (environ 50/50) pour l'anode. La quantité utilisée (en $mg.cm^{-2}$) est un facteur significatif dans le coût d'une PAC [18]. L'objectif est de réduire au maximum les quantités utilisées. Différentes options sont possibles :

- Diminuer la taille de particules (de quelques nanomètres).
- Augmenter l'aire spécifique des particules (de l'ordre de 200 à 300 m^2/g de platine)

- Augmenter la dispersion dans le support du catalyseur.

Aujourd'hui, on atteint des quantités de l'ordre de 1mg de platine par centimètre carré d'électrode. Un catalyseur est sensible à l'empoisonnement chimique (des molécules autre que l'hydrogène ou l'oxygène se fixant préférentiellement à sa surface et réduisant son activité catalytique). Parmi les composants du combustible ou du comburant, le monoxyde de carbone CO est le plus critique (Figure 1.8), d'où l'utilisation de platine et ruthénium à l'anode, mélange qui permet de réduire la fixation de CO sur les particules de catalyseur. Le soufre ou l'ammoniac agissent aussi comme inhibiteurs des sites catalytiques.

Les molécules de CO s'adsorbent à la surface du platine plus facilement que l'hydrogène et lui bloquent l'accès. Cela est dû au fait que la chaleur d'adsorption du CO est supérieure à celle de l'hydrogène. Pour réduire ce phénomène, on recherche des catalyseurs pour lesquels la chaleur d'adsorption de l'hydrogène est supérieure à celle du CO, une autre voie est d'augmenter la température de fonctionnement de la pile à combustible dans la limite de la tenue en température de la membrane. Cette sensibilité contraint à purifier le combustible et le comburant jusqu'à des niveaux de contaminants acceptables ou à développer un catalyseur plus résistant à l'empoisonnement (platine-ruthénium pour l'anode, par exemple, car le ruthénium oxyde plus le CO que le platine). Il est aussi possible d'injecter de faibles quantités d'oxygène (ou d'air) à l'anode de façon à oxyder le CO. La contrepartie en est la réduction de l'efficacité de l'anode [3].

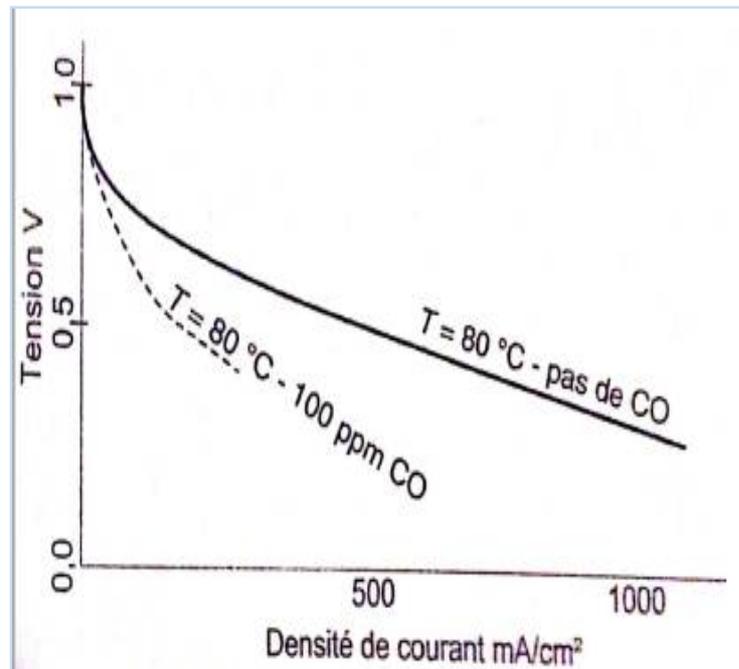


Figure 1.8 : Influence du CO sur les performances (courbe typique) [3].

2.2.4 Couche de diffusion

Elle est aussi appelée (**G**as **D**iffusion **L**ayer ou GDL), son rôle principal est de permettre l'accès uniforme des réactifs gazeux à la couche de catalyseur qui est la surface active de l'électrode. Elle est à base de carbone soit sous forme de fibres tissées (carbon cloth ou woven fabric), soit sous forme de non-tissé ; pressé (carbon fiber paper) avec une épaisseur de 0.2 à 0.4mm, des densités s'étendant de 0.2 à 0.7 g/cm³ et une importante porosité (en général >70%) [10]. La GDL ne participe pas à la réaction électrochimique, mais possède beaucoup de fonctions importantes, en particulier:

- Fournir un support mécanique à l'ensemble membrane-électrode/catalyseur ;
- Diffusion des réactifs gazeux des plaques bipolaires aux couches de catalyseur ;
- Assurer le passage du courant produit vers les électrodes (transfert d'e⁻ entre les plaques bipolaire et la couche catalytique ;
- Evacuer la chaleur produite par les réactions (transfert thermique) ;
- Permettre l'évacuation de l'eau formée à la cathode ou transportée à l'anode.

2.2.5 Plaque bipolaire/ champ d'écoulement

Les plaques bipolaires (également connu comme Plaques d'alimentation en gaz) constituent une partie significative du poids et du volume d'une PEMFC. Elles servent de liaison électrique (collecter des électrons), mécanique et hydraulique (évacuer des produits de la réaction) tout en assurant le support des canaux d'amenée du combustible et du comburant ainsi que le circuit d'eau de refroidissement. Les canaux d'alimentation des gaz sont directement usinés sur les faces internes des plaques bipolaires. Le rôle des canaux gazeux est de permettre l'alimentation des cellules en combustible hydrogène H₂ et en air dont l'élément important est l'oxygène O₂. En général, les plaques bipolaires ont des canaux sur les deux faces (Figure 1.9), souvent placées à 90° l'une par rapport à l'autre, en dehors des plaques en début et en fin d'empilement (plaques terminales).

Parmi les matériaux utilisés dans la fabrication des plaques, on trouve des composites (graphite associé à un liant) et des métaux (acier, aluminium, titane). Des revêtements peuvent être utilisés pour améliorer certaines propriétés. Les plaques les plus courantes sont réalisées en graphite et les canaux de distribution des gaz sont obtenus par usinage. Ces plaques, disponibles commercialement mais à des prix très élevés.

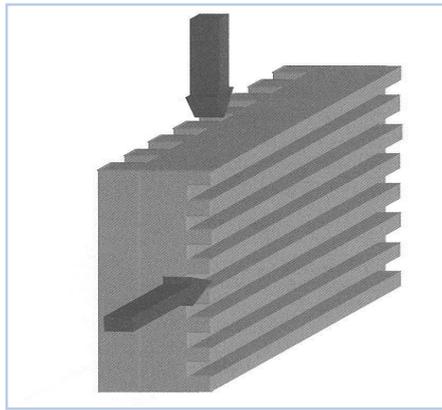


Figure 1.9 : Plaque bipolaire avec canaux sur les deux faces.

Les nombreuses fonctions assurées par les plaques bipolaires exigent des propriétés parfois difficiles à concilier comme :

- Légèreté (densité du matériau et épaisseur) ;
- Durabilité ;
- Résistance à la corrosion ;
- Très bonne conductivité électrique ;
- Imperméabilité aux gaz ;
- Hydrophobe ;
- Coût réduit.

Il est important de noter que la géométrie des canaux d'écoulements des fluides (réactifs et produits des réactions) change selon les besoins et la conception de chaque cellule. La géométrie spécifique est également un facteur significatif dans la performance de la PEMFC (Figure 1.10).



Figure 1.10 : Photo d'une plaque d'alimentation en gaz [19].

Afin d'assurer le refroidissement du cœur de la pile, un circuit interne peut être inséré dans son épaisseur. La circulation du liquide de refroidissement, en général de l'eau, permet de limiter l'échauffement du cœur de la pile qui pourrait engendrer des lésions irréversibles.

2.3 Structure d'un module « Stack »

La réaction dans une cellule élémentaire d'une PAC produit une tension comprise entre 0 et 1 Volt entre ces bornes, en fonction des conditions de fonctionnement de la PAC et de la section de la membrane /électrolyte. La valeur typique de la tension de la pile à combustible est d'environ 0.7 Volt pour des applications générales. Pour obtenir une tension plus élevée, plusieurs cellules sont empilées en série pour former un module ou « *Stack* en anglais » afin de produire la tension désirée de manière additive comme le montre la figure 1.11 [17]. La tension totale de la pile est le nombre de cellules multiplié par la tension moyenne de la cellule. Toutes les cellules sont alimentées en même temps et parallèlement par de l'hydrogène et de l'oxygène à travers les canaux de distribution des plaques bipolaires. Au niveau de chaque cellule, les électrons libérés par l'oxydation de l'hydrogène à l'anode sont collectés par les plaques bipolaires et ramenés à la cathode de la cellule précédente. Une partie de l'eau produite du côté cathode se diffuse vers l'anode à travers la membrane et sort avec l'hydrogène en excès. Une autre partie est évacuée directement avec l'oxygène en excès du côté de la cathode. Les canaux de distribution des gaz sont reliés ensemble à travers les composants des cellules avec une entrée et une sortie au niveau des plaques terminales.

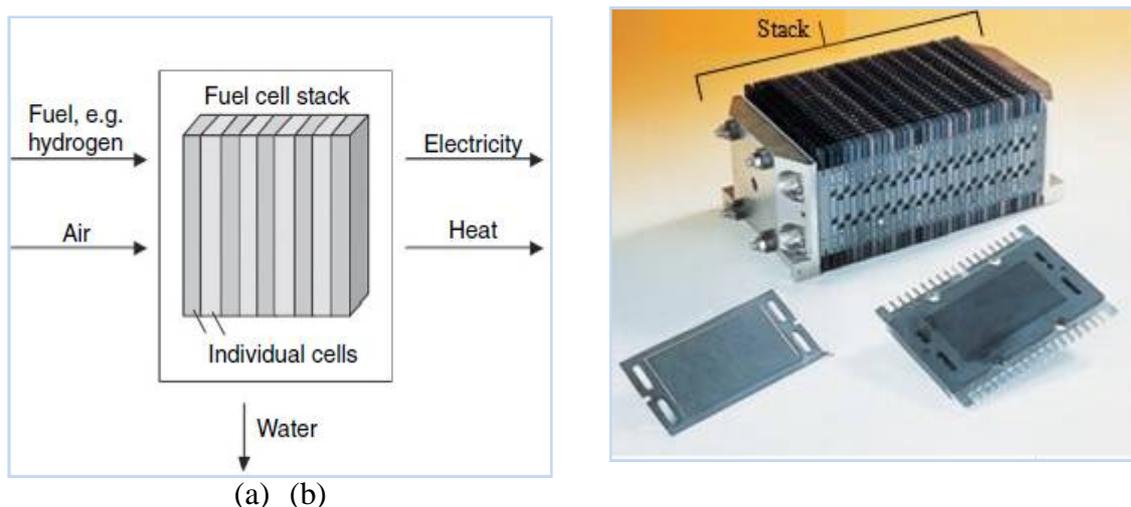


Figure 1.11 : Schéma du principe d'un stack (CellToday) (a) [6], module de pile à combustible PEMFC de 1KW (b).

2.4 Système complet

Le système PAC se compose du stack (cœur de la pile) et de composants auxiliaires qui sont les différents appareils qui entourent le stack dont le rôle est d'assurer l'approvisionnement des réactifs, de les conditionner, d'évacuer les produits et de convertir l'énergie électrique générée par le stack. Tous les paramètres de fonctionnement de la PEMFC comme la température, la pression, la nature du comburant (oxygène ou air) et l'hydratation de la membrane doivent être contrôlés par des appareils précis, ceci nécessite différents systèmes auxiliaires (compresseurs, pompes, échangeurs, séparateurs, humidificateurs) regroupant différents circuits (air, hydrogène, eau, refroidissement et électrique) de la PAC. Un certain nombre d'auxiliaires indispensables pour le fonctionnement de la PEMFC est schématisé dans la figure 1.12.

- ✓ Circuit d'air regroupant un compresseur et un réservoir qui alimente le circuit cathodique en air ;
- ✓ circuit d'hydrogène qui alimente le circuit anodique en hydrogène selon que l'hydrogène est fabriqué sur place ou non, comprend dans le premier cas un système de reformage et dans le deuxième cas des réservoirs sous pression et un ou des détendeurs assurant le réglage de la pression de l'hydrogène à celle de fonctionnement de la pile ;
- ✓ circuit d'humidification composé de un ou deux humidificateurs selon qu'un ou deux des gaz d'alimentation sont humidifiés afin de permettre un bon fonctionnement des membranes ;
- ✓ différents accessoires destinés à la distribution des gaz (électrovannes, tuyauteries...) ;
- ✓ circuit de refroidissement indépendant des autres circuits qui permet la régulation de la température de fonctionnement de la pile (circuit de refroidissement et de chauffage pour le démarrage, capteurs thermiques...) ;
- ✓ un convertisseur statique qui permet la gestion de l'énergie délivrée par la PAC ;
- ✓ un élément de contrôle assurant la gestion des flux de gaz en fonction du courant demandé et la sécurité du système.

La présence de ces appareils qui consomment une partie de l'énergie produite par la pile à combustible dégrade le rendement du système. Leur conception est donc souvent un élément clé dans le développement d'un système pile à combustible.

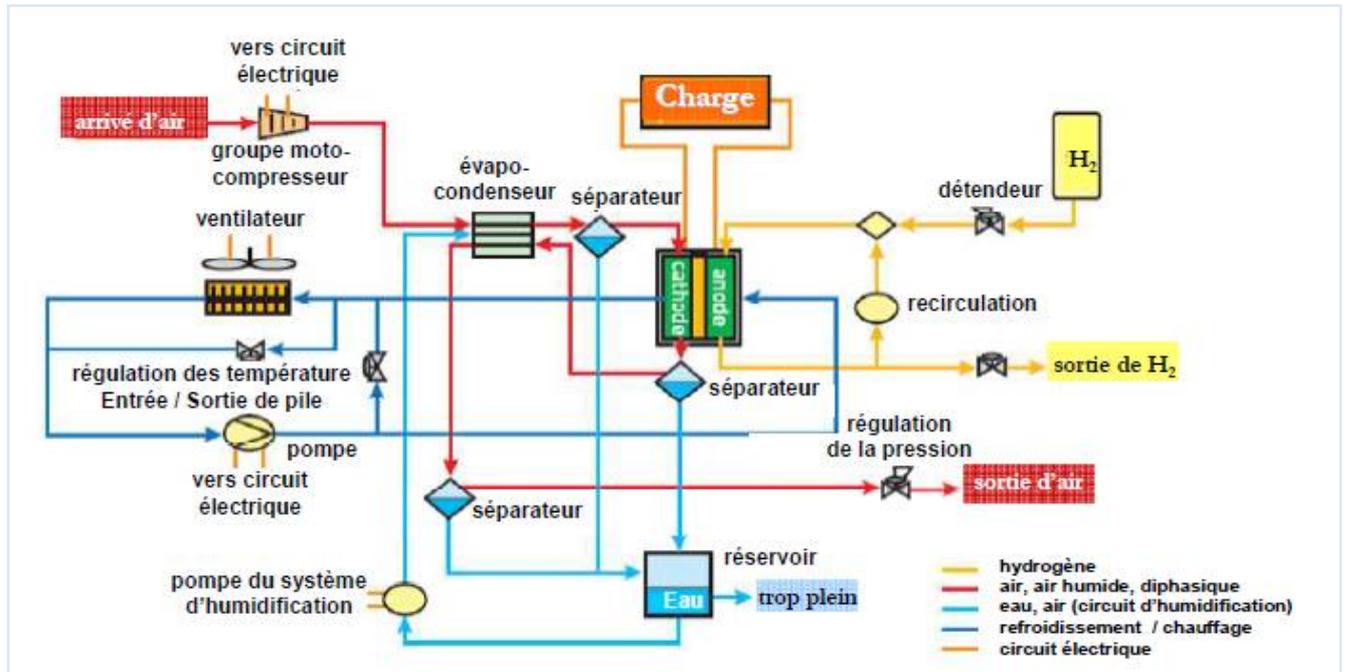


Figure1.12 : Schéma du système pile à combustible [20].

2.5 Phénomènes physico-chimiques au sein de la PEMFC

Bien que le principe de fonctionnement des PAC soit simple, les phénomènes physico-chimiques se produisant dans le cœur de la pile sont nombreux et couplés, tels que les phénomènes thermodynamiques, fluidiques, électrochimiques, thermiques et le transport d'eau (Figure 1.13). Ainsi la première étape dans l'étude d'un système PAC, soit expérimentale et/ou théorique, est de définir ses différents phénomènes physico-chimiques au sein de ce dispositif. La section suivante est une description générale de ces phénomènes.

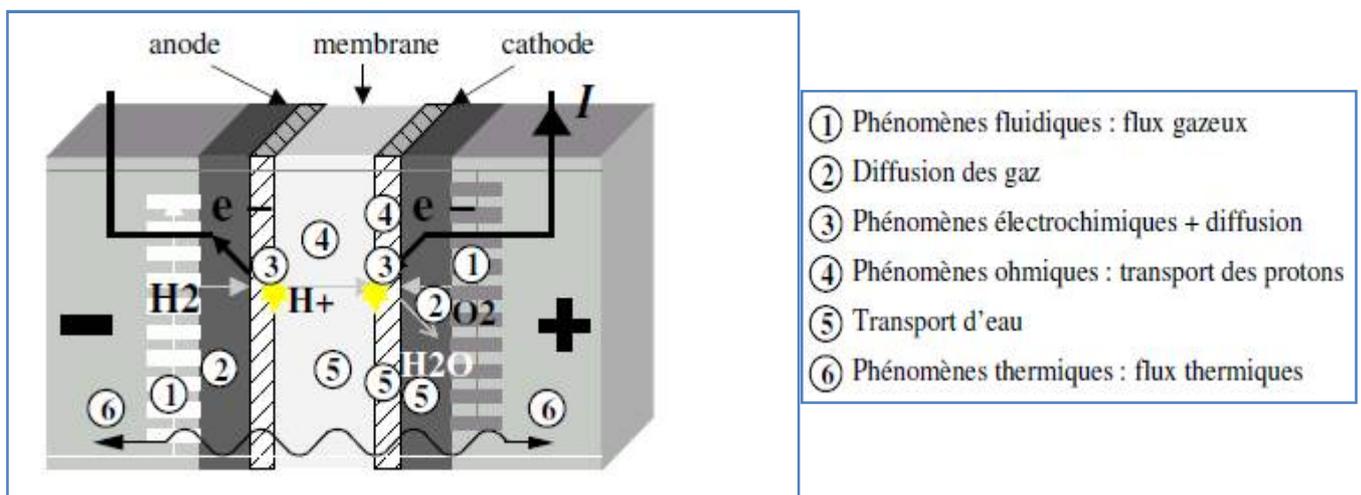


Figure 1.13 : Description générale des phénomènes physico-chimiques au sein de la PEM [21].

2.5.1 Phénomènes fluidiques

⇒ **La perte de charge** : Les gaz injectés circulant dans les canaux de distribution, subissent une perte de charge le long des canaux (une chute de pression) qui entraîne une réduction de l'activité de la pile et un fonctionnement non homogène de ses différents constituants. Cette perte de charge est fonction du design (section, dimensions) et la conception géométrique des canaux, qui est un facteur important pour assurer une répartition homogène des gaz sur toute la surface de l'électrode tout en minimisant ces pertes de charge. La pression partielle du gaz est généralement inférieure à la pression totale des gaz et qui est régulée à l'entrée de la pile. Ainsi, Les gaz sont en général humidifiés avant d'être injectés dans les canaux, mais peuvent être également humidifiés de façon interne grâce à la présence de l'eau évacuée de la réaction.

⇒ **Hétérogénéités** : pour un fonctionnement optimal du *stack*, il est important que l'alimentation en combustible/comburant, que les réactions chimiques et que les conséquences de ces réactions (thermique) soient homogénéisés. Toute hétérogénéité microscopique ou macroscopique (circulation et distribution des fluides, états de surface, flux d'électrons, etc.) peut entraîner une réduction du rendement ou de la durée de vie d'une PAC.

⇒ **Sens de circulation des fluides** : on peut avoir les deux fluides (gaz hydrogène et oxygène) circulant dans le même sens ou en sens opposé avec l'entrée de l'un correspondant à la sortie de l'autre.

⇒ **La diffusion des gaz**: en sortant des canaux de distribution les gaz se diffusent vers les électrodes à travers la couche de diffusion « GDL » puis la couche active où se produisent les réactions électrochimiques selon la première loi de *Fick* :

$$J = -D \overrightarrow{\text{grad}} C \quad (1.11)$$

J : flux de diffusion des gaz, C : concentration et D : coefficient de diffusion des gaz.

Cette loi stipule que le flux de matière est localement contrôlé par le gradient de la concentration. Ce comportement tend à adoucir toutes les variations de la concentration C car les particules se déplaçant toujours d'un lieu de haute concentration vers un lieu de plus basse concentration. Si la quantité de matière est globalement conservée, on peut écrire la loi de conservation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}} J = 0 \quad (1.12)$$

En introduisant la première loi de *Fick* dans cette équation, on obtient l'équation de diffusion, dite aussi la deuxième loi de *Fick* :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \operatorname{div}(\overrightarrow{\operatorname{grad}})C \quad (1.13)$$

2.5.2 Phénomènes électrochimiques

Les gaz traversent la couche de diffusion et atteignent la couche active ou catalytique, dans laquelle se produisent les réactions électrochimiques réalisant ainsi la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Malheureusement, lors de cette transformation, des pertes dues à la cinétique chimique des réactions apparaissent. La couche active de l'électrode constituée de grains de carbone (pour assurer le transfert des électrons) sur la surface desquels est déposé le catalyseur sous forme de particules de platine (indispensable pour assurer les réactions électrochimiques). Elle présente peu de caractère hydrophobe, et est généralement considérée comme noyée [21], ce qui offre une résistance à la progression du gaz comme dans la couche de diffusion (Figure 1.14).

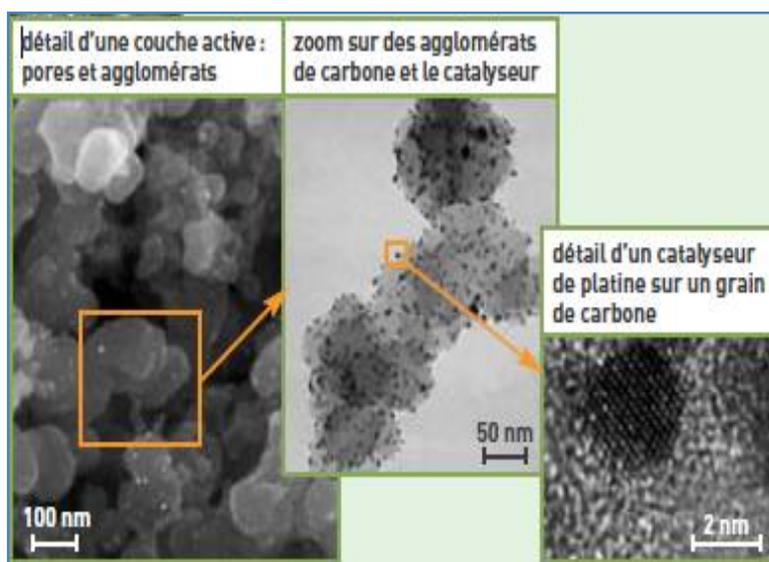


Figure 1.14 : Détail d'une couche active montrant les différentes échelles physiques en jeu [22].

La condition nécessaire au mécanisme réactionnel est la mise en présence au même point des trois composés : le gaz réactif, l'ensemble électrode/catalyseur et l'électrolyte. Cette zone appelée la zone de "triple contact".

2.5.3 Phénomènes thermodynamiques

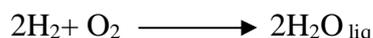
L'application des lois fondamentales de la thermodynamique dans le domaine des systèmes PAC, joue un rôle important dans l'analyse, le développement et la conception de ces

systèmes. Ceci permet d'avoir une connaissance des phénomènes en jeu et action sur l'augmentation de l'efficacité, l'amélioration des concepts, l'optimisation des conditions opératoires et la réduction de la pollution. On peut définir pour une PAC, système thermochimique, une enthalpie H pour une pression et une température données. La variation d'énergie totale du système ΔH (variation d'énergie chimique) est la somme de la variation de l'énergie libre ΔG de Gibbs transformée en énergie électrique et de la variation de l'énergie dissipée sous forme de chaleur $T\Delta S$ (pour un processus à température constante et une réaction réversible). L'énergie libre de Gibbs dépend de la température et cette dépendance est exprimée par la relation :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.14)$$

Le terme ΔS représente la variation d'entropie du système.

Pour la réaction générale impliquée dans le fonctionnement d'une PEMFC :



Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs sont données dans les tables des propriétés thermodynamiques (en joules par mole) pour les conditions normales soit :

$$\Delta G^\circ = -237.2 \text{ KJ.mol}^{-1} \quad \text{pour l'eau formée à l'état liquide (H}_2\text{O}_{\text{liq}})$$

$$\Delta G^\circ = -228.6 \text{ KJ.mol}^{-1} \quad \text{pour l'eau formée à l'état gazeux (vapeur).}$$

La variation d'enthalpie libre ΔG dépend des conditions de la réaction, et plus précisément des activités des espèces. Pour une réaction chimique donnée :



L'énergie libre s'exprime par [23] :

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta}{[\text{C}]^\gamma} \quad (1.16)$$

Où R est la constante des gaz parfaits et $[\text{A}]$, $[\text{B}]$ et $[\text{C}]$ sont les activités des réactifs et des produits. Pour les gaz parfaits, l'activité des gaz est égale à la pression. Ainsi, dans le cas de la réaction d'oxydoréduction (1.9) qui se produit au sein de la pile entre H_2 et O_2 , $\alpha = 1$, $\beta = 1/2$ et $\gamma = 1$.

Ainsi l'équation (1.16) devient :

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{P_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.17)$$

L'équation (1.17) représente la forme générale de la relation de Nernst. Cette relation montre que le potentiel de la pile augmente lorsque la pression des réactifs (hydrogène et oxygène) augmente et celle des produits (eau) décroît.

En ce qui concerne le courant produit par la pile, on peut l'exprimer en termes de débit d'hydrogène.

En effet, une mole consiste en N_A électrons ($N_A = 6,022 \times 10^{23}$: nombre d'Avogadro) portant chacun une charge élémentaire $q = -1,602 \times 10^{-19} \text{C}$. Compte tenu que deux électrons ($n = 2$) sont échangés pendant la réaction, la charge échangée par mole d'hydrogène est donc $-nqN_A = -nF$ où F est la constante de Faraday. Ainsi, le courant est égal au produit de la charge molaire par le débit molaire \dot{n}_{H_2} :

$$I = nF\dot{n}_{H_2} \quad (1.18)$$

Enfin, le travail électrique est le produit de la charge électrique par la tension E . Il doit être égal au travail chimique représenté par l'énergie libre de Gibbs :

$$-2FE = \Delta G \quad (1.19)$$

Il s'ensuit :

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} \quad (1.20)$$

On peut également raisonner par rapport à la puissance P . Cette dernière doit être égale à la puissance chimique qui s'écrit comme le produit de l'énergie libre de Gibbs par le débit molaire \dot{n}_{H_2} :

$$P = EI = \Delta G \dot{n}_{H_2} \quad (1.21)$$

Dans des conditions normales, la tension thermodynamique d'une pile est $E = 1.23 \text{V}$. C'est une tension idéale correspondante à une différence de potentiel maximale entre l'anode et la cathode en absence de pertes.

2.5.4 Phénomènes thermiques

Les phénomènes thermiques jouent un rôle important dans les PAC. En effet, la température est un paramètre déterminant pour les réactions chimiques ; plus la température est grande plus la cinétique des réactions est grande. L'électrolyte doit être assez chaud pour être bon conducteur ionique. La source principale de la chaleur est la réaction exothermique entre l'hydrogène et l'oxygène. Les élévations de température ont lieu dans les zones de réaction (électrode/catalyseur). Ainsi les sources ou les pertes générant la chaleur dans la pile PEMFC et participant à son échauffement sont:

- Perte d'entropie (perte thermodynamique) associée à la réaction électrochimique.
- Pertes d'activation dues à la cinétique de réaction.
- Pertes ohmique à partir du flux de protons et du flux d'électrons [24].

La figure 1.15 présente toutes ces différentes pertes qui produisent de la chaleur au sein d'une cellule électrochimique.

Il est important de maintenir une température homogène dans l'électrolyte pour éviter soit une déshydratation de cet électrolyte, soit la formation de points chauds. La couche de diffusion gazeuse et/ou l'électrode doivent être capables de conduire la chaleur produite lors de la réaction afin de permettre son évacuation.

Deux moyens classiques de refroidissement sont actuellement envisagés :

- Par voie naturelle, la chaleur est évacuée par radiation et convection au niveau des surfaces externes et par la circulation des gaz en excès à la cathode. La convection peut être améliorée par l'adjonction d'un refroidissement par air pulsé (ventilateurs) pour des piles à combustible de faible puissance.
- Circuit de refroidissement interne et d'édité par air, eau ou fluide caloporteur.

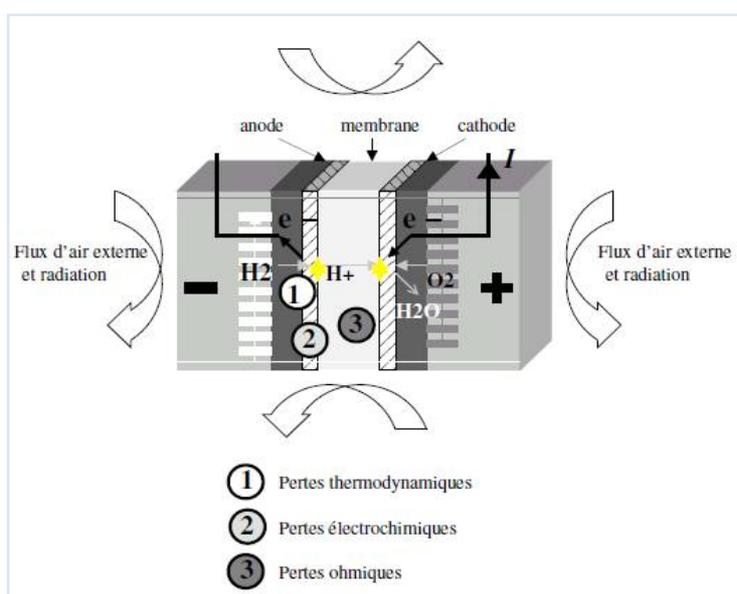


Figure1.15 : Phénomènes thermiques au sein d'une cellule électrochimique type PEMFC. (Refroidissement naturel ou par air pulsé) [21].

2.5.5 Transport de l'eau

Le transport de l'eau au sein de la PAC est l'un des phénomènes le plus important et le plus critique qui affecte directement le comportement de la membrane et par conséquent la performance de la pile.

L'oxygène réagit avec les protons (réduction de l'oxygène) et forme de l'eau au niveau de la cathode. Cette eau diffuse à travers l'électrode poreuse, puis est évacuée du côté de la cathode. L'eau produite migre aussi à la membrane, deux phénomènes antagonistes coexistent au niveau d'une membrane et influencent son hydratation (Figure 1.16).

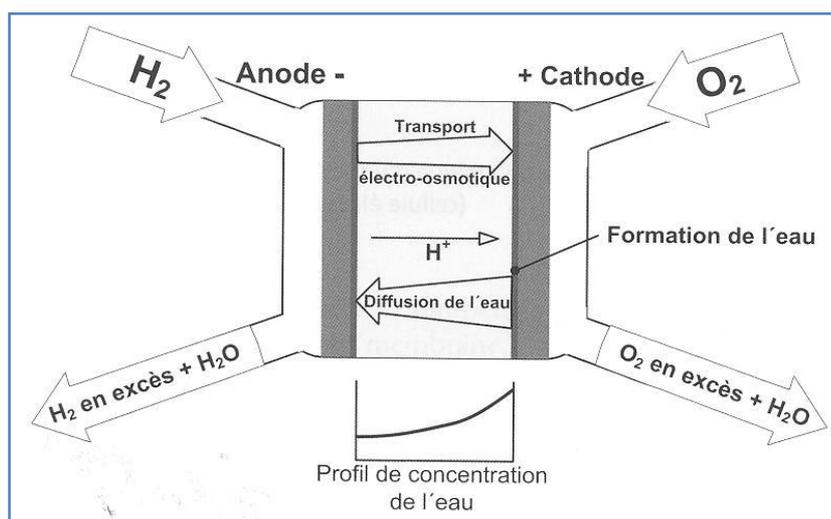


Figure 1.16 : Phénomènes de transport de l'eau au sein d'une cellule PEMFC [3].

⇒ Diffusion et convection.

On a un gradient de concentration plus élevé du côté de la cathode, ceci provoque la diffusion des molécules d'eau de la cathode vers l'anode. Cette diffusion augmente en fonction de la densité de courant. Cependant, ce phénomène se limite lorsqu'on atteint de grandes densités de courant. Ceci s'explique par le fait que la réaction de réduction de l'oxygène est plus lente que celle d'oxydation de l'hydrogène. Ainsi, la production de l'eau est limitée par la vitesse de la réaction de réduction.

⇒ L'électro-osmose

Les protons, pendant leur déplacement vers la cathode sous l'effet du champ électrique, entraînent des molécules d'eau ; c'est le transport électro-osmotique d'ions hydronium $[\text{H}_2\text{O}]_n\text{H}^+$, d'où la tendance à l'enrichissement du côté de la cathode et l'appauvrissement du côté de l'anode. Il en découle un fonctionnement non optimal de la membrane avec une distribution non homogène de l'eau. Pour remédier à cette situation, on peut humidifier l'hydrogène afin

d'avoir aussi une valeur élevée de l'humidité de la membrane du côté de l'anode (on peut utiliser pour cela l'eau récupérée). Inversement, une évacuation insuffisante de l'eau formée peut conduire à une réduction de l'activité catalytique en bloquant l'accès au catalyseur ou à une obstruction des pores de la couche de diffusion de gaz.

Un autre facteur est le débit d'oxygène (ou d'air) à la cathode et d'hydrogène à l'anode. L'oxygène (ou l'oxygène et l'azote) ainsi que l'hydrogène en excès (n'ayant pas participé à la réaction) entraînent une partie de l'eau lors de leur évacuation. En fonction des conditions opératoires, surtout la température, on peut obtenir des conditions où l'eau formée est suffisante pour garder à la membrane un taux d'humidité optimal. Cela est possible à basse température (en général inférieur à 60°C) et faible débit, mais cela se traduit par un rendement nettement réduit. A des températures plus élevées, la quantité d'eau entraînée peut être supérieure à celle produite, provoquant un assèchement de la membrane.

La dominance de l'un ou de l'autre phénomène (diffusion ou électro-osmose) dépend du niveau de courant fourni par la pile. A partir d'un certain niveau de courant, l'électro-osmose est mal compensée par la diffusion de l'eau : la diffusion est limitée une fois que le courant limite de la pile est atteint [23]. Ce fait conduit à l'assèchement de la membrane côté anode provoquant ainsi plus de pertes ohmiques. Pour cette raison, il est absolument nécessaire que la membrane soit constamment humide. Cependant, une sur-humidification conduit au noyage de la membrane et cause un court-circuit électrochimique qui engendre aussi une chute de rendement (les gouttes d'eau empêchent la diffusion des protons).

2.6 Rendements

2.6.1 Rendement thermodynamique

Le rendement thermodynamique théorique est le rapport entre la quantité d'énergie électrique effective et l'énergie totale libérée lors de la réaction. Il est exprimé par la relation :

$$\eta_{\%} = 100 \times [\text{Energie électrique produite}] / [\text{Energie libérée par la réaction}] \quad [3]$$

$$\eta_{\%} = 100 \times \frac{\Delta G}{\Delta H}, \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\text{d'où } \eta_{\%} = 100 \times \frac{(\Delta H - T\Delta S)}{\Delta H} = 100 \times \left[1 - T \left(\frac{\Delta S}{\Delta H} \right) \right]$$

Si l'eau est formée à l'état liquide :

L'enthalpie libre de Gibbs ΔG est de 237,2 kJ.mol⁻¹ (298,15 K et 1 bar).

L'enthalpie de réaction ΔH est égale à 285,8 kJ.mol⁻¹ (298,15 K et 1 bar).

Si l'eau est à l'état vapeur :

L'enthalpie libre de Gibbs ΔG est de $228,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (298,15 K et 1 bar).

L'enthalpie de réaction ΔH est égale à $241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (298,15 K et 1 bar).

Le **pouvoir calorifique inférieur** PCI (ou LHV pour Lower Heating Value) est égal à la quantité de chaleur produite lors de la combustion à la température T et à la pression atmosphérique, l'eau restant sous forme vapeur.

Le **pouvoir calorifique supérieur** PCS (ou HHV pour Higher Heating Value) est égal à la quantité de chaleur produite lors de la combustion à la température T et à la pression atmosphérique à laquelle on ajoute l'énergie obtenue lors de la condensation de la vapeur d'eau.

Les rendements théoriques respectifs sont donc :

$$\eta_{\%} = 100 \times \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Soit :

$$\eta_{\text{thermo}} = 100 \times \frac{237.5}{285.8} = 83\% \quad \text{pour l'eau formée à l'état liquide}$$

$$\eta_{\text{thermo}} = 100 \times \frac{228.6}{241.8} = 94.5\% \quad \text{pour l'eau formée à l'état vapeur.}$$

2.6.2 Rendement de matière

Dans la notion de rendement global, intervient également le problème de la consommation des gaz. En effet, en pratique tout le gaz fourni n'est pas consommé par la pile, et on définit un coefficient d'utilisation des gaz que l'on estime typiquement à 0.95 :

$$\eta_{\text{matière}} = 95\%.$$

2.6.3 Rendement voltaïque

Comme nous avons pu le voir dans la dernière expression de la variation d'enthalpie libre (Equation 1.16), la pression et la température viennent modifier cette variation d'enthalpie libre. De plus, les pertes irréversibles de la réaction dépendantes de la pression et de la température dans le cas général jouent un rôle considérable. Il est alors commode de comparer le potentiel réel de la cellule (E_{cell}) avec le potentiel maximal théoriquement atteignable de $E^0 = 1.23\text{V}$. On introduit alors un rendement voltaïque [25] :

$$\eta_{\text{voltaïque}} = \frac{E_{\text{cell}}}{1.23} \times 100$$

2.6.4 Rendement global

Il s'agit de prendre en compte tous les rendements précédents :

$$\eta_{\text{global}} = \eta_{\text{matiere}} \times \eta_{\text{thermo}} \times \eta_{\text{voltaique}} \quad (1.23)$$

En pratique, la tension typique d'utilisation d'une cellule de PEM se situe autour de 0.7V. On peut calculer un rendement approximatif : $\eta_{\text{global}} = 45\%$.

Pour un système PAC, il est nécessaire de prendre en compte dans le rendement global la consommation énergétique des auxiliaires d'alimentation. Il est important de noter que ce rendement est calculé en partant de l'énergie contenue dans les gaz et en valorisant seulement l'énergie électrique utile. Ainsi le rendement du système PAC est la multiplication du rendement global du Stack η_{global} par le rendement des auxiliaires (compresseur et pompes). Pour les piles PEM ce rendement est autour de 40%. Nous percevons dès lors l'intérêt de la cogénération valorisant électricité et chaleur.

2.7 Paramètres de fonctionnements

Nous avons vu au début de chapitre que les performances d'une pile à combustible sont fortement subordonnées à l'électrolyte utilisé mais également aux variations des paramètres de fonctionnement maîtrisable ou conditions opératoires. Ces paramètres sont la température de la cellule, la pression, la composition des mélanges gazeux à l'anode et à la cathode, le débit des réactifs et leur taux d'humidité, la densité de courant... ainsi que d'autres facteurs moins contrôlables (impuretés, durée de vie...). La température considérée comme représentative de la température du stack est la température du gaz en sortie de cathode (air appauvri). La "pression de stack" est la pression de l'air en sortie de stack ou la pression du reformat en sortie, elles sont souvent égales.

Le niveau de température et de pression est un compromis. La température doit être suffisamment élevée pour favoriser la cinétique de réactions électrochimiques aux électrodes (anode et cathode) tout en restant inférieure à la température de saturation de l'eau afin de prévenir l'assèchement de la membrane. Les performances d'un stack, en termes de rendement et d'encombrement, sont plus élevées pour une pression élevée mais comprimer des gaz a un coût énergétique important, surtout pour l'air avec 79 % de N₂ inerte. Pour les applications stationnaires, la température de stack est comprise entre 60 °C et 80 °C et la pression est voisine de la pression atmosphérique.

Le fait que le gaz entrant à l'anode soit du reformat et non de l'hydrogène pur, est un facteur important quant à l'efficacité électrique du stack. La dilution d'H₂ et la présence de traces de CO (10 à 50 ppm) font baisser sensiblement la tension de cellule. Parallèlement, le dioxygène

n'alimente pas la cathode à l'état pur puisqu'il est disponible "gratuitement" dans l'air à raison de 21 % en volume. Cette dilution de l'oxydant a aussi un effet important sur la tension de cellule.

Les gaz à l'anode et à la cathode étant des mélanges, l'hydrogène, comme l'oxygène, ne peuvent pas être consommés entièrement. La fraction de gaz qui réagit effectivement par rapport au gaz entrant est nommée "taux d'utilisation". On parle de taux d'utilisation en hydrogène et de taux d'utilisation en oxygène. Il s'agit de paramètres essentiels au bon fonctionnement du stack. Ces deux taux sont définis par les relations :

$$\tau_{H_2} = \dot{n}_{H_2}^{elec} / \dot{n}_{H_2}^{in} \quad \text{et} \quad \tau_{O_2} = \dot{n}_{O_2}^{elec} / \dot{n}_{O_2}^{in}$$

Où $\dot{n}_{H_2}^{in}$, $\dot{n}_{O_2}^{in}$ est le débit molaire d' H_2 et d' O_2 entrant à l'anode et à la cathode respectivement.

$\dot{n}_{H_2}^{elec}$, $\dot{n}_{O_2}^{elec}$ est le débit molaire qui réagit électrochimiquement.

Le taux d'utilisation en hydrogène vaut 60 à 90 % pour un reformat comportant 40 % à 75 % d' H_2 . Celui en oxygène vaut 40 à 50 % pour de l'air.

La valeur du taux d'utilisation, fixée par l'intensité demandée et les débits disponibles, est un compromis entre la performance du stack et le rendement du système complet. En effet, un faible taux d'utilisation permet une bonne irrigation de l'anode en H_2 , une concentration importante d' H_2 à la surface du catalyseur et donc une faible surtension anodique. Cependant, cela pénalise le rendement électrique du système complet du fait de l'hydrogène produit non utilisé pour générer de l'électricité, et de la valeur assez faible du taux d'utilisation en oxygène à la cathode.

La sur-stœchiométrie importante est due au fait que l'oxygène est présent dans l'air avec une fraction volumique de seulement 21 %. Ce taux d'utilisation ne doit cependant pas être trop petit car le compresseur d'air cathode consomme une part non négligeable de la puissance produite par le stack : 10 à 30 %. L'humidité des gaz entrant est également un paramètre jouant sur la tension de cellule. Même si de l'eau est produite par la réaction électrochimique, il peut être nécessaire d'humidifier les gaz entrant à l'anode comme à la cathode, ce qui rend le système plus complexe. Dans le cas d'utilisation de reformat, il s'agit d'un mélange humide puisque de la vapeur d'eau en excès est toujours présente après le réacteur shift. L'humidification de l'air entrant à la cathode est indispensable, quoique des membranes fonctionnant à l'air sec existent aussi, en particulier les membranes à haute température.

Si les performances varient en fonction des paramètres de conception du stack : nature de la membrane et des catalyseurs, géométrie de la couche de diffusion et des plaques bipolaires, il semble aussi qu'il y ait une différence de performance lors du passage de la simple cellule (MEA) au stack complet [23].

La figure (1.17) illustre la forte dépendance de la tension de cellule en fonction des conditions d'utilisation. Un contrôle des grandeurs physiques est indispensable pour aboutir à une utilisation optimale du stack. La figure 1.17 représente la caractérisation densité de courant-tension de cellule. Un changement dans les conditions de fonctionnement peut avoir un impact bénéfique ou néfaste sur les performances de la pile et sur les performances du système. Les influences de ces paramètres opératoires sont souvent difficiles à quantifier précisément et peu évidentes à exprimer clairement par des relations mathématiques. Pourtant, prédire le comportement du système PAC sur l'étendue de ses paramètres de fonctionnement apparaît comme étant de plus en plus indispensable pour parvenir à des applications larges de cette technologie.

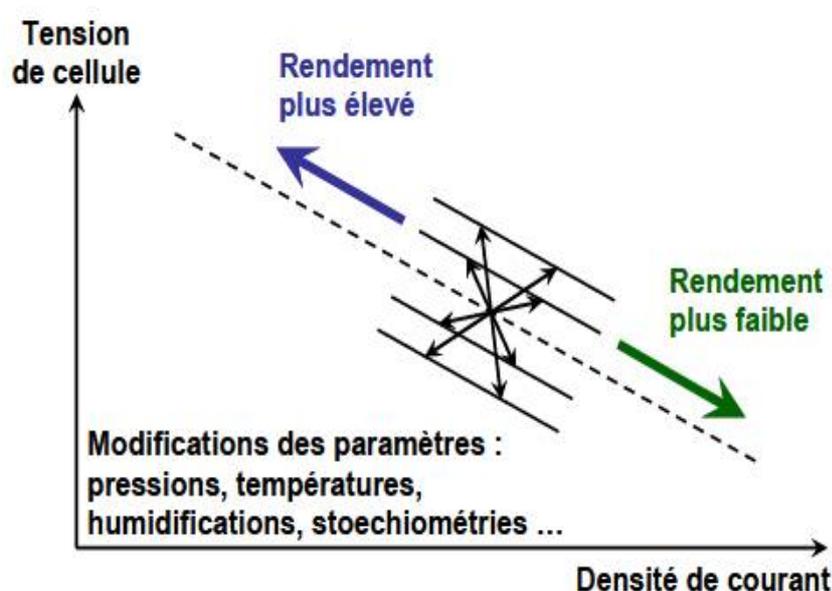


Figure 1.17 : Flexibilité des points de fonctionnement vis-à-vis des paramètres de la pile [22].

3. Conclusion

De toute la famille des piles à combustibles, il apparaît que les piles de type PEM peuvent devenir une solution technologique performante pour la production d'énergies thermique et électrique pour diverses applications. Le fonctionnement d'une pile PEMFC est gouverné par plusieurs phénomènes physicochimiques et de transferts se déroulant au sein d'une pile et qui influents la performance de la PAC (puissance et rendement) et sa durée de vie. Nous abordons cette problématique par la modélisation numérique qui est une approche efficace pour l'étude des effets des phénomènes siégeant dans la pile et l'influence des divers paramètres de fonctionnement. Ce sera l'objet du deuxième chapitre.

CHAPITRE 2

METHODOLOGIE DE MODELISATION & REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

-  *Transport de masse monophasique*
-  *Transport thermique*
-  *Transport de masse diphasique*
-  *Revue bibliographique.*

CHAPITRE 2

METHODOLOGIE DE MODELISATION & REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Parmi les problèmes qui ralentissent le développement des piles à combustible on peut mentionner les lacunes dans la compréhension des phénomènes de transport et de transfert au cœur des piles. Ces lacunes limitent l'optimisation de la gestion de l'eau et de la chaleur. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux thèmes sur lesquels est basé le développement du modèle PEMFC dans la présente étude. L'attention se focalise sur quatre sujets principaux :

- La géométrie des canaux d'écoulement dans les plaques bipolaires et leurs effets sur la performance de la pile.
- La gestion fluidique ou les écoulements des fluides.
- Le transport et le transfert de masse dans différentes parties de la pile.
- Le transport thermique

Ce chapitre se veut une revue récente des différentes modélisations proposées dans la littérature.

1. Structure et dimensions des canaux d'écoulement

1.1 Géométries et motifs des canaux

La géométrie des canaux d'écoulement a un effet sur les vitesses d'écoulement des gaz réactifs et le transfert de masse, et donc, sur la performance de la pile à combustible. Par conséquent, modéliser et optimiser le design des canaux du champ d'écoulement est utile en tenant compte du transfert de masse, de la chute de pression et de la gestion optimale de l'eau de la pile à combustible.

Plusieurs géométries des canaux des plaques d'alimentation peuvent être utilisées (Figure 2.1). Ils peuvent être en forme de plots, parallèle entre eux, en serpentin, en cascade, interdigités, ou la plaque d'alimentation elle-même peut servir à l'écoulement des gaz à l'aide d'une mousse métallique poreuse ; chaque design ayant ses avantages et ses inconvénients.

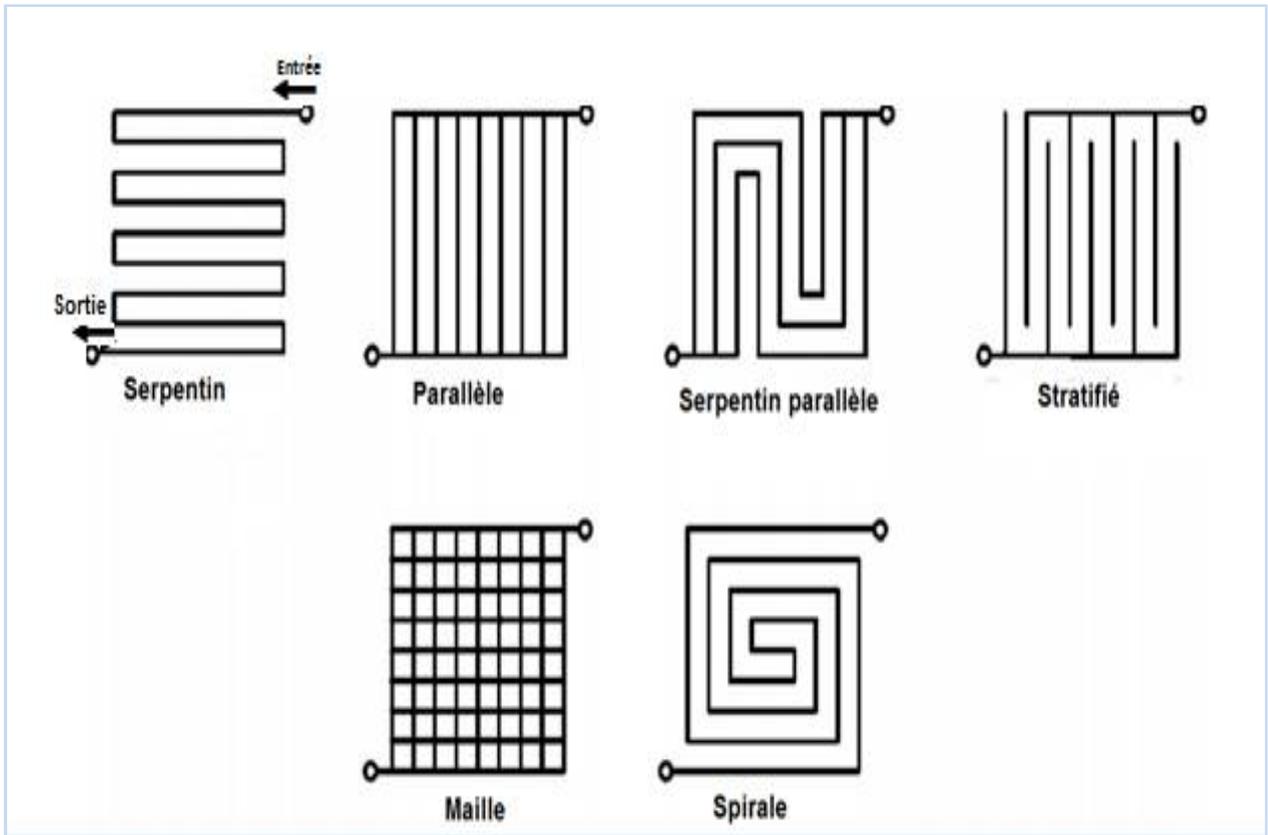


Figure 2.1 : Géométries des canaux d'alimentation dans les plaques bipolaires.

Canal Serpentin : Le canal d'écoulement serpentin, continu du début à la fin, est largement utilisé car il assure un chemin préférentiel à travers le système. Aucun canal n'est fermé, ce qui rend la formation d'un bouchon dans le fluide plus difficile. L'avantage du canal serpentin d'écoulement est qu'il atteint le secteur actif entier de l'électrode en éliminant les domaines d'écoulement stagnant. L'inconvénient d'écoulement serpentin est l'épuisement du réactif par la longueur du canal, de sorte qu'une quantité proportionnée du gaz doit être fournie pour éviter des pertes excessives de polarisation (chute de pression). Ils sont difficiles à fabriquer si l'usinage est fait manuellement.

Canal parallèle : Le plus simple à concevoir est la structure à canaux parallèles, cependant, c'est la configuration la moins optimisée. Cette structure utilise des canaux fermés ce qui

provoque des bouchons par formation de gouttelettes d'eau, elle souffre aussi de fortes différences de pression.

Canal serpentin parallèle : La structure serpentine parallèle, qui force les gaz à traverser une couche de diffusion, peut être avantageuse pour les gaz purs. Cependant, elle n'est pas celle préférée à cause des blocages dus à la formation des gouttelettes d'eau et à une perte de charge importante.

Canal stratifié (interdigité) : L'écoulement des réactifs pour la conception stratifiée du canal d'écoulement est parallèle à la surface d'électrode. Souvent, les canaux d'écoulement ne sont pas continus de l'entrée jusqu'à la sortie de la plaque. Les canaux d'écoulement de forme stratifiés sont morts-finis, c.à.d. forcent les gaz réactifs à traverser la couche de diffusion, sous pression (transport de masse par convection au lieu de diffusion) qui peut être avantageux pour les gaz purs. Souvent ce n'est pas une structure préférée, particulièrement pour l'opération d'air, en raison du colmatage par des gouttelettes de l'eau et surtout il induit une grande différence de pression dans la cellule. Pour les gaz purs ceci peut être une structure appropriée car l'approvisionnement en emplacements actifs catalytiques est bon.

Canal plot en carré ou grille (maille) : Cette structure, constituée de plots régulièrement disposés, n'est pas optimale pour une distribution égale des gaz qui peuvent circuler à travers la pile par n'importe quel chemin. Il en résulte que certains chemins peuvent être bloqués par la formation d'un bouchon de liquide produisant ainsi une distribution hétérogène du courant électrique dans l'électrode. L'avantage de cette géométrie est que la chute de pression est minimale le long du trajet.

Canal en spirale : La géométrie du canal en spirale qui combine le transport efficace de l'eau avec l'avantage d'avoir des canaux contenant des gaz cathodiques frais et épuisés côte à côte, est une alternative intéressante proposée par *Kaskimies* en 2000 [26].

Quel que soit le motif sélectionné, un compromis doit être trouvé entre une perte de charge suffisante pour entraîner l'eau liquide et une vitesse de gaz peu importante, limitant un assèchement de la membrane.

1.2 Forme et dimension du canal

Les canaux d'écoulement sont en général de forme rectangulaire, mais il y a d'autres formes telles que les formes trapézoïdale, triangulaire et circulaire.

Le changement de la forme du canal peut avoir une affecter sur l'accumulation de l'eau dans la pile, et par conséquent sur le carburant et les débits d'oxydant. Par exemple, dans des canaux arrondis, l'eau condensée forme un film au fond du canal, et dans des canaux coniques, l'eau forme des petites gouttelettes.

Les dimensions des canaux sont habituellement aux environs de 1 millimètre. Les simulations ont constaté que les dimensions optimales de canal pour des piles de macro fuel sont de 1.5, 1.5 et 0.5 millimètres pour la profondeur de canal, la largeur et l'espace entre les canaux respectivement. Ces dimensions dépendent de la conception et de la taille des stack. Les dimensions des canaux affectent les débits du carburant et d'oxydant, la chute de pression, la génération de la chaleur et de l'eau, et la puissance développée dans la pile à combustible. Des canaux plus larges provoquant un plus grand contact du carburant à la couche du catalyseur, ont moins de chute de pression et permettent une évacuation plus efficace de l'eau. Cependant, si les canaux sont trop larges, il n'y aura pas assez de soutien de la couche de MEA. Si l'espacement entre les canaux d'écoulement est également large, ceci augmente la conductivité électrique de la plaque mais réduit le secteur exposé aux réactifs, et favorise l'accumulation de l'eau. La géométrie des canaux doit être adaptée au type de pile à combustible. Elle peut différer entre l'anode et la cathode. Elle représente un compromis entre circulation des fluides, rendement et encombrement.

Enfin, l'optimisation du classement par taille des canaux pour une géométrie de base donnée est une tâche complexe dans laquelle plusieurs conditions doivent être satisfaites [26]:

- la diminution de la largeur des nervures entre les canaux facilite le passage de l'eau et des gaz dans les différentes parties du cœur de la pile;
- la chute de pression dans un canal du gaz aide à éliminer les gouttelettes d'eau;
- l'augmentation de la largeur des canaux baisse la chute de pression dans ces derniers, mais peut aboutir à une distribution non uniforme;
- l'augmentation de la largeur des canaux baisse aussi la chute de pression, mais augmente l'épaisseur des plaques bipolaires et diminue ainsi la densité de puissance de la pile ;
- les chutes de pression de toutes les cellules individuelles doivent être évidemment égales.

1.3 Flux dans les canaux

La circulation des différents fluides dans les canaux doit favoriser une perte de pression, la plus faible possible, et l'entraînement de l'eau formée (nécessité de créer des turbulences, par

exemple). Des simulations ou des mesures permettent d'optimiser les dimensions, les formes ainsi que le changement de direction.

2. Gestion des fluides

Un fluide est décrit par des propriétés macroscopiques telles la vitesse, la pression, la densité, la température, etc. Pour un mélange gazeux donné, les trois dernières sont des propriétés thermodynamiques et sont reliées entre elles par une équation d'état. Il est donc possible de décrire complètement l'état du mélange gazeux en définissant le vecteur vitesse et deux des propriétés thermodynamiques spatialement et temporellement. Cinq équations sont nécessaires pour caractériser un mélange gazeux, elles sont déduites de l'application de trois principes fondamentaux en physique qui sont:

- conservation de la masse,
- conservation de l'énergie et
- deuxième loi de Newton; $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$

Ce sont les équations gouvernantes de la dynamique des fluides appliquées à un élément de volume [27-29]. Les équations régissant l'écoulement des fluides pour une cellule PEMFC sont décrites en détail dans le chapitre3.

3. Transport de masse

3.1 Transport de masse en phase gazeuse (Flux monophasique)

Le transport d'espèces gazeuses ne concerne que les réactifs ; oxygène et hydrogène, et l'eau sous forme vapeur. Pour chacune des couches de PEMFC considérée (Figure 2.2), une description du transport de matière dans les canaux et l'épaisseur de la MEA est présentée.

3.1.1 Transport dans les canaux

Les réactifs nécessaires au fonctionnement de la pile sont l'oxygène et l'hydrogène. À la place d'oxygène pur, on utilise habituellement de l'air car facilement disponible. Ainsi, des gaz inertes (par rapport aux réactions de la pile) sont introduits dans la cellule. On considère seulement l'azote, premier constituant de l'air à environ 79%. L'hydrogène peut aussi être introduit avec d'autres gaz.

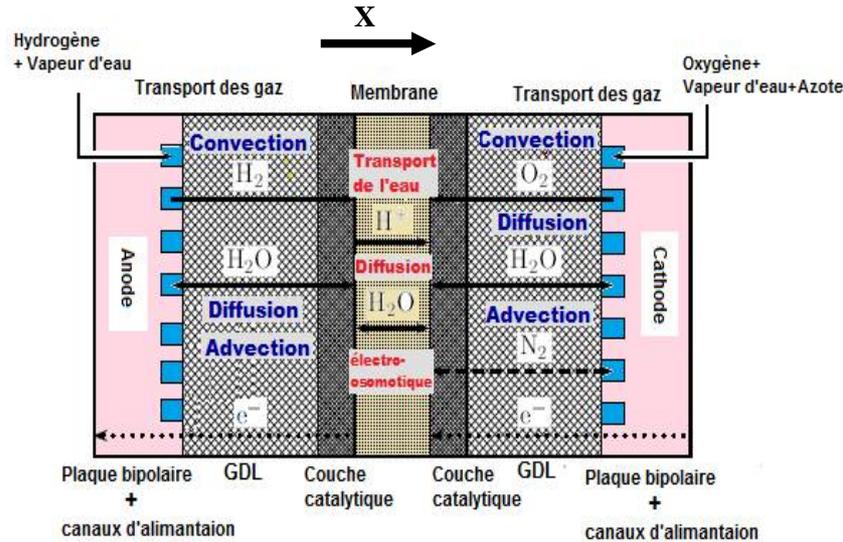


Figure 2.2 : Schématisation du transport de masse dans une PEMFC [30].

a. Variables des fluides

Le mélange de gaz est introduit dans les canaux avec un rapport molaire de réactif donné ; $y^{in}_{H_2}$ et $y^{in}_{O_2}$. La composition à l'entrée est imposée par la source du gaz, et la consommation par la réaction chimique et le transport de l'eau. Les titres molaires font référence aux gaz secs. En effet, les gaz d'entrée peuvent aussi être humidifiés afin de mieux contrôler l'humidification interne de la pile. Ainsi, une quantité d'eau vapeur, caractérisée par l'humidité relative RH, est introduite avec les réactifs. Enfin, les gaz peuvent être introduits en excès dans la pile.

Le rapport entre la quantité de gaz envoyé et la quantité nécessaire pour un courant donnée est le rapport stœchiométrique SR. Le rapport stœchiométrique de l'air est habituellement compris entre 2 et 3 afin de faciliter l'évacuation de l'eau produite. Coté anode, le rapport stœchiométrique peut être supérieur à 1. Les gaz sont introduits à une pression totale P_{tot} et une température T données. Un indice i est utilisé pour évoquer les différentes espèces gazeuses avec $i=1$ pour le réactif (hydrogène à l'anode et oxygène à la cathode), $i=2$ pour la vapeur d'eau et $i=3$ pour le gaz inerte (monoxyde de carbone à l'anode et azote à la cathode). Le gaz non utilisé quitte le canal à la sortie.

b. Distribution de transport

Les mélanges de gaz, caractérisés par les variables décrites, sont introduits dans la pile et s'écoulent le long des canaux dans la direction X (Figure 2.2).

Les espèces gazeuses diffusent vers la membrane dans la direction X par convection et advection⁽¹⁾ dans les canaux.

La vitesse des gaz aux entrées doit être ajustée de manière à conserver une stœchiométrie constante à l'anode et à la cathode. L'orientation des flux à l'anode et à la cathode peut être parallèle ou antiparallèle [7].

3.1.2 Transport dans les couches de diffusion et de réaction

3.1.2.1 Couche de diffusion

Les diffuseurs, ou couches de diffusions, sont des milieux électriquement conducteurs et poreux, ils ont pour rôle d'assurer une répartition la plus homogène possible des réactifs sur la surface de l'électrode tout en autorisant le transfert des électrons depuis l'anode jusqu'à la cathode en passant par le circuit externe de la cellule vers sa voisine.

Dans ces couches poreuses les mécanismes de transport sont purement diffusionnels (le mode de transport est la diffusion). Les gaz atteignent ainsi les couches catalytiques où l'hydrogène et l'oxygène sont consommés alors que l'eau est produite coté cathode selon les réactions électrochimiques (Equation1.8) et (Equation1.9).L'eau peut être adsorbée et désorbée par la membrane dans les couches catalytiques. De l'eau, sous forme liquide, est donc présente dans la membrane et peut être transportée entre la cathode et l'anode. Ce transport dans la direction X se fait par électro-osmose, diffusion et advection (souvent nommée convection).

Pour décrire la diffusion des gaz dans les diffuseurs poreux, la majorité des auteurs [31-34] utilisent le modèle de *Stefan-Maxwell* qui est une généralisation de la loi de diffusion de *Fick* (Equation 1.11) pour deux constituants ou plus [35]. Ce modèle permet d'exprimer les variations de concentrations molaires c_i des constituants du mélange gazeux en fonction de leurs densités de flux molaires N_i ($i = H_2, H_2O, O_2, N_2$). En introduisant les fractions molaires des composés dans le mélange $y_i = c_i / c$, la relation de *Stefan-Maxwell* pour un transfert monodimensionnel suivant la direction X en régime permanent s'écrit:

$$\frac{dy_i}{dx} = \frac{1}{C} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{D_{i,j}^{eff}} (y_i N_j - y_j N_i) \quad (2.1)$$

(1) Advection : déplacement d'une espèce gazeuse induit par le mouvement du mélange de gaz l'incluant.

Le terme N est le flux molaire des composants dans la direction X , C : Concentration molaire totale du mélange, ($C = \sum_{i=1}^n c_i$), qui peut être déterminée par la pression et la température basée sur la loi des gaz parfait,

$$C = \frac{P}{RT} \quad (2.2)$$

$D_{i,j}^{eff}$: Coefficient de diffusion effectif en milieu poreux de l'espèce i dans l'espèce j ; y_i et y_j sont les fractions molaires, ($\sum_{i=1}^n y_i = 1$).

Le coefficient de diffusion effectif des diverses combinaisons d'espèce de gaz $D_{i,j}^{eff}$ est calculé par exemple pour un mélange d'oxygène, de vapeur d'eau, et d'azote. Les gradients des fractions molaires de l'oxygène, de l'azote, et de la vapeur d'eau dans la cathode à température et pression données sont comme il suit [10]:

$$\begin{aligned} \frac{dy_{O_2}}{dx} &= \frac{RT}{P} \left(\frac{y_{O_2}N_{H_2O} - y_{H_2O}N_{O_2}}{D_{O_2-H_2O}} + \frac{y_{O_2}N_{N_2} - y_{N_2}N_{O_2}}{D_{O_2-N_2}} \right) \\ \frac{dy_{N_2}}{dx} &= \frac{RT}{P} \left(\frac{y_{N_2}N_{H_2O} - y_{H_2O}N_{N_2}}{D_{N_2-H_2O}} + \frac{y_{N_2}N_{O_2} - y_{O_2}N_{N_2}}{D_{N_2-O_2}} \right) \\ \frac{dy_{H_2O}}{dx} &= \frac{RT}{P} \left(\frac{y_{H_2O}N_{N_2} - y_{N_2}N_{H_2O}}{D_{H_2O-N_2}} + \frac{y_{H_2O}N_{O_2} - y_{O_2}N_{H_2O}}{D_{H_2O-O_2}} \right) \end{aligned}$$

Ces coefficients effectifs sont utilisés pour traduire de manière macroscopique le fait que les gaz diffusent dans un matériau poreux et non dans un volume libre.

Ainsi, ces coefficients s'expriment en fonction des coefficients de diffusions intrinsèques et des caractéristiques du matériau poreux qui permettent de traduire l'influence du matériau sur la diffusion (la porosité⁽²⁾ ε et la tortuosité⁽³⁾ τ du matériau poreux) :

$$D_{i,j}^{eff} = f(\varepsilon, \tau) \times D_{i,j} \quad (2.3)$$

(2) A porosité nulle (c.à.d. un solide complet), la diffusivité effective en phase gazeuse doit être nulle. Pour une porosité de 1 (c.à.d. un volume ouvert sans solide), la diffusivité effective doit être égale à la valeur totale du système.

(3) La tortuosité est une mesure de la longueur moyenne du trajet effectif dans le milieu poreux par rapport à la longueur du trajet linéaire dans le sens de transport. Plus le chemin est tortueux, plus le trajet effectif dans le milieu est long, et plus la réduction de la diffusivité effective est importante

La tortuosité étant liée à la porosité, dans certaines formules, le coefficient effectif ne dépend que de la porosité. Le coefficient de diffusion effectif $D_{i,j}^{eff}$, généralement plus faible que le coefficient de diffusion intrinsèque en phase exclusivement fluide $D_{i,j}$, est fonction de la porosité et parfois de la tortuosité du milieu. En effet la structure poreuse est responsable de l'allongement du trajet des particules se traduisant alors par une diminution du coefficient de diffusion. En général, on considère que le coefficient effectif suit une loi de type [36] :

$$D_{i,j}^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_{i,j} \quad (2.4)$$

Cette expression (Equation 2.4) a été déterminée empiriquement pour décrire la conduction dans un système hétérogène où des sphères non-conductrices sont dispersées au hasard dans un milieu conducteur. C'est par analogie que cette expression est appliquée à la diffusion d'un gaz dans un milieu poreux.

Le modèle de *Springer et al.* [37] exigeait une porosité variant de 0.15 à 0.25 pour reproduire les mesures expérimentales. La présence d'eau dans les pores a été tenue responsable de cette valeur considérablement plus faible que la porosité initiale de la couche de diffusion (~ 0.8) [38].

3.1.2.2 Couche catalytique

Dans les couches de réaction, un terme de diffusion de *Knudsen* est ajouté à l'équation (2.1) pour décrire le transport de matière et pour prendre en compte les interactions entre les réactifs et les pores du matériau d'électrode [39-40] :

$$\frac{dy_i}{dx} = RT \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{P \cdot D_{i,j}^{eff}} (y_i N_j - y_j N_i) + \underbrace{\frac{RT N_i}{P \cdot D_i^k}}_{\text{Terme de Knudsen}} \quad (2.5)$$

D_i^k : Coefficient de diffusion de *Knudsen* de l'espèce i , D_i^k s'exprime comme suit :

$$D_i^k = d_{pore} \frac{\tau}{3\varepsilon_{el}} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (2.6)$$

La cinétique des réactions chimiques est limitée par la réaction la plus lente. Pour la pile à combustible, ce processus limitatif est la réduction de l'oxygène à la cathode. Un survoltage, (ou polarisation d'activation η_{act}) compense pour activer cette réaction. Ces réalités physiques sont exprimées dans l'équation semi-empirique de *Tafel* (Figure 2.3):

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\phi nF} \ln \frac{J}{j_0} \quad (2.7)$$

Où ϕ désigne le coefficient de transfert d'électrons pour l'électrode considérée. Ce coefficient est une mesure de l'accélération de la réaction grâce au surpotentiel. C'est dans ce facteur que se reflète l'action des catalyseurs, j_0 représente le courant d'échange faible en mesure de l'inhibition de la réaction électrochimique. j_0 dépend en général de la concentration des espèces critiques, donc de l'oxygène pour la PEMFC. Cette dépendance est généralement considérée comme étant directement proportionnelle à la fraction molaire, de sorte que si j_0 représente le courant d'échange mesuré pour une fraction molaire d'O₂ de $X_0=1$ nous avons $J_0=J_0(X_0)=j_0 \cdot X_0$

La substitution de cette relation en équation (2.7) donne lieu à l'équation de *Bulter-Volmer* pour la cathode:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\phi nF} \ln \frac{J}{j_0 \cdot X_0} \quad (2.8)$$

Le potentiel d'activation dépend donc à la fois de la densité de courant et de la concentration en oxygène. La cinétique de la réaction de séparation de la molécule de H₂ est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à la cinétique de la formation de la molécule d'eau. C'est pourquoi nous considérons dans la présente étude que le survoltage anodique est négligeable devant le survoltage cathodique.

3.2 Transport de masse en phase liquide

3.2.1 Transport dans la membrane

3.2.1.1 Transport des protons

Le transport des protons dans la membrane est nécessaire pour le flux de courant. Parce que les protons transportent la charge, le taux net de transport d'ions à travers l'électrolyte est directement proportionnel à l'écoulement du courant:

$$i = \dot{n}_j Z_j F \quad (2.9)$$

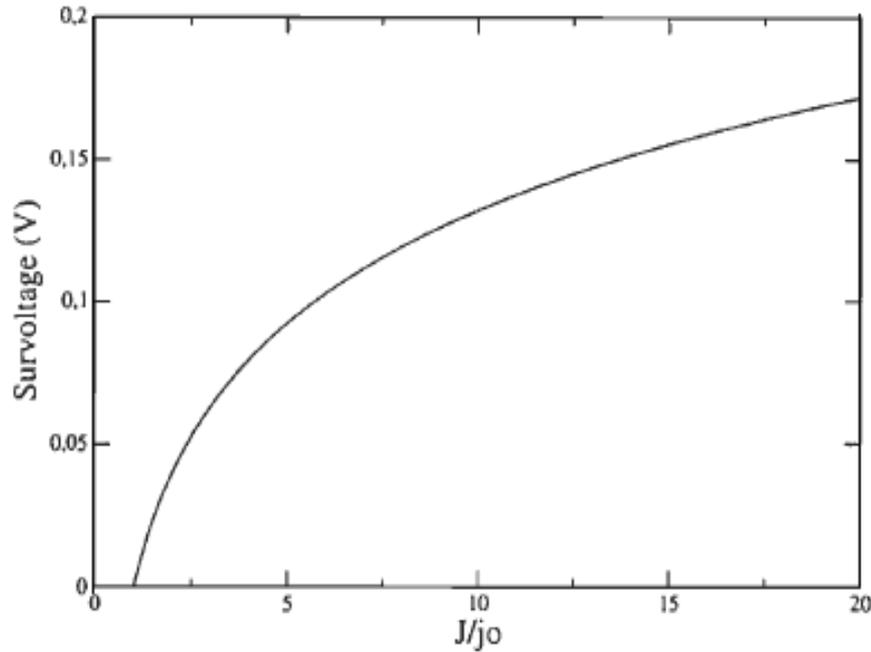


Figure 2.3 : Courbe de *Tafel* des réactions cathodiques d'une PEMFC en conditions normales d'utilisation [7].

\dot{n}_j : Taux de transfert molaire de l'ion à travers l'électrolyte, F : constante de Faraday, Z_j : numéro de charge de l'ion (pour H^+ , $Z = 1$ et pour O^{2-} , $Z = -2$).

Le transfert d'ions à travers l'électrolyte se fait par plusieurs mécanismes d'origine électrique, chimique et thermodynamique.

- **Diffusion:** le transfert de masse d'ions (et de toute autre espèce) se produit à la suite d'un gradient de concentration dans le matériau. La figure 2.4 (a) montre la diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène l'un dans l'autre selon l'équation suivante :

$$\dot{n}_{j,i}'' = -D_{j,i} \frac{\partial C_j}{\partial x_i} \quad (2.10)$$

$\dot{n}_{j,i}''$ ($\frac{mol}{s.cm^2}$) est le débit massique de l'ion j dans les directions x , y et z ; C_j représente la concentration molaire de l'espèce j . Le mouvement net de l'hydrogène est le résultat de collisions avec d'autres molécules d'hydrogène (autodiffusion) et de collisions avec des molécules d'oxygène. L'équation (2.10) représente donc un total de trois équations scalaires.

$$\dot{n}_{j,x}'' = -D_{j,x} \frac{\partial C_j}{\partial x}; \quad \dot{n}_{j,y}'' = -D_{j,y} \frac{\partial C_j}{\partial y}; \quad \dot{n}_{j,z}'' = -D_{j,z} \frac{\partial C_j}{\partial z}$$

Le signe négatif représente le fait que le transport de masse de j se produira dans ce mode dans le sens de la concentration décroissante de j , $D_{j,i}$ est la diffusivité de masse de j dans la direction i et $\partial C_j / \partial x_i$ est le gradient de concentration de j dans la direction X .

- **Convection** : Le transfert de masse d'ions (et de toute autre espèce) se produit à la suite du mouvement net de l'électrolyte (par exemple ; solutions liquides agitées). La figure 2.4(b) illustre le mélange par convection de l'hydrogène en oxygène par un champ de vitesse selon l'équation :

$$\dot{n}_{j,i}'' = C_j v_i \quad (2.11)$$

v_i : est le vecteur vitesse de la solution. L'équation (2.11) représente un total de trois équations scalaires, une dans chaque direction.

- **Migration** : Le transport de masse des espèces chargées est entraîné par une différence de potentiel électrique. D'une manière similaire au transfert de masse par diffusion piloté par un gradient de concentration et un transport de chaleur entraîné par un gradient de température, les espèces chargées seront entraînées par un gradient de potentiel électrique:

$$\dot{n}_{j,i}'' = -\frac{z_j F}{R_u T} D_{j,i} C_j \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \quad (2.12)$$

$\frac{\partial \phi}{\partial x_i}$: Gradient du champ électrique dans toutes les directions. En termes simples, un ion négatif migre vers l'électrode chargée positivement sous un gradient de champ potentiel. Le signe négatif représente le fait que le transport de masse de l'ion positif j se produira dans le sens d'un potentiel électrique décroissant.

En rassemblant tous les modes pertinents, nous avons l'équation de *Nernst-Planck* qui régit le transport ionique:

$$\dot{n}_{j,i}'' = -D_{j,i} \frac{\partial C_j}{\partial X_i} + C_j v_i - \frac{z_j F}{R_u T} D_{j,i} C_j \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \quad (2.13)$$

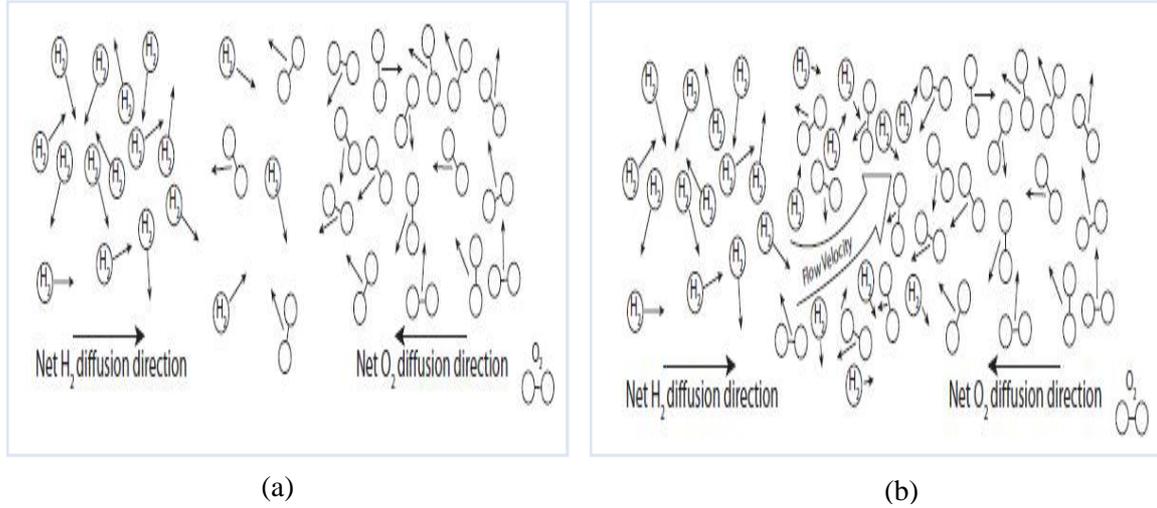


Figure 2.4 : Transfert de masse par diffusion (a), et par convection (b) [10].

Dans un électrolyte sans convection ou gradient de concentration, l'équation (2.13) se réduit à la loi d'Ohm. L'équation (2.13) est sous forme compacte et s'étend à :

$$\begin{aligned}\ddot{n}_{j,i} &= -D_{j,i} \frac{\partial c_j}{\partial x} + C_j v_x - \frac{z_j F}{R_u T} D_{j,i} C_j \frac{\partial \phi}{\partial x} \\ \ddot{n}_{j,i} &= -D_{j,i} \frac{\partial c_j}{\partial y} + C_j v_y - \frac{z_j F}{R_u T} D_{j,i} C_j \frac{\partial \phi}{\partial y} \\ \ddot{n}_{j,i} &= -D_{j,i} \frac{\partial c_j}{\partial z} + C_j v_z - \frac{z_j F}{R_u T} D_{j,i} C_j \frac{\partial \phi}{\partial z}\end{aligned}$$

Où le vecteur de vitesse du fluide est

$$\mathbf{V} = v_x \mathbf{i} + v_y \mathbf{j} + v_z \mathbf{k} \quad (2.14)$$

A partir des équations (2.9) et (2.13), nous pouvons montrer en général que :

$$i = \left(-D_{j,i} \frac{\partial c_j}{\partial x_i} + C_j v_z - \frac{z_j F}{R_u T} D_{j,i} C_j \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) z_j F \quad (2.15)$$

La mobilité u_j de l'ion j dans l'électrolyte est un paramètre important lié à la diffusion du coefficient D_j à travers la relation de *Nernst-Einstein* [41]:

$$u_j = \left| \frac{z_j F^2 D_j}{R_u T} \right| \quad (2.16)$$

La mobilité ionique est fonction de la charge ionique et de la température de fonctionnement, de la pression, de la concentration ionique et de la taille des ions.

La capacité de la membrane à transporter les protons est caractérisée par sa conductivité protonique. *Springer et al.* [37] ont observé expérimentalement que celle-ci variait linéairement selon le contenu en eau de la membrane, $\lambda_{SO_3^-/H_2O}$. L'expression accommodant les données expérimentales est:

$$\sigma_{mem}(q^k, z) = 100. (0.00514. \lambda(q^k, z) - 0.00326 \times \exp\left(1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right)) \quad (2.17)$$

σ_{mem} : Conductivité protonique(S/m). L'exposant k peut prendre la valeur de a ou c selon qu'il désigne l'anode ou la cathode.

3.2.1.2 Transport de l'eau

Le transport de l'eau est principalement imposé par les mécanismes de transport dans la membrane. En effet, les effets résistifs au transport des espèces en pile sont bien plus importants dans l'électrolyte (diffusion d'une phase liquide) que dans les électrodes (diffusion d'une phase gazeuse). Dans ce sens, la caractérisation des phénomènes de transport dans l'électrolyte mérite alors une très grande attention, d'autant que ses performances électriques, et donc celles de la cellule, en sont fortement dépendantes.

a. Caractérisation de l'hydratation de la membrane

La membrane se comporte comme une solution acide. Il y a des sites sulfuriques fixes chargés négativement (SO_3^-) qui influent sur les molécules d'eau et les dissocient afin de créer des protons H^+ . L'électroneutralité nécessite qu'il y ait à tout instant autant de sites (SO_3^-) que de protons. On peut exprimer cela par le nombre de molécules n ou par les fractions molaires y

$$n_{SO_3^-} = n_{H_2O} \quad \text{ou} \quad y_{SO_3^-} = y_{H_2}$$

a1 .Teneur en eau

Les descriptions suivantes font intervenir la teneur en eau de la membrane λ . Cette variable représente le nombre de molécules d'eau par site actif (SO_3^-) :

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}} \quad (2.18)$$

Dans les cas réels λ est entre 4 et 14. La variable λ est couramment utilisée dans la littérature car elle permet de traduire l'état d'hydratation de la membrane par rapport à un paramètre maîtrisé, la quantité de sites actifs. De plus, l'électroneutralité impose un nombre égal de charges positives

(protons) et négatives (sites actifs). Le rapport du nombre de molécules d'eau par sites actifs traduit alors le nombre de molécules d'eau au voisinage de chaque proton.

a2. Adsorption et désorption de l'eau

Le phénomène d'adsorption (ou simplement sorption) décrit le passage de l'eau dans la membrane, la désorption est le phénomène inverse [42]. La structure poreuse de la membrane permet d'adsorber de l'eau présente dans le milieu extérieur sous forme de gaz ou de liquide. L'humidité nécessaire pour le bon fonctionnement de la membrane est le résultat de ce passage d'eau présent en raison de la production par la réaction chimique ou apportée par les gaz humides. Comme le mécanisme de condensation d'un fluide, le mécanisme de sorption est responsable d'un dégagement de chaleur.

La description du comportement de la membrane nécessite la connaissance de sa teneur en eau. Pour connaître celle-ci, il est nécessaire d'étudier les interfaces entre la membrane et son environnement afin de savoir combien d'eau entre et sort de la membrane et quelle teneur en eau en résulte. La teneur en eau de la membrane est fonction de l'humidité des gaz voisins. Cette dernière est exprimée par l'activité a_w de l'eau qui est calculée à partir de la fraction molaire en eau y_{H_2O} , de la pression d'entrée du gaz P_{in} et de sa pression de saturation en vapeur d'eau P^{sat} pour une température d'entrée T_{in} [43]. L'activité a_w est calculée à partir du titre molaire en eau et de la pression de saturation, comme suit :

$$a_w = y_{H_2O} \frac{P_{in}}{P^{sat}(T)} \quad (2.19)$$

La valeur de P^{sat} est fonction de la température selon la corrélation suivante :

$$\frac{P^{sat}}{P} = \exp\left(13.669 - \frac{5096.23}{T_{moy}}\right); T_{moy} \text{ en } K. \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} \text{Et } \log_{10} \frac{P^{sat}}{P_0} = & 1.4454 \times 10^{-3} (T - 273.15)^3 - 9.1837 \times 10^{-5} (T - 273.15)^2 \dots \\ & \dots + 0.02953 (T - 273.15) - 2.1794 \end{aligned} \quad (2.21)$$

P_0 : Pression standard (1atm).

- **Courbes de sorption**

Face à la complexité d'une description détaillée des mécanismes de sorption (dépendant fortement du fluide et du solide considérés), il reste la détermination expérimentale des variations de la teneur en eau de la membrane λ en fonction de l'activité de la vapeur d'eau à son contact. Dans ce sens, des travaux de recherche ont permis d'élaborer l'évolution (Figure 2.5) de la teneur en eau en fonction de l'activité [43]. Dans le cas d'une membrane de type Nafion, les relations suivantes sont classiquement retenues :

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= 0.043 + 17.81a_w - 39.85a_w^2 + 36.0a_w^3 \quad T=30^\circ\text{C}, \\ \lambda &= 0.3 + 10.8a_w - 16a_w^2 + 14.1a_w^3 \quad T=80^\circ\text{C}. \end{aligned} \right\} \quad (2.22)$$

Les courbes de sorption traduisent l'équilibre entre l'activité a_w de la vapeur d'eau aux bornes de la membrane (0 s'il n'y a pas de vapeur d'eau dans le gaz et 1 si le gaz est saturé en vapeur d'eau) et la teneur en eau λ dans la membrane.

La figure 2.5 prévaut le cas d'une membrane plongée dans un gaz humide (sans eau liquide). Dans le cas d'une membrane plongée dans de l'eau liquide, cas d'une membrane pleinement hydratée, on obtient une teneur maximale en eau de 22 à 30°C [45] et de 20.4 à 80°C [43]. On constate une discontinuité des teneurs en eau entre le cas d'une membrane plongée dans un gaz saturé (activité de 1) et dans le cas d'une membrane baignant dans de l'eau liquide (activité de 1 également). Ce paradoxe apparent concernant la discontinuité de la teneur en eau par rapport à l'activité (appelé paradoxe de *Schroder*) est peut être dû à l'absence de mesures intermédiaires correspondantes à un mélange diphasique (eau vapeur + eau liquide). Il est à noter que les post traitements subit par une membrane lors de sa fabrication influencent la valeur de la teneur maximale en eau. Ainsi, les membranes standards, habituellement traitées, ont un niveau maximal de 16.8 à 30°C [45]. Dans les conditions de fonctionnement normales, la teneur en eau doit être comprise entre 2 et 14 afin d'éviter un assèchement ($\lambda < 2$) ou une sur-humidification de la membrane ($\lambda > 14$). Ce qui correspond à une activité d'eau comprise entre 60 % et 100 % [46]. La solution d'eau et de protons dans la membrane présente une faible vitesse d'écoulement. Pour décrire le transport de l'eau dans la membrane, on peut alors utiliser les équations de Stokes où les forces de pesanteur sont négligées par rapport aux forces électriques.

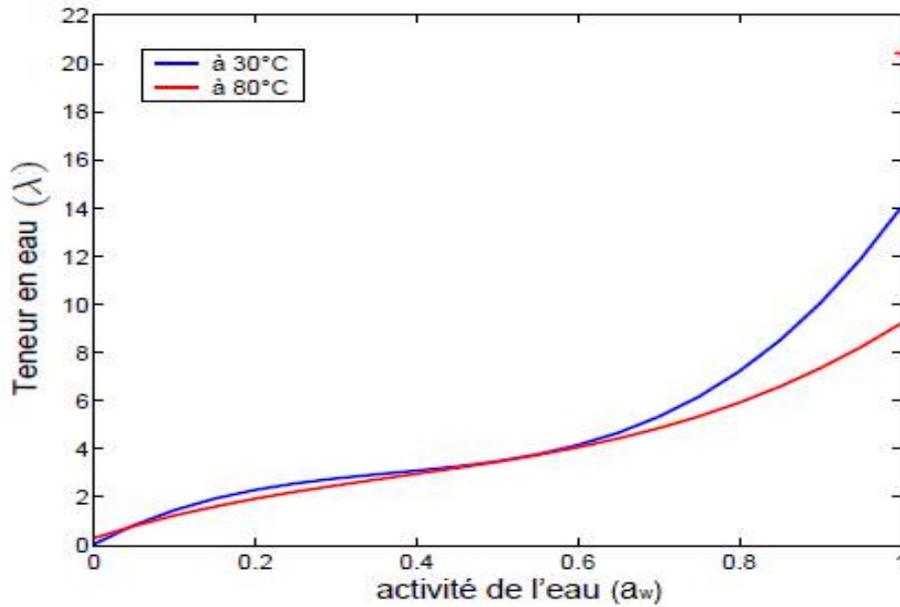


Figure 2.5 : Isothermes de sorption de la membrane de Nafion 117 à 30°C [37] et à 80°C [44].

La vitesse moyenne de la phase fluide $\langle u \rangle$ est donnée en fonction des gradients de pression et de potentiel, dans un cas macroscopique multidimensionnel par :

$$\langle u \rangle = -\frac{\mathcal{K}_P}{\mu} \nabla P_b - \frac{\mathcal{K}_E}{\mu} \nabla \Phi \quad (2.23)$$

$\langle u \rangle$: Vitesse moyenne de l'écoulement, \mathcal{K}_P et \mathcal{K}_E sont respectivement les perméabilités hydraulique et électrocinétique, μ : viscosité de la solution, Φ : potentiel électrique macroscopique, P_b : Pression de la solution (eau et protons) à l'équilibre thermodynamique (sans gradient de pression et de potentiel électrique).

Dans cette équation, nommée équation de *Schlögl*, en plus du terme de *Darcy* pour le gradient de pression, on trouve un terme traduisant les effets d'un gradient de potentiel électrique sur la solution chargée (eau + protons) ; il s'agit de l'électro-osmose.

3.2.2 Transport de l'eau liquide dans les couches de diffusion (Flux diphasique)

Vue la faible température de la pile PEMFC (<100°C) et la quantité d'eau produite par la réaction électrochimique et des gaz humides, la condensation ne peut être évitée dans les conditions réelles. En effet, l'apparition de l'eau liquide par condensation est directement liée à l'évolution de la pression de vapeur saturante le long du canal qui dépend elle-même uniquement

de la variation de la température. Il est donc important d'avoir une bonne précision sur la température dans tous les éléments de l'expérience (Figure 2.6).

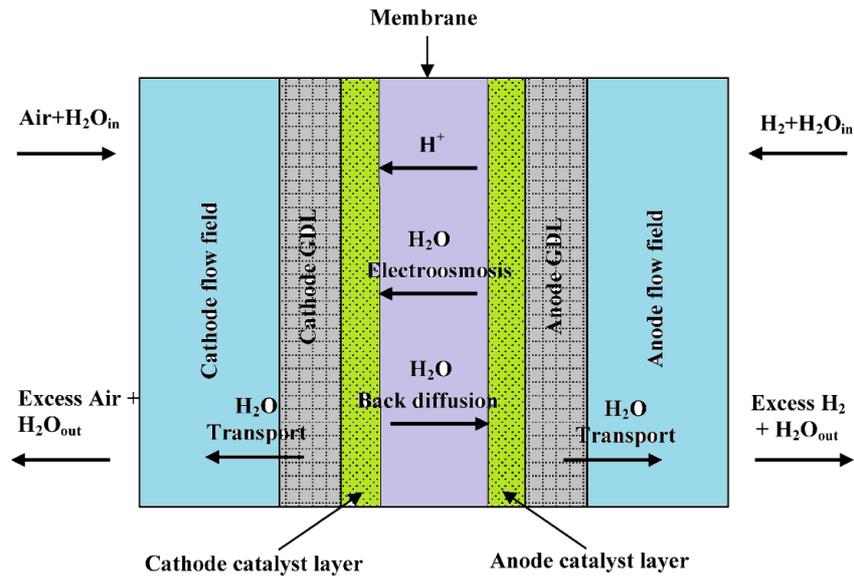


Figure 2.6: Représentation schématique des modes de transport de l'eau dans une PEMFC [47].

Les diffuseurs poreux (Figure 2.7) ont pour rôle d'assurer une répartition la plus homogène possible des réactifs sur la surface de l'électrode. Les pores de ce matériau sont partiellement remplis d'eau et opposent de fait une résistance à la diffusion des gaz. Rappelons que les diffuseurs sont traités à l'aide de Téflon de manière à les rendre hydrophobes, afin que l'eau liquide soit évacuée rapidement en cas de condensation dans les pores du milieu.

En effet, même si cette couche de l'électrode est hydrophobe, la présence d'eau à l'état liquide est très probable en pratique, particulièrement côté cathode où l'eau est produite. Notons que la présence de cette eau peut être vue comme un noyage de la couche de diffusion de l'électrode ; elle réduit l'espace disponible pour une diffusion rapide des gaz, et augmente ainsi la résistance au transport des gaz. Ces phénomènes de diffusion ont pour conséquence de diminuer et limiter la concentration des gaz au niveau des sites réactifs de l'électrode.

L'importance du transport diphasique dans les piles à combustible PEM a été soulignée à plusieurs reprises dans la littérature. Durant le fonctionnement des piles à combustible, en particulier à des densités de courant élevées, de l'eau liquide risque d'apparaître dans la cathode, ce qui entraînerait des phénomènes de transport en deux phases.

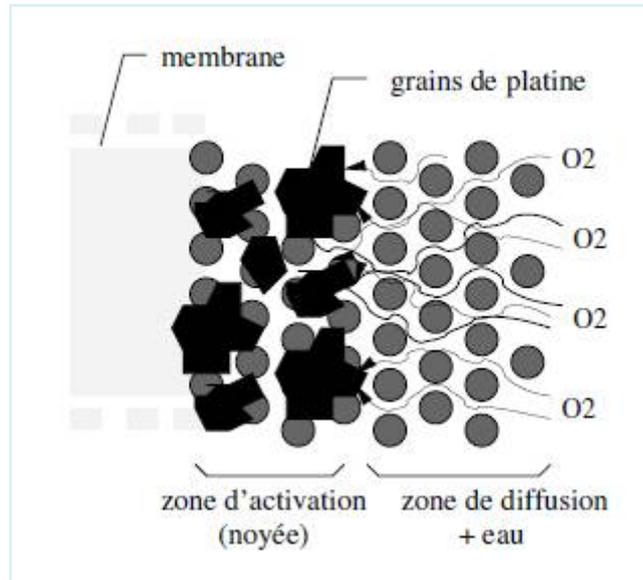


Figure 2.7 : Schéma de la diffusion de l'oxygène à la cathode [21].

Les processus de transport deviennent alors beaucoup plus compliqués en raison du flux couplé d'eau liquide et de réactifs gazeux dans les milieux poreux. Le transport d'eau liquide par capillarité, l'interaction dynamique entre les zones monophasique et diphasique via évaporation et condensation, ainsi que les effets de la répartition des phases sur le transport du gaz restent à explorer [48].

4. Transport thermique

4.1 Gestion thermique

4.1.1 Génération de chaleur

50 à 70% de l'énergie obtenue par la combustion de l'hydrogène étant dégradée sous forme de chaleur, l'influence de la température et des flux de chaleur sur les différents matériaux qui composent la pile, ainsi que sur l'état de saturation et le transport de l'eau, est un élément fondamental pour optimiser les piles à combustible. Les différentes sources de chaleur influent sur chaque élément de la pile. Au niveau de la membrane, l'élévation de la température aux électrodes, due principalement à la chaleur de réaction et aux irréversibilités, amène à une compétition entre la production d'eau hydratant la membrane et l'augmentation de la température tendant à l'assécher. De plus une température plus élevée peut amener à une évaporation de l'eau dans les électrodes, mais aussi à un transport d'eau plus important par l'intermédiaire de l'augmentation du gradient de pression de vapeur saturante.

Les gradients de température existant au sein de la pile, peuvent aussi conduire à des changements de phase de l'eau dans les couches poreuses et les plaques d'alimentation. L'eau se condense au niveau des points froids de la pile, entravant le transport des réactifs. Une température trop élevée peut aussi induire une dégradation des différents matériaux utilisés dans la pile. A l'inverse une température trop basse, inférieure à 0°C peut endommager les couches contenant de l'eau liquide se transformant en glace [49].

4.1.2 Sources de chaleur dans la pile

Une pile à combustible est un générateur d'électricité, et de chaleur également. En effet le rendement de la pile n'est pas égal à 1. La quantité de chaleur dégagée dépend fortement des conditions de fonctionnement. Au point de fonctionnement nominal, une part équivalente à la puissance électrique produite est dissipée sous forme de chaleur dans la pile. Cette chaleur peut être due à plusieurs sources, chaque expression étant détaillée dans l'article [42] :

- La chaleur produite par les irréversibilités électrochimiques due à une chute de tension aux électrodes à cause des surtensions d'activation [50],
- La chaleur par effet Joule (chaleur ohmique) dû à la résistance au transfert protonique dans la membrane,
- La chaleur réversible produite par changement d'entropie dans le catalyseur cathodique (La chaleur de réaction électrochimique).
- La chaleur associée aux phénomènes de sorptions aux interfaces membrane-électrodes,
- la chaleur due à une possible condensation de l'eau dans les différents éléments de la pile (électrodes, couches poreuses, plaques d'alimentation).

Ces différentes sources de chaleur peuvent amener à des dégradations thermiques [51] et jouer sur l'état de l'eau et son transport au sein de la pile. Il convient donc d'étudier leurs effets au sein des différents constituants de la PEMFC.

4.1.3 Modes de transfert thermique

Dans les trois couches juxtaposées constituant le cœur de la pile (diffuseur anodique, membrane, diffuseur cathodique), les phénomènes de transfert thermique mis en jeu sont la convection (due aux flux des réactifs gazeux dans les diffuseurs et au flux d'eau dans la membrane) et la diffusion. Les électrodes, solidaires de la membrane, sont assimilées à des interfaces compte tenu de leur faible épaisseur. Dans les couches poreuses, la phase solide est en

équilibre thermique avec la ou les phases fluides qui s'écoulent. Dans la membrane, l'effet Joule constitue une source de chaleur volumique. Les quantités de chaleur produites ou absorbées par les deux demi-réactions respectivement à la cathode et à l'anode, auxquelles s'ajoutent les dégagements de chaleurs dus aux surtensions, constituent des sources de chaleur surfaciques aux électrodes, c'est à dire aux interfaces membrane/diffuseurs. De plus, au niveau de ces interfaces, les phénomènes de changement de phase de l'eau (vapeur dans les diffuseurs et liquide dans la membrane) sont à l'origine de nouveaux puits ou sources de chaleur. Aux extrémités de l'assemblage, les échanges de chaleur se font dans les plaques bipolaires. Ils correspondent aux échanges avec les gaz d'alimentation (aux températures T_{H_2} , et T_{air}) et avec le fluide de refroidissement (à T_{eau}) via la conduction dans le graphite des plaques.

4.2 Transport de chaleur

Le flux de production de chaleur dans une pile à combustible est lié au courant et à la tension de sortie de la cellule par rapport à la tension thermique

$$Q_{heat} (w/cm^2) = i. (E_{th} - E_{cell}) \quad (2.24)$$

i : densité de courant de fonctionnement, E_{th} : tension thermique, E_{cell} : tension de fonctionnement de la pile à combustible. La tension de la cellule est bien entendu une fonction de l'activation, résistance (ohmique) et de polarisation de concentration. Cette génération de chaleur comprend la chaleur réversible (Q_{rev}) générée par le changement d'entropie, qui est la différence entre les tensions thermique et *Nernst* [10]:

$$Q_{heat,rev} = i. (E_{th} - E^\circ) = i. \left(-\frac{\Delta H}{nF} - \frac{\Delta G}{nF} \right) = -i \frac{T\Delta S}{nF} \quad (2.25)$$

Cette chaleur générée par l'entropie est connue sous le nom d'échauffement de Peltier. La chaleur irréversible générée par les polarisations d'activation, ohmique et de concentration est :

$$Q_{heat,irr} = i. (E^\circ - E_{cell}) = i. (\eta_{act,a} + |\eta_{act,c}| + \eta_{conc,a} + |\eta_{conc,c}| + \eta_{ohm} + \eta_{Nernst}) \quad (2.26)$$

– Génération irréversible de la chaleur par la surtension ohmique :

$$Q_{heat,\eta_{ohm}} = I^2. R_c \quad (2.27)$$

– Génération irréversible de la chaleur par la surtension d'activation :

$$Q_{heat,\eta_{act}} = I. \eta_{act} \quad (2.28)$$

La chaleur totale générée par les surtensions de réaction est la somme des composantes réversibles et irréversibles est:

$$Q_{heat,total} = -i \frac{T\Delta S}{nF} + i. (\eta_{act,a} + |\eta_{act,c}| + \eta_{conc,a} + |\eta_{conc,c}| + \eta_{ohm} + \eta_{Nernst}) \quad (2.29)$$

Lorsque la densité de courant augmente (tension de cellule réduite), le flux de dissipation d'énergie thermique augmente. Le premier terme sur le côté droit de l'équation (2.29) représente l'échauffement de Peltier. Le second terme sur le côté droit représente la somme des contributions d'activation (cinétique), de concentration, ohmique et de croisement à la génération de chaleur. Les modes de transfert de chaleur dans les PEMFCs sont la conduction et la convection (Figure 2.8)

❖ **Conduction** : L'équation de transfert de chaleur par conduction est connue comme la loi de *Fourier* de la conduction de la chaleur, qui est analogue à la loi de Fick de la diffusion de masse, écrite en trois dimensions comme suit:

$$Q_{heat,i} \left(\frac{w}{m^2} \right) = -K_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (2.30)$$

L'indice i représente la dimension de x , y ou z , k_i est la conductivité thermique dans la direction de i , et la chaleur $Q_{heat,i}$ est le flux de transfert thermique par conduction dans la direction i . Dans les trois dimensions, l'équation 2.30 s'écrit :

$$Q_{heat,i} = -K_x \frac{\partial T}{\partial x} ; \quad Q_{heat,i} = -K_y \frac{\partial T}{\partial y} ; \quad Q_{heat,i} = -K_z \frac{\partial T}{\partial z}$$

❖ **Convection** : Il existe de nombreux cas où le transport de masse et de chaleur par convection est important, en particulier dans les canaux d'écoulement de la pile à combustible. Le transport par convection peut être modélisé avec un coefficient de transport de masse convectif:

$$\dot{n} = h_m (C_s - C_m) \quad (2.31)$$

\dot{n} : Flux molaire de l'espèce, h_m : coefficient de transfert de masse convectif et C_s et C_m sont les concentrations de surface et moyenne, respectivement. Le coefficient de transfert de masse est analogue au coefficient de convection connu pour divers régimes d'écoulement.

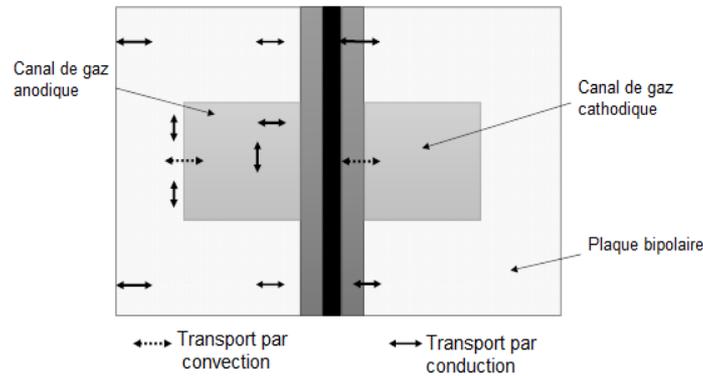


Figure 2.8 : Modes de transfert de chaleur dans les PEMFCs.

5. Revue bibliographique

Il est difficile de faire une liste exhaustive des modèles développés en pile à combustible. En effet la complexité du problème, par les nombreux phénomènes physicochimiques qui s'y produisent, font qu'il est possible d'utiliser un nombre important de paramètres pour expliquer les différents transports et mécanismes se déroulant au sein de la pile.

Les modèles de PEMFC se sont considérablement raffinés depuis le début des années 1990. Les premiers modèles se sont surtout attardés aux processus ayant lieu à la cathode. *Bernardi et Verbrugge* [52] ont modélisé une pile partielle composée d'une cathode poreuse, d'une couche catalytique et d'une membrane d'échange d'ions en une dimension. Le transport des espèces gazeuses est basé sur l'équation de Stefan Maxwell décrivant leur diffusion dans un mélange. L'équation de *Bulter-Volmer* est utilisée pour décrire le survoltage causé par les réactions cathodiques.

Fuller et Newman [33] ont par la suite développé un modèle bidimensionnel incluant le bilan des espèces et de la chaleur pour les entrées et les sorties des gaz. Les gradients en concentration et en température sont alors perpendiculaires à la membrane et dans la direction du canal de distribution. Leur modèle a signalé l'importance de la dissipation de la chaleur pour l'atteinte de bonnes performances. Les gradients en concentration et en température sont alors perpendiculaires à la membrane et dans la direction du canal de distribution.

Um et Wang [53] ont prolongé le travail à la troisième dimension et ont étudié les effets de la géométrie du canal d'écoulement.

5.1 Géométries des canaux

L'analyse comparative de différentes configurations géométriques du champ d'écoulement est répétée dans plusieurs études, à la fois en régime permanent [54-59] et en régime transitoire [60, 61]. Parmi les nombreux articles publiés il est possible de citer tout d'abord, *Berning* et al. [62] qui ont étudié des canaux rectilignes en parallèle. Ils ont montré que la concentration en oxygène sur la couche catalytique y est peu uniforme et peu importante. De plus, des problèmes d'engorgement en eau des canaux dans cette configuration sont fréquents. *Barreras* et al. [63] ont aussi montré qu'une telle géométrie facilite, à part les bouchages en eau de certains canaux, un approvisionnement non homogène de l'AME en gaz. D'après *Manso* et al. [64], plus le nombre de canaux en parallèle est élevé, plus la perte de charge est faible mais moins bonnes sont la répartition des flux gazeux et l'évacuation de l'eau liquide.

Dans le cas de canaux en serpentin les résultats des travaux d'optimisation ont été révélés par *Watkins* et al. [26] Ils ont prétendu que les gammes les plus préférées sont de 1.14 à 1.4 mm pour la largeur du canal, de 0.89 à 1.4 mm pour l'épaisseur des nervures et de 1.02 à 2.04 mm pour la profondeur du canal.

Su et al. [65] ont montré, en visualisant les canaux et en étudiant l'impact sur les courbes de polarisation, que lorsqu'ils sont interdigités, l'évacuation de l'eau est meilleure. L'inconvénient majeur de cette géométrie est qu'elle implique des pertes de charge nettement supérieures aux autres géométries décrites et donc induit une consommation supérieure au niveau du compresseur pour l'alimentation en dioxygène ou en air [66]. Ceci s'explique par le fait que les canaux ne sont pas continus et que les réactifs sont donc forcés de passer par la GDL.

L'influence de la section des canaux (carré, rectangulaire, triangulaire, etc.) a aussi été étudiée par différents chercheurs.

En 2003, *Atul* et *Ramana* [67] ont analysé l'effet des dimensions des canaux sur la consommation d'hydrogène à l'anode. Pour des consommations d'hydrogène élevées (80%), les valeurs de dimension optimales pour la largeur du canal, la largeur de la nervure et la profondeur du canal étaient proches de 1.5, 0.5 et 1.5 mm, respectivement. De plus, l'effet de différentes formes de canaux a été étudié. Ils ont montré que la section transversale de forme triangulaire et hémisphérique entraînait la consommation d'hydrogène la plus élevée d'environ 9% à l'anode, améliorant ainsi l'efficacité des piles à combustible.

En 2006, *Ahmed* et al. [68] ont étudié trois formes différentes de canaux: rectangulaire, trapézoïdale et parallélogramme, sur un canal d'écoulement rectiligne à fortes densités de

courant. Pour assurer un même débit dans chaque cas, les dimensions sont choisies de telle sorte que la section de passage soit la même. Afin d'accentuer les différences entre chaque géométrie, l'expérience a été réalisée à intensité très élevée (2.4 A.cm^{-2}). Leurs résultats des simulations numériques avec ces géométries ont révélé que le canal de la section rectangulaire est celui qui fournit les meilleures performances, alors que la section trapézoïdale affichait les distributions de densité de courant les plus uniformes.

Après en 2012, Wang et al. [69] ont étudié numériquement l'effet des formes des canaux cathodiques sur les caractéristiques de transports locaux et les performances de la cellule. Les cellules avec des canaux triangulaires, trapézoïdaux et demi-circulaires ont été examinées et comparées avec un canal rectangulaire. Ils ont suggéré que les phénomènes de transport locaux dans la cellule indiquent que les conceptions de canaux triangulaires, trapézoïdales et semi-circulaires augmentent remarquablement la vitesse d'écoulement du réactif, améliorant l'élimination de l'eau liquide et l'utilisation de l'oxygène.

Par la suite en 2015, Khazaei [70] a étudié expérimentalement et numériquement la performance de PEMFC en géométrie serpentin en changeant la géométrie des canaux. Ses résultats ont montré que lorsque la géométrie du canal est rectangulaire, les performances de la cellule sont meilleures que celles des canaux triangulaires et elliptiques.

Ensuite en 2017, Ahmadi et al. [71] ont étudié l'effet de l'augmentation de la largeur du canal de gaz dans la région supérieure, sur la performance de la pile à combustible PEM pour le canal à écoulement rectiligne. La section transversale de la performance a été obtenue pour le canal trapézoïdal inverse avec la largeur de 1.2 mm dans la section supérieure du canal.

À la même année (2017), Zeng et al. [72] ont développé un modèle non-isotherme tridimensionnel avec un seul canal rectiligne et utilisé l'algorithme génétique pour étudier l'optimisation de la configuration des canaux. Ils ont montré que, pour un potentiel de fonctionnement de 0.4 V, la conception optimale obtenue est un canal trapézoïdal par rapport à un canal carré.

5.2 Transport monophasique et diphasique

L'eau produite par la réaction électrochimique d'oxydoréduction dans les piles PEMFC peut être sous forme vapeur ou liquide. La formation d'eau liquide dépend de la pression saturante en vapeur d'eau et de la température. La présence d'un excès d'eau liquide peut être un problème dans les piles à PEMFC, car elle peut créer un phénomène appelé inondation. Les inondations ont un effet négatif sur le transfert de masse. Par conséquent, afin de protéger

l'intégrité de la pile à combustible, l'eau produite et la chaleur perdue générée pendant le fonctionnement doivent être éliminées en permanence. L'eau liquide peut être transportée hors de la cathode catalytique par la couche de diffusion, puis par les canaux de gaz de la cathode.

Les modèles de PEMFC orientés vers le domaine d'écoulement sont classés en deux catégories principales : modèles monophasiques et modèles diphasiques ou multiphasiques.

5.2.1 Les modèles de littérature monophasique.

Dans la littérature, la majorité des auteurs travail avec l'hypothèse qui considère que l'eau dans la pile est sous forme vapeur uniquement, ceux sont les modèles monophasiques. Plusieurs de ces modèles ont été développés pour des objectifs différents ou bien pour des études complémentaires, on peut citer quelques-uns de ces travaux.

Les premiers travaux ont été publiés par *Springer et al.* [38] en 1996. Ils ont développé un modèle monodimensionnel prenant en compte le transport des réactifs dans la GDL et l'électrode, le transport des charges et enfin la réaction électrochimique. Leurs propres mesures expérimentales ont permis de définir les paramètres de transport de la membrane Nafion117.

Une simulation tridimensionnelle (3D) a été effectuée par *Dutta et al.* [73] basée sur les travaux de *Fuller-Newman* et de *Nguye-White*. Le travail consiste principalement à insérer les équations traitant du comportement de la membrane et des réactions électrochimiques dans un logiciel CFD-Fluent pour calculer la configuration du flux gazeux dans les canaux de distribution et dans les couches de diffusion.

Phong et al. [74] ont présenté un modèle CFD tridimensionnel d'une PEMFC avec des canaux de gaz en serpent. Ce modèle complet a pu expliquer les phénomènes principaux de transport dans une PEMFC : transferts convectif et diffusif de la chaleur et de la masse, cinétique d'électrode et champs de potentiels. Le couplage de la distribution de surtension d'activation, donnée par la courbe de polarisation locale et de la concentration des réactifs, a rendu ce modèle capable de prévoir la distribution exacte de la densité de courant locale. Les résultats de simulation ont donné des distributions de courant qui sont sensiblement différentes de celles obtenues dans des études considérant une surtension surfacique extérieure constante.

Mahmah et al. [75] ont développé un modèle numérique unidimensionnel, les effets de convection, de conduction et de Joule Thomson de l'échauffement d'une membrane de type Nafion 117 lors du passage d'un courant électrique, ont été considérés. Pour le transfert de masse, la diffusion a été considérée avec l'effet de la force électro-osmotique. Pour le transport des espèces, les auteurs ont utilisé une équation de type *Darcy* pour une membrane poreuse

isotrope. L'influence de différents paramètres sur le profil interne de la température et de la concentration de l'eau dans la membrane ont été étudiés. Ils ont montré que la pression augmente d'autant plus que la concentration d'eau croît dans la membrane, plus le courant augmente et plus la concentration diminue, et que l'influence de la température est minime. Pour un bon fonctionnement de la membrane il est donc nécessaire d'augmenter la pression si le courant est fort. Une pression cathodique plus importante que la pression anodique est préférable. La membrane fonctionne mieux à haute température si le courant est élevé.

Sun et al. [76] ont utilisé un modèle de calcul tridimensionnel, stationnaire, incompressible et monophasique pour simuler et étudier la distribution de la pression et l'écoulement croisé à travers la couche de diffusion dans la PEMFC avec des canaux en serpents sous forme trapézoïdale. L'écoulement dans la couche de diffusion a été décrit par le modèle de *Darcy*. Les équations régissant ont été écrites sans dimensions et résolues par la CFD, *FIDAP*. Les résultats obtenus indiquent que le rapport de taille, de la section trapézoïdale, a un effet significatif sur l'écoulement croisé. A mesure qu'il augmente, le croisement de l'écoulement à travers la GDL augmente. Il a été montré que ce rapport a également un effet significatif sur la variation de la pression dans le champ d'écoulement pour les deux cas avec et sans croisement, et que le croisement d'écoulement a une influence significative sur la variation de la pression à travers le canal, et tend à diminuer sa chute. Enfin, une augmentation du nombre de Reynolds peut mener à une légère augmentation du croisement de l'écoulement.

Rajesh Boddu et al. [77] ont élaboré un modèle numérique tridimensionnel qui décrit les phénomènes de transport, de chaleur et de masse et les écoulements des réactifs dans les canaux. L'influence des écoulements des réactifs sur la diffusion du gaz d'une pile à combustible de type PEM a été étudié. Les auteurs ont supposé un écoulement stationnaire, incompressible et turbulent. Les équations de Navier-Stokes avec viscosité constante ont été résolues par la CFD pour analyser l'écoulement du gaz dans les canaux. Des plaques bipolaires d'épaisseurs réduites, de faible masse et volume et des faces de contact de faible résistance et de haut degré d'uniformité thermique et électrique ont été considérées. Les résultats de cette modélisation de l'écoulement dans des plaques bipolaires avec différentes géométries des canaux, montrent que l'augmentation du nombre de canaux parallèles permet d'augmenter la surface efficace de contact avec une diminution de la pression.

Hashemi et al. [78] ont présenté un modèle tridimensionnel non isotherme. Le modèle a été établi pour étudier la performance des piles à combustible à membrane échangeuse de protons

avec des champs d'écoulement droits et serpentins, en considérant les principaux phénomènes de transport dans une pile à combustible à savoir le transport de masse, de chaleur et d'énergie, la cinétique des électrodes et les champs potentiels. Deux modèles d'écoulement, le co-courant et le contre-courant, ont été pris en compte pour tous les flux dans la cellule. Les distributions des fractions massiques d'oxygène et d'hydrogène, la densité de courant et la répartition de la température ont été déterminées. La surtension d'activation a été supposée constante à l'intérieur de l'anode et de la cathode. Les résultats de la modélisation ont montré que le champ d'écoulement de la serpentine donne une meilleure distribution de la densité de courant et de la température. Les résultats de la simulation ont été comparés aux données expérimentales rapportées dans la littérature.

Berning et al. [79] ont développé un modèle numérique non-isotherme en 3D. Ce modèle a pris en compte une cellule complète avec la MEA et les canaux d'écoulement et de distribution des gaz. Le modèle traduit tous les phénomènes principaux de transport excepté le changement de phase. Les résultats montrent que des gradients de température significatifs existent dans la cellule, avec des différences de température de plusieurs Kelvins dans la MEA.

Lim et al. [80] ont analysé les conceptions conventionnelles et modifiées de champs parallèles d'écoulement par l'utilisation de la dynamique des fluides numériques. Les caractéristiques de l'écoulement ont été présentées, y compris les variations de pression et de vitesse dans les canaux et la comparaison des caractéristiques de la chute de pression de différents champs d'écoulement. Leurs résultats prouvent que les étapes multiples de la distribution d'écoulement peuvent réaliser une distribution uniforme de la chute de pression avec une répartition idéale de réactifs à travers les canaux.

Ghanbarian et Kermani. [81] ont étudié numériquement un écoulement 3D de mélange de vapeur d'oxygène, d'azote et d'eau dans la cathode de la cellule de PEMFC. La relation tension-courant a été modélisée par l'équation de Tafel. Ils ont montré que la performance de la cellule a été augmentée par un blocage partiel des canaux d'écoulement dans le flux parallèle et que l'influence d'indentation du canal dans les régions de densité de courant élevées a été apparente. Divers types de blocs avec des profils de formes carré, demi-cercle et trapèze ont été considérés.

Ils ont constaté que dans les zones à densités de courant élevées (tensions de cellule inférieures à 0.4 V), l'écoulement monophasique évolue vers un écoulement diphasique. Pour pousser le condensat hors du champ d'écoulement, un gradient de pression proportionné a été appliqué. Une étude paramétrique considérant les influences des tailles et des arrangements de dents, des

échanges de la densité de courant et de la résistance visqueuse du fluide, a montré des améliorations de plus de 25% dans la puissance nette.

5.2.2 Les modèles de littérature diphasique

Les modèles qui étudient le transport diphasique dans la MEA de PEMFC sont de plus en plus nombreux. Ce type de modèle considère que l'eau dans la pile se trouve en phases vapeur et liquide.

Chupin et al. [82] ont présenté un modèle permettant de rendre compte de l'évolution de la répartition de l'eau liquide et vapeur le long des canaux d'alimentation d'une pile PEMFC. Le modèle permet de comparer deux configurations d'alimentation en gaz : co-courant et contre-courant. La modélisation à contre-courant des gaz d'alimentation permet de mieux homogénéiser la répartition de l'eau dans la pile que le modèle d'écoulement à co-courant. Les géométries réelles des piles ayant pour but principal cette homogénéisation, ce modèle permet donc de rendre compte d'une manière approchée de la réalité de la distribution de l'eau dans une PEMFC.

Dinh et Zhou [83] ont effectué une étude numérique par la simulation d'un module ou stack d'une pile à combustible, le travail a été réalisé par un modèle numérique général avec la méthode VOF (Volume-of-fluid) qui a été appliqué avec succès au modèle de cellule unitaire PEMFC pour étudier la dynamique des fluides, le transport de masse, les phénomènes de noyage et les effets de l'eau liquide dans la performance de la pile. La performance de trois cellules individuelles connectées en série dans la pile à combustible a été examinée en fonction de la présence d'eau liquide dans différentes cellules individuelles. Les distributions de l'écoulement des fluides, la concentration des espèces et la densité de courant ont été présentées pour illustrer les effets de l'eau liquide sur les performances de chaque cellule. Leurs résultats numériques montrent que les faibles distributions d'espèces dans la cellule d'inondation dégradent certainement les performances de cette cellule. De plus, la performance de la cellule d'inondation affectera significativement la performance de la pile entière puisque les valeurs de densité de courant moyenne doivent être identiques dans toutes les cellules individuelles.

Afshari et Jazayeri [84, 85] ont développé un modèle numérique 2D du flux diphasique, non-isotherme pour explorer l'interaction entre les phénomènes de transport de chaleur et d'eau dans une pile à combustible PEM. Le modèle utilise une formulation de mélange multiphase dans une approche à un seul domaine. A cet effet, une comparaison entre des modèles de piles à combustible non isothermes et isothermes pour des flux d'admission de l'oxydant à différents niveaux d'humidité est réalisée. Les résultats numériques révèlent que la distribution de la

température affecterait le transport de l'eau à travers la quantité de liquide de saturation générée et son emplacement, où à la tension de 0.55V, la différence de température maximale est de 3.7°C. A faible humidité relative de la cathode, la saturation moyenne du liquide est plus élevée et l'espace libre liquide est plus petit pour le modèle isotherme par rapport au modèle non isotherme. Lorsque la cathode d'entrée est complètement humidifiée, le changement de phase apparaît sur la face de la couche GDL de la cathode, tandis que la saturation maximale du liquide est plus élevée pour le modèle isotherme. En outre, la libération de chaleur due à la condensation de la vapeur d'eau et à la diffusion en phase vapeur, qui fournit un mécanisme d'évacuation de la chaleur de la cellule, affecte la répartition de la température.

Singh [86] a développé un modèle théorique pour simuler les phénomènes de transport dans une PEMFC. Ce modèle 2D est basé sur les effets bidimensionnels des paramètres négligés dans des études précédentes pour comprendre les procédés de transport dans la pile afin d'améliorer la gestion de la chaleur et de l'eau, et pour alléger les limitations de transport de masse. Le modèle tient compte de la diffusion du carburant humidifié (H_2 et H_2O_{vap}) et du gaz oxydant (O_2 , N_2 et H_2O_{vap}) par les électrodes poreuses, du transport convectif et électro-osmotique de l'eau liquide dans les électrodes et la membrane. Le potentiel thermodynamique d'équilibre est calculé en utilisant l'équation de Nernst, et la cinétique de réaction est déterminée en utilisant l'équation de *Butler-Volmer*.

Le modèle de *Nguyen et White* [87] est basé sur le canal de gaz en considérant une distribution linéaire de concentration dans celui-ci. L'influence de la teneur en eau liquide sur la conductivité ionique et l'enthalpie due au changement de phase ont été pris en considération, mais la température est considérée constante dans les matériaux et le transfert thermique par conduction dans la phase gazeuse est négligé. La concentration en eau, la température, les pressions et profils partiels de densité de courant le long des canaux de gaz, les pertes de tension dues aux réactions dans la cellule ont été présentées.

Yuan et Sunden [88] ont également développé un modèle 3D pour comprendre l'effet de l'eau liquide sur la performance des cellules. Le modèle présenté est une demi-cellule considérant seulement une cathode en raison de sa cinétique plus lente. Les réactions électrochimiques ont été modélisées pour apparaître dans une couche mince tout en simulant l'écoulement dans la GDL et les canaux. Les caractéristiques remarquables de ce travail étaient l'utilisation combinée des conditions aux limites thermiques et transfert de masse avec l'effet de saturation sur le profil

de la densité de courant. La saturation a été évaluée en se basant sur la pression de saturation et la température locale de l'écoulement.

Wangs et al. [89] ont également proposé un modèle diphasique des canaux de carburant de PEM pour simuler l'écoulement de l'eau liquide et des réactifs gazeux. La loi de *Darcy* et le modèle multiphase de mélange ont été utilisés pour l'évaluation des paramètres principaux tels que la chute de pression et le profil de saturation du liquide le long du canal d'écoulement et les couches poreuses. Une humidification complète ou partielle d'air a été employée à l'entrée, et l'eau produite par les réactions électrochimiques a été injectée dans le canal selon sa longueur.

Siegel et al. [90] ont effectué une modélisation 2D d'une cellule de PEM comprenant le transport de l'eau dans les couches poreuses par la pression capillaire. Le taux de réaction, des réactions électrochimiques a été adapté à la structure de la couche catalytique. Ils ont étudié les effets de différents facteurs influençant la performance de la PEM, par exemple, la géométrie, la porosité et les propriétés du polymère, etc. Les propriétés physiques utilisées dans ce modèle sont issues des mesures expérimentales d'une PEM de base. Les résultats obtenus à partir de ces simulations ont été employés pour étudier l'effet de l'eau liquide sur le taux de réaction et la diminution locale de la porosité de la couche de catalyseur et du GDL.

Yu et al. [91] ont présenté un modèle de PEM 3D pour un écoulement interdigité. Dans ce travail l'écoulement diphasique et le mécanisme de transport ont été développés pour étudier la performance d'une cellule pour différents paramètres opérationnels. Une description détaillée a été donnée pour la vitesse, la concentration des espèces, la teneur et la concentration en eau ainsi que la distribution de la densité de courant. Toutes les équations modèles ont été discrétisées en utilisant la technique des volumes finis et simulées en utilisant un logiciel commercial de CFD.

6. Conclusion

Les piles à combustible PEMFC sont le siège de phénomènes physiques multiples et complexes dans les domaines de la thermique, de la fluidique et de l'électrochimie.

Dans ce chapitre nous avons présenté un aperçu générale sur les phénomènes de transport de matière dans chaque région de la pile, le but est de faciliter la compréhension fine des phénomènes de transferts avant de développer et de présenter le modèle numérique qui sera l'objectif du chapitre suivant.

CHAPITRE 3

**DESCRIPTION DU MODELE : modèle physique
& modèle numérique.**

 *Formulation mathématique*

 *Formulation numérique*

CHAPITRE 3

DESCRIPTION DU MODELE : modèle physique & modèle numérique

Le développement d'un modèle de PEMFC est complexe, car il doit faire intervenir de très nombreux paramètres physiques, chimiques, électrochimiques, hydrauliques, thermiques, etc., dont certains interagissent, d'où l'utilisation de modèles simplifiés permettant cependant de prendre en compte les paramètres clés. Le choix des techniques de modélisation est restreint contrairement au choix des techniques de diagnostic.

Ce chapitre décrit la théorie et les méthodes numériques utilisées dans cette étude pour la simulation d'une unité PEMFC afin d'évaluer les effets de diverses conceptions et paramètres de fonctionnement sur les performances de la pile. La description du modèle est basée sur une partie mathématique qui décrit l'ensemble des équations gouvernantes aussi bien électrochimiques que fluidiques, et une partie numérique pour la résolution de ces équations. La méthode numérique utilisée dans cette étude est la dynamique numérique des fluides (CFD: Computational Fluid Dynamiques).

1. Formulation mathématique

Cette partie décrit la théorie et la formulation mathématique du modèle, nous abordons d'abord le modèle électrochimique, ensuite le modèle de transport par la présentation des équations de conservation de la masse et les équations qui gouvernent l'écoulement du fluide et le transfert de chaleur dans chaque structure de la cellule.

1.1 Hypothèses principales

Le modèle mathématique d'un processus nécessite en général diverses hypothèses simplificatrices afin de limiter sa complexité. Dans chaque application, il apparaît nécessaire de faire un compromis d'une part entre la finesse et la précision du modèle à mettre en œuvre, et d'autre part la limite de complexité admissible, compte tenu des objectifs fixés.

Les principales hypothèses sur lesquelles s'appuie notre modèle sont les suivantes :

(i) La modélisation concerne une cellule unitaire : cette hypothèse se justifie par le fait que les piles PEM à géométrie planaire, comportent plusieurs cellules empilées en série. Cet empilement fait que la tension totale du Stack est égale à la somme des tensions élémentaires de chaque cellule. De plus, la diffusion des gaz et de l'eau s'effectue simultanément dans toutes les cellules. Par conséquent, les phénomènes électrochimiques, thermodynamiques ainsi que les phénomènes de transfert de charge et de masse restent valables pour le Stack entier.

(ii) La cellule est alimentée à l'anode par le mélange gazeux composé d'hydrogène et de vapeur d'eau et à la cathode par le mélange d'oxygène, de l'air, de la vapeur d'eau et de l'azote. Dans ce travail l'azote est supposé être une espèce stagnante ; ce qui se traduit par un flux molaire nul ($J_{N_2} = 0 \text{ mol.m}^{-2}.s^{-1}$). Ceci est acceptable étant donné que l'azote n'est ni consommé ni produit dans la couche active. Cette hypothèse permet de simplifier considérablement l'expression analytique des flux molaires des différentes espèces.

(iii) Modélisation tri-dimensionnelle (3D) : le modèle 3D est le plus complexe et le plus complet, il permet d'avoir une « vue » des phénomènes se produisant dans la pile, souvent impossibles à mesurer.

(iv) Régime permanent : en accord avec les précédentes modélisations dans la littérature, nous ne traiterons ici que le régime stationnaire.

(v) Gaz parfait et incompressible: les gaz circulant dans la pile sont supposés parfaits et incompressibles et les écoulements sont laminaires compte tenu de leur faible vitesse ($Re = 700$).

(vi) Couche de diffusion des gaz est supposée homogène et isotrope.

(vii) La fonction de *Butler-Volmer* est employée dans le modèle pour calculer le transfert de courants à l'intérieur des couches du catalyseur.

(viii) Les processus électrochimiques sont traités comme des réactions hétérogènes qui se produisent sur les surfaces actives à l'intérieur de deux couches de catalyseur des deux côtés de la membrane.

(ix) Les réactions électrochimiques sont modélisées comme termes sources de masse entrant dans le volume de contrôle.

1.2 Modèle électrochimique

Pour améliorer les performances des PEMFCs, une meilleure connaissance des processus électrochimiques dans les cœurs des piles à combustible est essentielle. Les pertes de performance par rapport aux conditions idéales sont significatives et peuvent avoir pour origine les cinétiques de transfert de charge aux interfaces, la diffusion des réactifs aux électrodes à gaz, les chutes ohmiques ionique, etc.

1.2.1 Principes électrochimiques

L'électricité, la chaleur et la vapeur d'eau sont les résultants de la combustion de l'hydrogène dans la pile PEMFC. L'hydrogène à l'anode et l'air ou l'oxygène à la cathode diffusent à travers les deux électrodes vers les interfaces membrane/cathode où la vapeur d'eau se forme. La réaction électrochimique à la cathode est la réduction de l'oxygène (Oxygen Reduction Reaction : ORR) :



En réalité la réaction est plus complexe, elle implique plusieurs étapes élémentaires, qui sont parfois en compétition [92]. La modélisation électrochimique tient compte des différentes réactions dans les zones catalytiques de la cellule. Ce sont les réactions d'oxydation de l'hydrogène à l'anode et de réduction de l'oxygène à la cathode (Chapitre1 section 2.1).

1.2.2 Tension de fonctionnement

Comme nous avons mentionné dans le chapitre1, les rendements ne sont jamais atteints en réalité. Les irréversibilités apparaissant en fonctionnement sont responsables d'une dégradation d'énergie électrique en chaleur. Il faut notamment prendre en compte la résistance au transfert des protons dans la membrane et les pertes par activation dues aux cinétiques de réaction.

La relation entre la tension de fonctionnement d'une cellule et la densité de courant est exprimée par l'équation:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Nernst}} - \eta_{\text{act,a}} - \eta_{\text{act,c}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{con,a}} - \eta_{\text{con,c}} \quad (3.2)$$

E_{Nernst} : Potentiel de Nernst, $\eta_{act,a}$ et $\eta_{act,c}$: Surtensions d'activations à l'anode et à la cathode respectivement, η_{ohm} : Surtension ohmique, $\eta_{con,a}$; $\eta_{con,c}$: Surtensions de concentration à l'anode et à la cathode respectivement.

a. Equation de Nernst (E_{Nernst})

Le potentiel ou l'équation de Nernst est une expression de la tension maximale possible en circuit ouvert (courant de cellule nul) en fonction de la température et de la pression et est l'expression d'un équilibre thermodynamique établi. On considère une réaction redox globale dans une pile à combustible:



ζ_i : sont les coefficients stœchiométriques de la réaction électrochimique équilibrée de la thermodynamique des systèmes en équilibre [10] :

$$\Delta G = \Delta G^\circ(T) - RT \ln \left[\frac{a_A^{\zeta_A} a_B^{\zeta_B}}{a_C^{\zeta_C} a_D^{\zeta_D}} \right] \quad (3.4)$$

ΔG et ΔG° sont l'énergie libre de Gibbs et l'énergie libre standard respectivement, R est la constante des gaz parfaits, a sont les coefficients d'activité thermodynamique pour les espèces réactives. Pour convertir en tension, on peut diviser par nF :

$$E_{Nernst}(T, P) = \underbrace{-\frac{\Delta G^\circ(T)}{nF}}_{E^\circ(T)} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_A^{\zeta_A} a_B^{\zeta_B}}{a_C^{\zeta_C} a_D^{\zeta_D}} \right] \quad (3.5)$$

Le terme (I) est la dépendance de la tension par rapport à la tension évaluée à une pression de 1atm pour tous les composants, le terme (II) tient compte de la dépendance de l'activité thermodynamique par rapport à la tension de Nernst.

$E^\circ(T)$ est le potentiel idéal qui est donné en fonction de l'énergie libre ΔG° de la réaction de formation de l'eau, $E^\circ(T) = -\frac{\Delta G^\circ(T)}{nF}$ (3.6)

Pour un mélange réactionnel des gaz idéals, on peut substituer les activités par les pressions partielles en équation (3.5):

$$E_{Nernst} = -\frac{\Delta G^\circ(T)}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(P_A/P_0)^{\zeta_A} (P_B/P_0)^{\zeta_B}}{(P_C/P_0)^{\zeta_C} (P_D/P_0)^{\zeta_D}} \right] \quad (3.7)$$

Où les pressions partielles sont évaluées à l'électrode particulière où se produit la réaction impliquant les espèces.

En utilisant cette expression, nous pouvons résoudre la tension maximale attendue (Nernst) pour une réaction de pile à combustible donnée. Deux points importants à considérer :

1. L'équation de *Nernst* est le résultat de l'équilibre établi aux surfaces de l'électrode. Un gradient significatif peut exister entre la concentration d'une espèce dans le canal d'une pile à combustible et l'électrode, notamment dans des conditions de forte densité de courant, ce qui ne peut en aucun cas être considéré comme une vraie situation d'équilibre thermodynamique.

2. Seules les espèces directement impliquées dans la réaction électrochimique de l'équation (3.3) sont représentées directement dans les termes d'activité de l'équation (3.5). Les espèces ne participant pas à la réaction de transfert de charge électrochimique modifient seulement indirectement la tension à travers les fractions molaires des espèces participantes.

b. Formule de Butler-Volmer

La relation de *Butler-Volmer*, développée par *John Alfred Valentine Butler* et *Max Volmer* [93], permet d'exprimer d'une façon simple la cinétique de la réaction électrochimique. Elle permet de faire le lien entre le courant produit, le potentiel et l'activité des espèces chimiques participant à la réaction. Cette équation peut se présenter sous plusieurs formes selon les hypothèses simplificatrices considérées [94].

Nous décrivons, d'un point de vue macroscopique, le phénomène d'activation dû à la cinétique des réactions électrochimiques dans la pile. D'après Les réactions électrochimiques qui se produisent dans la pile (décrites dans la section 2.1 du chapitre1), la densité de courant volumique local (A/m^3) peut être calculée à partir des équations de Butler-Volmer (Figure 3.1) Dans ce travail la forme suivante, très classique dans les modèles de PEMFC, est utilisée [95] :

$$i_a = i_{0,a}^{ref} \left(\frac{[H_2]}{[H_2]_{ref}} \right)^{\gamma_a} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act,a} \right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act,a} \right) \right] \quad (3.8)$$

$$i_c = i_{0,c}^{ref} \left(\frac{[O_2]}{[O_2]_{ref}} \right)^{\gamma_a} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act,c} \right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act,c} \right) \right] \quad (3.9)$$

Où

$i_{0,a}^{ref}$ et $i_{0,c}^{ref}$: sont les densités de courant d'échange standard (A/m^3) à l'anode et à la cathode respectivement, $[H_2]_{ref}$ et $[O_2]_{ref}$: sont les concentrations locales des espèces ($kg.mol/m^3$), α_a et α_c : sont les coefficients de transferts à l'anode et à la cathode respectivement qui sont en général déterminés expérimentalement, $\eta_{act, a}$ et $\eta_{act, c}$: sont respectivement les surtensions anodique et cathodique, γ dépend de la concentration (adimensionnel).

Les équations ci-dessus sont une formulation générale de la fonction de *Butler-Volmer*, respectivement à l'anode, a, et à la cathode, c, qui peuvent être établies, dans le cas de la pile PEM, en détaillant la cinétique de la réaction de réduction. Une simplification à ceci est la formulation de *Tafel* comme suit :

$$i_a = i_{0,a}^{ref} \left(\frac{[H_2]}{[H_2]_{ref}} \right)^{\gamma_a} \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act, a} \right) \right] \quad (3.10)$$

$$i_c = i_{0,c}^{ref} \left(\frac{[O_2]}{[O_2]_{ref}} \right)^{\gamma_c} \left[- \exp \left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act, c} \right) \right] \quad (3.11)$$

c. Pertes de tension (surtension)

➤ Les surtensions d'activations (η_{act})

La relation de *Butler-Volmer* établit que pour un courant donné i , une énergie fournie sous forme de surtension sera nécessaire pour que la réaction se réalise effectivement. Ainsi, par rapport au potentiel théorique de la cellule, une partie de ce potentiel sera utilisée pour franchir une barrière énergétique. Ce potentiel s'exprime donc par la surtension électrique ou pertes d'activation sous la forme suivante :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (3.12)$$

La surtension d'activation est plus importante à la cathode, par suite de la cinétique de réduction de l'oxygène, plus lente que l'oxydation de l'hydrogène à l'anode sur le platine qui est très rapide et possède un courant d'échange élevé de l'ordre de $540 A/m^2$ [46]. La surtension d'activation anodique est donc faible même pour des densités de courant importantes.

Coté cathode, la réduction de l'oxygène s'effectue plus difficilement avec un courant d'échange de l'ordre de 10^{-2}A/m^2 [46] et aura pour conséquence d'entraîner une chute de potentiel importante pour l'activation de la réaction cathodique. Ainsi, on néglige les pertes d'activation coté anode devant les pertes à la cathode.

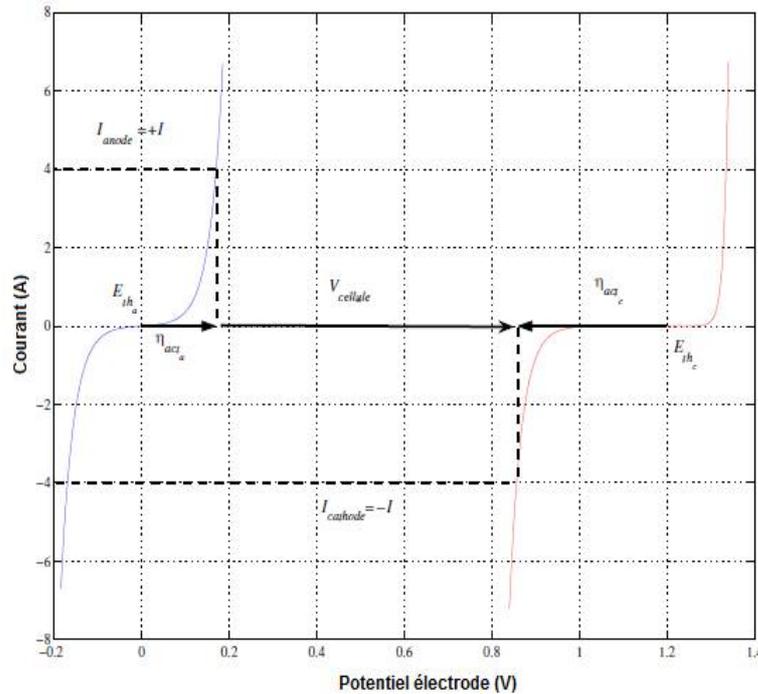


Figure 3.1 : Lois classiques de *Butler-Volmer* dans le cas de la pile PEM ($P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 2 \text{ bar}$, $T = 60^\circ\text{C}$) [19].

Pour déterminer les pertes d'activation il reste aussi à établir le courant d'échange coté cathode. Ce dernier dépend en particulier de la pression d'oxygène ainsi que de la température et il est parfois approximé sous la forme suivante:

$$i_0 = a C_{\text{O}_2}^{\text{int}} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.13)$$

Où $C_{\text{O}_2}^{\text{int}}$: Concentration en oxygène à l'interface réactionnelle (mol/cm^3), a : Constante traduisant le taux de catalyseur dans l'interface réactionnelle et E une autre constante correspondant à une énergie. Au final, en combinant les équations (3.12) et (3.13), on écrit la perte d'activation sous la forme suivante:

$$\eta_{\text{act}} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{\text{O}_2}^{\text{int}}) + \xi_4 T \ln(i) \quad (3.14)$$

T : Température de la cellule ; i : Densité de courant et ξ_1, ξ_2, ξ_3 et ξ_4 sont des coefficients semi-empiriques [26].

➤ **les surtensions ohmiques (de résistance)**

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance électronique (résistance au mouvement des électrons) et protonique (résistance au mouvement des protons) :

$$\eta_{ohm}^{tot} = \eta_{ohm}^{protons} + \eta_{ohm}^{électrons} \quad (3.15)$$

En général, les surtensions ohmiques protoniques sont les principales sources de perte de performance dans une pile à combustible à densité de courant moyenne, c.à.d. la résistance protonique est le terme fortement dominant dans l'équation (3.15). Ainsi, dans le présent modèle, on néglige les résistances électroniques et la résistance totale interne se réduit à la résistance de la membrane au passage des protons. Au final, on écrit la surtension ohmique à l'aide de la loi d'Ohm : $\eta_{ohm} = R_{mem}I$ (3.16)

R_{mem} : Résistance interne de la membrane tel que :

$$R_{mem} = \int_0^{L_{mem}} \frac{dx}{A_{mem}\sigma_T(T)} \quad (3.17)$$

σ_T : Conductivité de la membrane à la température d'opération ($S.m^{-1}$), A_{mem} : l'aire de la membrane (m^2), L_{mem} : l'épaisseur de la membrane. Dans le modèle, l'intégrale est remplacée par une sommation sur les volumes de contrôle dans le sens de l'épaisseur de la membrane.

La conductivité protonique de la membrane est fonction de la température et de la teneur en eau de la membrane.

➤ **Les surtensions de concentration (de diffusion)**

Ces pertes ou surtensions de concentration η_{conc} peuvent être calculées à partir des équations de Nernst (pour la diminution de tension) et de *Butler-Volmer* (diminution de la vitesse de réaction). La forme générale de l'équation de Nernst est :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3.18)$$

Avec :

$$Q = \frac{\sum a_{produit}^{v_{produit}}}{\sum a_{réactifs}^{v_{réactifs}}} \quad Q = \frac{\sum (activité_{produits})^{coefficient_{stoechiométrique}_{produits}}}{\sum (activité_{réactifs})^{coefficient_{stoechiométrique}_{réactifs}}} \quad (3.19)$$

Où $a_{\text{réactif/produit}}$ est l'activité d'un réactif ou d'un produit et $\nu_{\text{réactif/produit}}$ est le coefficient stoechiométrique du réactif ou du produit.

L'équation de Nernst permet de calculer la perte de tension si l'on passe d'une concentration initiale $C_{\text{réactif}}^0$ (arrivé du réactif) à une concentration finale $C_{\text{réactif}}^*$ (concentration en réactif à l'interface électrode/électrolyte).

Le cas extrême étant celui où la concentration finale est égale à zéro ; dans ce cas, on définit une densité limite i_L et la surtension de concentration est :

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \quad (3.20)$$

L'utilisation de l'équation de Butler-Volmer (cinétique de réaction) conduit à un résultat similaire avec une équation générale de la forme :

$$\eta_{\text{conc}} = c \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \quad (3.21)$$

Où c est une constante obtenue empiriquement [3].

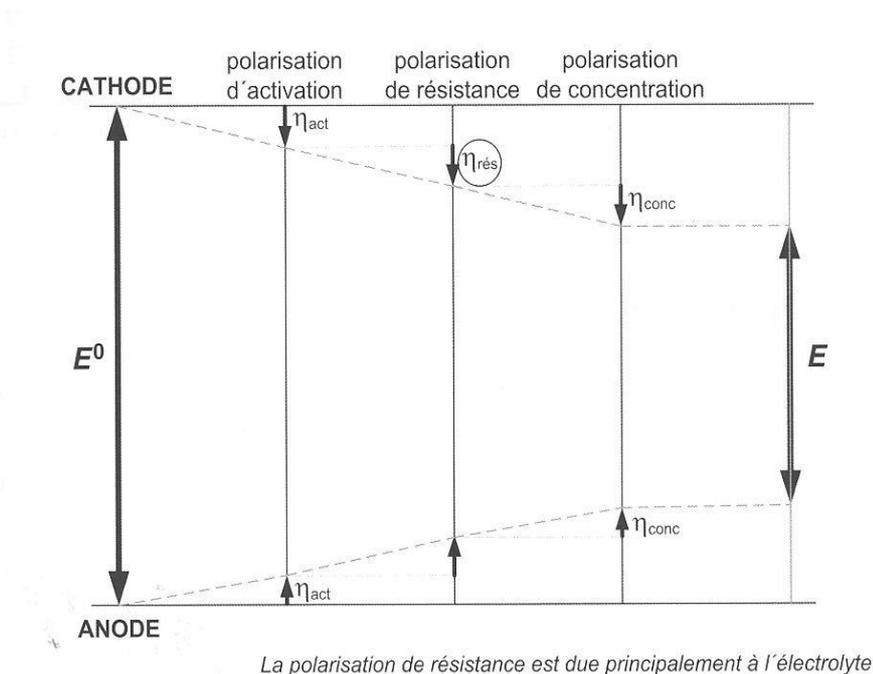


Figure 3.2 : Effet des différentes polarisations (représentation simplifiée) [1].

La tension de la cellule peut être déterminée par la différence entre la tension de la cellule réversible (E_{rev}) et les différentes surtensions (Figure 3.2) :

$$E_{cell} = E_{rev} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (3.22)$$

$$E_{rev} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{0.5}} \right) \quad (3.23)$$

1.2.3 Equations de charge (courant)

Comme l'indique l'équation (3.1), deux types de charges participent à la réaction électrochimique : les protons et les électrons. Des potentiels sont associés à chacune de ces charges. Toutes les réactions ont lieu dans les zones dites actives ou zones de réaction, situées à la frontière entre la membrane échangeuse de protons et la zone de diffusion. En conséquence, les sources (ou puits) modélisant les réactions y sont localisées. La force motrice de ces réactions est la surtension de surface⁽¹⁾. Par conséquent, deux équations potentielles sont résolues dans le modèle PEM: une équation potentielle (Equation 3.24) qui rend compte du transport d'électrons à travers les matériaux solides conducteurs (c'est-à-dire les collecteurs de courant et la matrice solide des milieux poreux), l'autre équation potentielle (3.25) représente le transport ionique ou protonique (H^+) dans la membrane. Les deux équations potentielles sont :

❖ **équation de transport d'électrons**

$$\nabla \cdot (\sigma_{sol} \nabla \Phi_{sol}) + i_{sol} = 0 \quad (3.24)$$

❖ **équation de transport de protons**

$$\nabla \cdot (\sigma_{mem} \nabla \Phi_{mem}) + i_{mem} = 0 \quad (3.25)$$

i_{sol} , i_{mem} sont les termes source de la phase solide et de la phase membrane. Ces termes ne sont définis que dans les couches de catalyseur.

σ_{sol} est la conductivité électrique (1/ohm-m), σ_{mem} est la conductivité protonique de la membrane Φ_{sol} est le potentiel électrique (volts).

- Pour la phase solide, $i_{sol} = -i_a (<0)$ côté anode et $i_{sol} = +i_c (>0)$ côté cathode.
- Pour la phase membrane, $i_{mem} = +i_a (>0)$ côté anode et $i_{mem} = -i_c (<0)$ côté cathode.
- Les termes source dans les équations (3.24) et (3.25) s'appellent également la densité de courant d'échange (A/m^3), qui est définis de façon générale dans les équations (3.8) et (3.9).

(1) La différence entre le potentiel de phase solide et le potentiel de phase de l'électrolyte / membrane.

1.2.4 Termes sources

Trois espèces sont prises en compte dans le calcul des termes sources. Ce sont l'hydrogène (H₂) à l'anode, l'oxygène (O₂) et la vapeur d'eau (H₂O_{vap}) à la cathode. Les termes sources S_{H₂} et S_{O₂} correspondent à la diminution dans les volumes de contrôle relatifs aux zones de réaction de l'hydrogène et de l'oxygène. Le terme source de l'eau S_{H₂O, c} à la cathode est déduit quant à lui des termes sources S_{H₂} et S_{O₂}.

La variation des espèces actives à travers la zone de réaction est imposée par la réaction électrochimique. C'est une fonction qui ne dépend que de la densité de courant et elle est donnée par la loi de Faraday :

$$S_i = -\frac{I}{nF} M_i \quad (3.26)$$

Où I : est la densité de courant en A.cm⁻², n : nombre d'électrons échangés lors de la réaction, F : constante de Faraday et M_i : la masse molaire des constituants « i » en Kg. mol⁻¹

Les réactifs sont consommés aux couches catalytiques pour produire l'eau et la chaleur. Cette consommation est modélisée comme termes sources de masse.

À la couche de catalyseur d'anode l'hydrogène est consommé pour produire des électrons et des protons. Le taux de consommation d'hydrogène à l'anode est donné par :

$$S_{H_2} = -\frac{M_{H_2}}{2F} i_a \quad (3.27)$$

D'autre côté, à la cathode le taux de consommation de l'oxygène à la surface de la couche catalytique est donné par :

$$S_{O_2} = -\frac{M_{O_2}}{4F} i_c \quad (3.28)$$

La production de l'eau est peut être exprimée comme un terme source basée sur la densité de courant local de cathode :

$$S_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{2F} i_c \quad (3.29)$$

Transport net de l'eau vapeur de l'anode à la cathode :

$$S_{H_2O} = -\delta \frac{M_{H_2O}}{F} i_a \quad (3.30)$$

1.3 Modèle de transport

1.3.1 Les équations de transports

Le transport dans les milieux continu et poreux qui comportent les équations de conservation qui gouvernent l'écoulement du fluide (quantité de mouvement, chaleur, et masse) ainsi que les relations empiriques, avec des termes sources qui expliquent les réactions électrochimiques et l'effet Joule.

- L'équation de continuité qui exige la conservation de la masse de la particule de fluide (La masse d'un fluide est toujours conservée).
- L'équation de la quantité de mouvement qui traduit la loi de Newton appliquée à des particules de fluide.
- L'équation de l'énergie qui exige que l'énergie ne puisse pas être créée ou détruite, exprime la conservation de l'énergie de la particule du fluide.
- L'équation des espèces chimique : Le transport des différentes espèces chimiques doit être pris en compte dans le système d'équations décrivant la dynamique des fluides.

Chacune de ces équations sera décrite, individuellement pour diverses régions de la cellule dans ce qui suit.

1.3.2 Modèle de transport monophasique

a. Simulation du canal de distribution

Le canal gazeux est considéré comme un milieu continu, l'écoulement est régi ainsi par les équations : de continuité, de quantité de mouvement, d'énergie et de transport d'espèces, comme indiqué ci-dessous:

▪ Équation de continuité

La conservation de masse peut être indiquée pour un écoulement en régime permanent (stationnaire) comme suit:

$$\nabla \left(\rho \vec{v} \right) = S_m \quad (3.31)$$

Ou

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = S_m$$

ρ : est la densité du mélange de gaz, \vec{v} : Vecteur vitesse intrinsèque du fluide (m.s^{-1}), u , v et w : composantes de vitesse en trois direction x,y et z respectivement, S_m : terme de source correspondant à la consommation d'hydrogène et d'oxygène dans l'anode et la cathode, et la production d'eau dans la cathode. Pour les canaux à gaz, $S_m=0$.

La densité du mélange est calculée :

$$\rho = \frac{1}{\sum y_i / \rho_i} \quad (3.32)$$

y_i : fraction massique de l'espèce i . La densité de chaque espèce est obtenue à partir de la relation des gaz parfait :

$$\rho_i = \frac{pM_i}{RT} \quad (3.33)$$

p : pression coté anode ou cathode, M_i : masse moléculaire, T : température, R : constante des gaz parfait.

■ Équation de la quantité de mouvement

Le champ d'écoulement est régi par les équations de Navier-Stokes à l'état stationnaire, qui expriment la conservation de quantité de mouvement d'un fluide newtonien. Une formulation commode pour la CFD est :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \tau + S_{mom} \quad (3.34)$$

$$\tau = \mu \nabla \vec{v} \quad (3.35)$$

Où : P , τ , μ et S_{mom} sont la pression, le tenseur de cisaillement, la viscosité dynamique et le terme de source respectivement. Dans les canaux à gaz le terme $S_{mom}=0$;

Cette équation est appliquée en utilisant les coordonnées cartésiennes en trois directions x, y et z:

x- mouvement,

$$u \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho u)}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial z} \right)$$

y-mouvement

$$u \frac{\partial(\rho v)}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho v)}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial z} \right)$$

z-mouvement.

$$v \frac{\partial(\rho w)}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho w)}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial w}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial w}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial w}{\partial z} \right)$$

(3.36)

▪ Équation de l'énergie

$$\nabla \cdot \left(\rho C_p \vec{v} T \right) = \nabla \cdot (K \nabla T) + S_T \quad (3.37)$$

S_T : terme de source d'énergie qui représente le taux d'augmentation ou de diminution de l'énergie due aux générations ou à l'absorption de chaleur.

$$S_T = h_{react} - \eta R_{a,c} + I^2 R_{ohm} + h_L \quad (3.38)$$

Pour la plaque bipolaire (les canaux) seulement la chaleur par effet de Joule a été considérée puisque il n'y a pas de génération de chaleur dans cette région.

$$S_T = I^2 R_{ohm} \quad (3.39)$$

C_p : capacité calorifique spécifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) à pression constant ; K : conductivité thermique du mélange gazeux.

▪ Équation de transport des espèces chimiques

$$\nabla \cdot \left(\vec{v} C_i \right) = \nabla \cdot (D_i \nabla C_i) + S_i \quad (3.40)$$

L'indice « i » désigne l'espèce chimique, représente l'oxygène ou l'hydrogène sur la cathode, c, ou l'anode, a, respectivement et la vapeur d'eau H_2O_{vap} dans les deux cotés; C_i : concentration

molaire ; D_i : coefficient de diffusion de l'espèce i calculé en fonction de la température et la pression, pour les canaux de gaz $S_i=0$.

b. Simulation des couches poreuses

Pour les milieux poreux, présentés dans les couches de diffusion (GDL) et de catalyseur (CL), le phénomène de transport est traité avec les équations suivantes:

▪ Equation de continuité

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \varepsilon v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \varepsilon w)}{\partial z} = S_m \quad (3.41)$$

Où ε : porosité pour un milieu poreux, sa valeur est entre 0 et 1

$$\begin{aligned} S_m &= S_{H_2} + S_{H_2o,a} : \text{Anode} \\ S_m &= S_{O_2} + S_{H_2o,c} : \text{Cathode} \end{aligned} \quad (3.42)$$

▪ Equation de quantité de mouvement

L'équation de mouvement pour un milieu poreux est donnée par la loi de *Darcy*. L'équation de Darcy est adoptée pour modéliser le processus d'infiltration des gaz dans les milieux poreux (GDL).

$$\frac{1}{\varepsilon^2} \nabla \cdot \left(\rho \vec{v} \vec{v} \right) = -\nabla p + \nabla \tau + S_{mom}$$

(3.43)

S_{mom} : terme de source pour les milieux poreux (GDL, CL) ; κ : perméabilité des électrodes.

Selon les trois directions x,y,z :

$$\left. \begin{aligned} u \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho u)}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho u)}{\partial z} &= -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial z} \right) + S_{momx} \\ u \frac{\partial(\rho v)}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho v)}{\partial z} &= -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) + S_{momy} \\ u \frac{\partial(\rho w)}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho w)}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial w}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial w}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial w}{\partial z} \right) + S_{momz} \end{aligned} \right\} \quad (3.44)$$

$$S_{mom, x} = -\frac{\mu}{\kappa_x} \varepsilon u \quad S_{mom, y} = -\frac{\mu}{\kappa_y} \varepsilon v \quad S_{mom, z} = -\frac{\mu}{\kappa_z} \varepsilon w \quad (3.45)$$

κ_x , κ_y et κ_z : perméabilité selon les directions x,y et z de valeur de 10^{-12}m^2 [96].

▪ **Equation de transport des espèces**

$$\nabla \cdot \left(\vec{v} C_i \right) = \nabla \cdot \left(D_i^{eff} \nabla C_i \right) + S_i \quad (3.46)$$

D_i^{eff} : Coefficients de diffusion effective des espèces « i »

Afin de tenir compte des contraintes géométriques des milieux poreux, les diffusivités sont corrigées est lié à la porosité par l'intermédiaire de la relation de Bruggemann utilisant la formule de correction de Bruggemann [79]

$$D_i^{eff} = \varepsilon^\xi D_i \quad (3.47)$$

L'exposant empirique ξ est habituellement pris égale à 1.5 équivalent à la tortuosité pour une porosité donnée.

$$D_i = D_i^0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5} \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (3.48)$$

D_i : coefficients de diffusion des espèces « i » en fonction de température et de pression, D_i^0 masse diffusivité de l'espèce i à la référence de température et pression (P_0 , T_0).

Le coefficient de diffusion effectif D_i^{eff} est défini dans Fluent par la relation

$$D_i^{eff} = \varepsilon^{1.5} (1-s)^{\gamma_s} D_j^0 \left(\frac{P_0}{P} \right)^{\gamma_p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\gamma_t} \quad (3.49)$$

Dans Fluent, si l'option de diffusion multicomposants (Full Multicomponent Diffusion) est sélectionnée, le coefficient D_i^{eff} est défini par : $D_i^{eff} = \varepsilon^{1.5} D^{ij}$ (3.50)

S_i est supposé nul dans la couche de diffusion puisque il n'y a pas de réaction, mais pour la couche catalytique le terme S_i est sa propre valeur due à la consommation des espèces réactifs par la réaction à la couche catalytique.

i est l'espèce chimique : Hydrogène, Oxygène et eau.

$$S_i = \begin{cases} S_{H_2} (Kgs^{-1}m^{-3}) = -\frac{M_{H_2}}{2F} i_a \\ S_{O_2} (Kgs^{-1}m^{-3}) = -\frac{M_{O_2}}{4F} i_c \\ S_{H_2O,c} (Kgs^{-1}m^{-3}) = \frac{M_{H_2O}}{2F} i_c \\ S_{H_2O,a} (Kgs^{-1}m^{-3}) = -\delta \frac{M_{H_2O}}{F} i_a \end{cases} \quad (3.51)$$

▪ Équation de l'énergie

$$\nabla \left(\rho C_p \varepsilon \vec{v} T \right) - \nabla \left(K^{eff} \varepsilon \nabla T \right) = \varepsilon S_T \quad (3.52)$$

K^{eff} : Conductivité thermique effective qui est calculée comme la moyenne en volume de la conductivité solide et fluide dans un milieu poreux.

$$k^{eff} = \varepsilon k_f + (1 - \varepsilon) k_s \quad (3.53)$$

Les termes sources S_T dans les couches de catalyseur et la membrane sont respectivement :

$$S_T = j(\eta_{act} + \frac{dU_0}{dT}) + \frac{I^2}{\sigma^{eff}} \quad \text{Couche de catalyseur} \quad (3.54)$$

$$S_T = \frac{I^2}{\sigma^{eff}} \quad \text{Membrane} \quad (3.55)$$

U_0 : est le potentiel d'équilibre thermodynamique, I : et la densité de courant, η_{act} : est la surtension d'activation, σ^{eff} : conductivité protonique effectif.

La distribution de potentiel dans la couche de diffusion de gaz est donnée comme terme de source S_e . La chute de potentiel dans la couche de diffusion de gaz est donnée comme suivant :

$$S_e = \nabla \left(\sigma_g \nabla \phi \right)_e \quad (3.56)$$

σ_g : Conductivité électronique de la couche de diffusion de gaz.

c. Simulation de la membrane

Les équations présentées dans cette section sont applicables à la membrane de type Nafion, L'équilibre de l'eau est régi par le flux net de l'eau à travers la membrane (Figure 3.3).

$$N_w = n_d M_{H_2O} \frac{i}{F} - \nabla \cdot (\rho D_w \nabla Y_w) \quad (3.57)$$

Où n_d : est coefficient d'électro-osmose, désigne le nombre de molécules d'eau emportées par chaque proton.

La chute de potentiel due à la résistance du transport de proton dans la membrane est donnée comme terme de source écrite ci-dessous :

$$\nabla(\sigma_{mem} \nabla \phi) = S_m \quad (3.58)$$

σ_{mem} : est la conductivité protonique de la membrane qui peut être calculé par la relation donnée par Springer et al. [37] :

$$\sigma_{mem}(T) = \sigma_{mem}^{ref} \exp\left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (3.59)$$

σ_{mem}^{ref} : Conductivité protonique de référence de la membrane :

$$\sigma_{mem}^{ref} = 0.005139\lambda - 0.00326 \quad (3.60)$$

$$\lambda = \begin{cases} 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36a^3 & 0 \leq a = \frac{P_{wv}}{P_{sat}} \leq 1 \\ 14 + 1.4(a-1) & 1 < a \leq 3 \\ 16.8 & a > 3 \end{cases} \quad (3.61)$$

$$P_{wv} = x_{H_2O} P$$

λ : teneur en eau dans la membrane, a : l'activité de vapeur d'eau à la cathode, P_{sat} pression de vapeur saturante, P_{wv} : pression de l'eau vapeur.

La pression de vapeur saturante P_{sat} , dont on a besoin pour calculer les fractions molaires d'eau aux entrées des couches de diffusion dépend de la température. On peut la déterminer en utilisant l'expression empirique de *Hsu et al.* [97]:

$$\log_{10} P^{sat} = -2.1794 + 0.02953(T - 273.15) - 9.1837 \times 10^{-5}(T - 273.15)^2 + 1.4454 \times 10^{-7}(T - 273.15)^3 \quad (3.62)$$

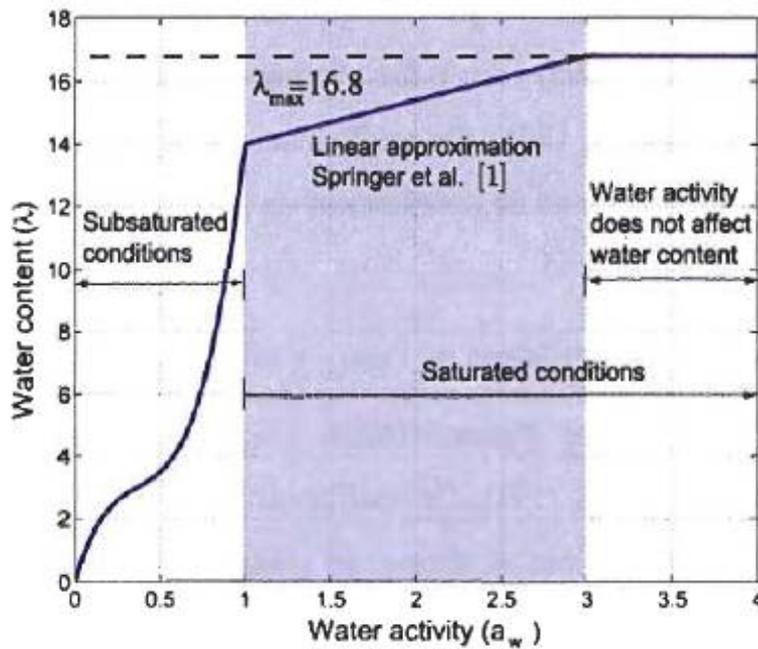


Figure 3.3 : Teneur en eau en fonction de l'activité [46].

Le tableau 3.1 présente les équations pertinentes dans différentes régions de la PEMFC.

Tableau 3.1

Les équations adaptées dans différentes régions de la PEMFC [98].

Equations	Ecoulement	Energie	Espèces			Fraction volumique de l'eau liquide	Teneur en eau (λ)	Potentiels	
			H ₂	O ₂	H ₂ O			Phase solide ϕ_{sol}	Membrane Φ_{mem}
Région			H ₂	O ₂	H ₂ O			Phase solide ϕ_{sol}	Membrane Φ_{mem}
Collecteur de courant anodique		✓						✓	
Canal à gaz anodique	✓	✓	✓						
GDL anode	✓	✓	✓					✓	
CL anode	✓	✓	✓					✓	✓
Membrane		✓					✓		✓
CL cathode	✓	✓		✓		✓		✓	✓
GDL cathode	✓	✓		✓		✓			
Canal à gaz cathodique	✓	✓		✓		✓			
Collecteur de courant cathodique		✓						✓	

1.3.3 Modèle de transport diphasique

Les équations présentées dans cette section décrivent les aspects liés à l'écoulement diphasique dans une cellule de PEM en plus des équations du modèle de transport monophasique associées à chaque région étalées précédemment.

Dans le code Fluent, le modèle de saturation concerne les processus physiques tels que la condensation, l'évaporation, la diffusion capillaire et la tension superficielle [99]. Ce modèle est utilisé pour résoudre la formation et le transport de l'eau liquide, régies par l'équation de conservation suivante [100] :

$$\frac{\partial (\varepsilon \rho_l s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \vec{V}_l s) = r_w \quad (3.63)$$

$$s = \frac{Vol_{liquid}}{Vol} \quad (3.64)$$

l : l'indice de l'eau liquide, ρ_l : densité liquide, s : saturation de l'eau (équation 3.63), \vec{V}_l : la vitesse liquide de l'eau, et le terme source r_w est le taux de condensation simulé selon la formule suivante :

$$r_w = c_r \max \left(\left[(1 - s) \frac{p_{wv} - p_{sat}}{RT} M_{w,H2O} \right], [-s\rho_l] \right) \quad (3.65)$$

Ce terme source n'est pas appliqué dans la membrane, il est employé seulement dans les électrodes poreuses. La constante du taux de condensation c_r est donnée par $C_r = 100s^{-1}$.

L'équation (3.63) modélise les divers processus physiques liés à l'écoulement diphasique à l'intérieur d'une cellule de PEMFC (condensation, vaporisation, diffusion capillaire et tension superficielle). Plusieurs modèles de PAC, qui expliquent le transport diphasique dans la couche de diffusion de gaz, sont basés sur la théorie UFT (*unsaturated flow theory*). L'UFT nécessite une hypothèse essentielle, à savoir, la pression en phase gazeux (P_g) est constante à travers le milieu poreux ; donc la pression en phase liquide (P_l) devient simplement l'opposé de la pression capillaire (P_c) entre le gaz et les phases liquides :

$$P_c = P_g - P_l \quad (3.66)$$

On suppose que la vitesse liquide \vec{V}_l est équivalente à la vitesse de gaz dans le canal gazeux. À l'intérieur des zones poreuses fortement résistantes, le flux de la phase liquide est exprimé par la loi de Darcy en utilisant la perméabilité relative des différentes phases :

$$\vec{V}_l = - \frac{\kappa \kappa_{rl}}{\mu_l} \nabla P_l \quad (3.67)$$

κ_{rl} : Perméabilité relative de la phase liquide, κ : Perméabilité absolue

Dans ce modèle, on assume que la GDL est isotrope et la perméabilité relative de chaque phase individuelle est proportionnelle au cube de la saturation de phase :

$$\kappa_{rl} = s^3, \kappa_{rg} = (1 - s)^3 \quad (3.68)$$

L'approximation insaturée d'écoulement implique une pression en phase gazeuse constante à travers les médias poreux, et ainsi la pression liquide peut être exprimée par :

$$p_l = p_c + p_g, \quad \nabla p_l = -\nabla p_c \quad (3.69)$$

Ainsi, en utilisant les équations ci-dessus dans l'équation (3.63), nous obtenons :

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_l s)}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho_l \frac{\kappa s^3}{\mu_l} \frac{dp_c}{ds} \nabla s \right) = r_w \quad (3.70)$$

La pression capillaire entre le gaz et le liquide est calculée en fonction de la saturation, s , par la formule :

$$p_c = \sigma \cos(\theta) \left(\frac{\varepsilon}{\kappa} \right)^{\frac{1}{2}} J(s) \quad (3.71)$$

Où la fonction de Leverett, $J(s)$, est donnée par [101]:

$$J(s) = \begin{cases} 1.417(1 - s) - 2.120(1 - s)^2 + 1.263(1 - s)^3 & \text{si } \theta < 90^\circ \\ 1.417s - 2.10s^2 + 1.263s^3 & \text{si } \theta > 90^\circ \end{cases} \quad (3.72)$$

Où σ : tension superficielle (N/m²), θ : Angle de contact.

Dans la formule (3.71), θ est l'angle de contact de la couche de diffusion de gaz et dépend de la nature hydrophile ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) ou hydrophobe ($90^\circ < \theta < 180^\circ$) de la matière employée dans la fabrication de la GDL.

Le flux molaire de l'eau, α , et le coefficient d'électro-osmotique, n_d , sont évalués comme fonctions de la teneur en eau, λ , et de l'activité de l'eau, a . Tous ces paramètres sont donnés par les expressions suivantes [102] :

$$a = \frac{P_{wv}}{P_{sat}} + 2S \quad (3.73)$$

Lorsque le changement de phase est considéré, le terme source $2S$ sera ajouté à la formulation originale de l'activité a (équation (3.61)). Les équations de λ et de la pression de saturation p_{sat} sont déjà décrites dans les équations (3.61) et (3.62) respectivement.

$$n_d = 0.0028\lambda + 0.05\lambda - 3.5 \times 10^{-19} \quad (3.74)$$

Le coefficient d'électro-osmotique, n_d , employé dans ce modèle est calculé comme suit :

$$n_d = 2.5 \frac{\lambda}{22} \quad (3.75)$$

$$\alpha = \frac{n_d j_k}{F} - D_w \nabla C_w \quad (3.76)$$

L'indice k peut prendre la valeur de a ou c selon qu'il désigne l'anode ou la cathode, D_w et C_w sont respectivement les coefficients de diffusion de l'eau et la concentration en eau à travers la membrane, leurs expressions sont données par [103] :

$$C_{wk} = \frac{\rho_{m,dry}}{M_{m,dry}} \lambda_k \quad (3.77)$$

$$D_w = D_\lambda \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3.78)$$

$$\begin{cases} D_\lambda = 10^{-10} \lambda < 2 \\ D_\lambda = 10^{-10} (1 + 2(\lambda - 2)) & 2 \leq \lambda \leq 3 \\ D_\lambda = 10^{-10} (3 - 1.67(\lambda - 3)) & 3 \leq \lambda \leq 4.5 \end{cases} \quad (3.79)$$

$\rho_{m,dry}$ est la densité de la membrane sèche, et $M_{m,dry}$ est la masse équivalente de la membrane. Le tableau 3.2 récapitule les différentes équations de conservation et les régions de leurs applications pour les modèles monophasique et diphasique.

Tableaux 3.2

Equations de conservation et régions d'application

Description	Expression mathématique	Région de l'application
1. Conservation de masse	$\nabla \cdot \left(\rho_g \vec{v} \right) = S_m$	Canaux des gaz, GDL, CL
2. Transport de mouvement		
* Navier-stokes (canaux)	$\nabla \cdot \left(\rho_g \vec{v} \vec{v} \right) = -\nabla p + \nabla \tau + S_M$	Canaux des gaz, GDL, CL
*Loi de Darcy (GDL et CL)	$\frac{1}{\varepsilon^2} \nabla \cdot \left(\rho \vec{v} \vec{v} \right) = -\nabla p + \nabla \tau + S_{mom}$	
3. Transport des espèces	$\nabla \cdot \left(\rho_g \vec{v} y_j \right) = \nabla \cdot \left(\rho_g D_j^{eff} y_j \right) + S_j$	Canaux des gaz, GDL, CL
	$D_j^{eff} = \varepsilon^{1.5} (1-s)^{r_s} D_j^0 \left(\frac{P_0}{P} \right)^{\gamma_p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\gamma_t}$	
Transport de H ₂	$S_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{2F} i_a$	
Transport d'O ₂	$S_{O_2} = -\frac{M_{O_2}}{4F} i_c$	
Transport de H ₂ O _a	$S_{H_2O} = -\delta \frac{M_{H_2O}}{F} i_a$	
Transport de H ₂ O _c	$S_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{2F} i_c$	
4. Energie	$\nabla \cdot \left(\varepsilon \rho_g C_p \vec{v} T \right) = \nabla \cdot \left(K^{eff} \nabla T \right) + S_e$	Toutes les régions
5. Transport de charge		
Electrons	$\nabla \cdot \left(\sigma_{sol} \nabla \Phi_{sol} \right) + J_{sol} = 0$	Toutes les régions sauf les canaux des gaz
Protons	$\nabla \cdot \left(\sigma_{mem} \nabla \Phi_{mem} \right) + J_{mem} = 0$	
6. Transport de l'eau liquide	$\nabla \cdot \left(\rho_l \vec{v}_l s \right) = r_w$	Toutes les régions sauf les collecteurs de courant

Le tableau 3.3 donne les expressions mathématiques des paramètres physiques intervenant dans les modèles monophasique et diphasique.

Tableau 3.3
Paramètres physiques

Description	Expression mathématique
Densité de courant volumique	$i_a = i_{0,a}^{ref} \left(\frac{[H_2]}{[H_2]_{ref}} \right)^{\gamma_a} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act,a} \right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act,a} \right) \right]$
	$i_c = i_{0,c}^{ref} \left(\frac{[O_2]}{[O_2]_{ref}} \right)^{\gamma_c} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act,c} \right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act,c} \right) \right]$
Activité de l'eau	$a = \frac{P_{wv}}{P_{sat}}$
Pression de saturation	$\log_{10} P^{sat} = -2.1794 + 0.0295(T - 27315) - 9.1837 \times 10^{-5} (T - 27315)^2 + 1.445 \times 10^{-7} (T - 27315)^3$
Pression capillaire	$P_c = P_g - P_l p_c = \sigma \cos(\theta) \left(\frac{\varepsilon}{K} \right)^{\frac{1}{2}} J(s)$
Fonction de Leverett	$J(s) = \begin{cases} 1.417(1-s) - 2.120(1-s)^2 + 1.263(1-s)^3 & \text{si } \theta < 90^\circ \\ 1.417s - 2.10s^2 + 1.263s^3 & \text{si } \theta > 90^\circ \end{cases}$
Teneur en eau dans la membrane	$\lambda = \begin{cases} 0.043 + 17.8a - 39.85a^2 + 36a^3 & 0 \leq a = \frac{P_{wv}}{P_{sat}} \leq 1 \\ 14 + 1.4(a-1) & 1 < a \leq 3 \\ 168 & a > 3 \end{cases}$
Coefficient de flux électro-osmose	$n_d = 2.5 \frac{\lambda}{22}$

2. Formulation numérique

La définition des éléments cités ci-dessus et des équations différentielles aux dérivées partielles nous conduira à la mise en place et à l'adaptation du modèle au code de la dynamique numérique des fluides (CFD) choisi et une procédure de calcul sera établie afin de parvenir à apporter des réponses aux objectifs escomptés par la résolution de ces équations à partir des résultats des simulations réalisées par le code CFD.

Le logiciel CFD est structuré par un ensemble d'algorithmes numériques qui décrivent l'écoulement d'un fluide et les phénomènes de transport [104].

Le code commercial comporte trois éléments essentiels :

- i) Le pré -processeur.
- ii) Le solveur.
- iii) Le post-processeur.

Dans notre étude nous avons utilisé le code Gambit (version 2.4.6) comme pré-processeur et le code Fluent (version 6.3.26) comme solveur et post-processeur.

2.1 Présentation du logiciel Fluent

Fluent est un code informatique conçu pour la simulation des phénomènes de la dynamique des fluides. Ce logiciel permet de mettre en œuvre une simulation numérique complète, de la modélisation de la géométrie, à la visualisation des résultats, en passant par la création du maillage et le calcul. Fluent est écrit en langage C⁺⁺, il emploie toute la flexibilité et la puissance qu'offre ce langage. Il se compose d'un pré-processeur (Gambit), d'un solveur et d'un post- processeur (Fluent).

Fluent est le logiciel couramment utilisé dans la recherche sur les piles à combustible grâce à un module spécifique pour les cellules PEM qui couvre les paramètres de base utilisés dans les simulations des piles ; pem_user.c [105, 106]. Des sous-programmes ou des fonctions définies par l'utilisateur (UDFs) permettent de personnaliser le programme pour répondre au problème spécifique en question [105].

2.2 Mise en place du modèle

La mise en place du modèle dans Fluent nécessite deux étapes majeures. La première consiste à créer la géométrie et le maillage de la cellule en utilisant le pré-processeur Gambit. On spécifie les différentes zones de la cellule en leur attribuant respectivement les caractéristiques physiques appropriées. La seconde étape consiste à exporter le schéma de la cellule vers Fluent et à définir les conditions aux limites de l'écoulement afin de procéder à la simulation.

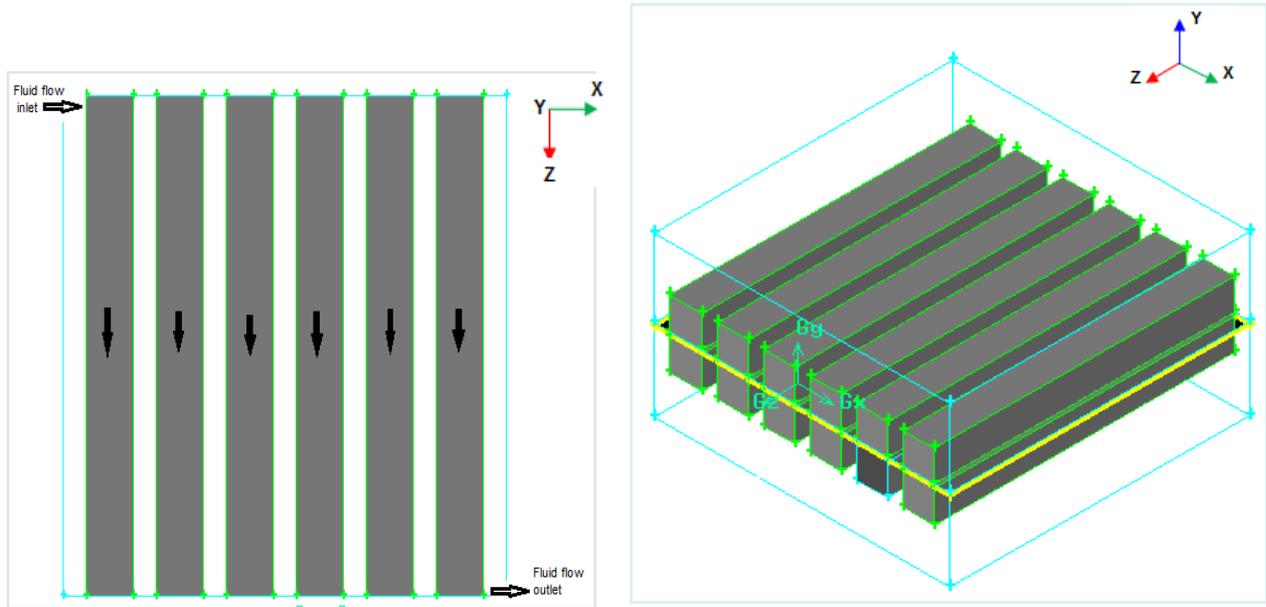
2.2.1 Géométrie de la structure modélisée

La géométrie d'une cellule du système PEMFC se compose d'une série de canaux d'écoulement en parallèles (tant du côté anode que du côté cathode) de longueur totale dépliée de 12.5cm. Ces canaux sont séparés par deux couches de diffusion (210 μ m) à l'intérieur desquelles se trouvent les zones de réaction dites actives ou catalytiques (12 μ m), situées de part et d'autre d'un électrolyte ou une membrane échangeuse de protons, communément appelée PEM (Proton Exchange Membrane) de type Nafion117 (36 μ m)(Figure 3.4).

2.2.2 Domaine de calcul et maillage

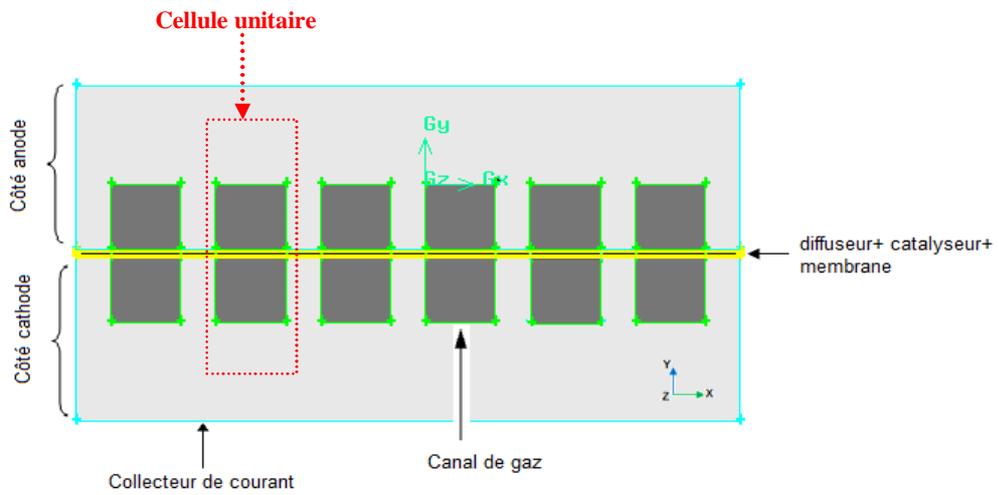
2.2.2.1 Domaine de calcul

L'écoulement et les phénomènes de transfert sont calculés sur un domaine représentant une seule unité en raison de la symétrie. Nous considérons une configuration mono-cellule avec un canal rectiligne dont les dimensions sont représentatives des canaux utilisés habituellement dans les piles à combustible PEMFC. Seuls les canaux des gaz ont été pris en compte, ceux de l'eau de refroidissement ne le sont pas. La mono-cellule PEMFC est divisée en neuf régions : le collecteur de courant anodique, le canal gazeux anodique, la couche de diffusion anodique, la couche de catalyseur anodique, la membrane polymère, la couche de catalyseur cathodique, la couche de diffusion cathodique, le canal gazeux cathodique et le collecteur de courant cathodique. Le présent modèle considère que le flux de gaz au canal anodique est composé d'hydrogène saturé de vapeur d'eau tandis que celui du canal cathodique est composé d'air humidifié saturé. La figure 3.5 présente la cellule modélisée. Les dimensions des différentes régions de la cellule sont rassemblées dans le tableau 3.4.



(a) Vue supérieure dans la direction Y, plan (XZ).

(b) Vue en trois dimensions (XYZ).



(c) Vue de face dans la direction Z, plan (XY).

Figure 3.4 : Schématisation des canaux parallèles selon différentes directions.

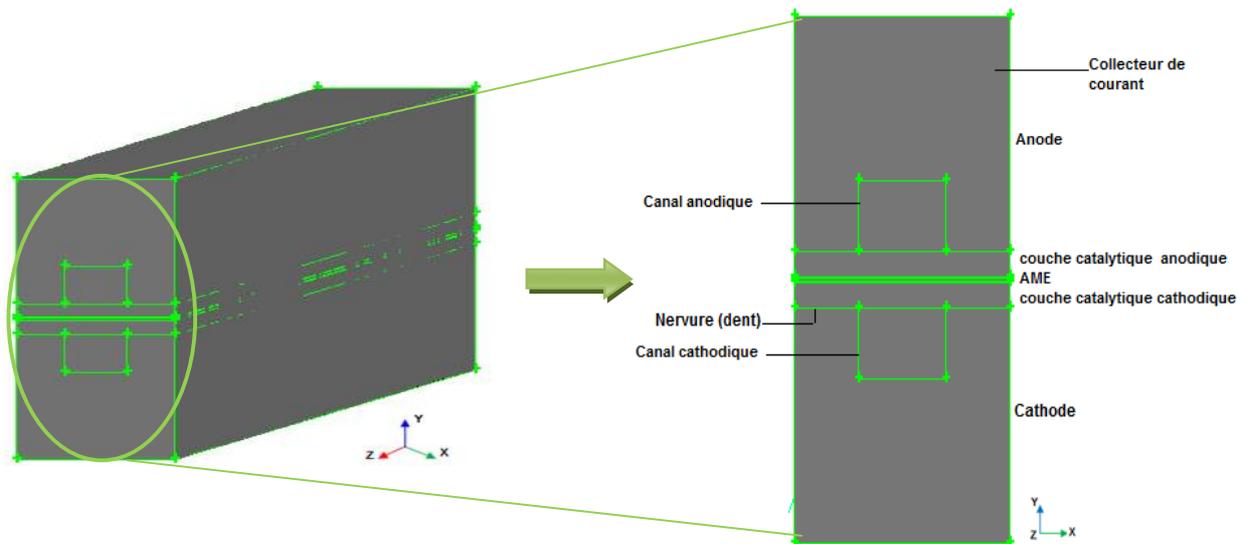


Figure 3.5: Schématisation d'une mono-cellule de PEMFC.

Tableau 3.4

Dimensions des différentes régions de la cellule PEMFC

Paramètre	Valeur[unite]
Largeur de cellule, l_c	2×10^{-3} m
Hauteur de la cellule, h_c	4.48×10^{-3} m
Longueur de la cellule, L_c	125×10^{-3} m
Dent (land) largeur, l_d	6×10^{-4} m
Largeur de canal à gaz, l	8×10^{-4} m
Hauteur de canal à gaz, H	6×10^{-4} m
Épaisseur de la Membrane (Nafion117)	36 μ m
Épaisseur de couche catalytique (CL)	12 μ m
Épaisseur de diffusion de gaz (GDL)	210 μ m
Largeur de collecteur de courant	2×10^{-3} m
Hauteur de collecteur de courant	2×10^{-3} m

2.2.2.2 Maillage

Le maillage est une représentation discrète du domaine réel du fluide en mouvement. Selon l'agencement des éléments, il peut être structuré, structuré par bloc, non-structuré, chacune de ces configurations ayant ses avantages et ses inconvénients [107].

La construction d'un maillage bien adapté au système est un élément très important pour la précision et l'efficacité du traitement numérique. Il est toujours nécessaire pour de tels problèmes, de rechercher un compromis entre finesse de maillage et temps de calcul. Pour cela, un raffinement de maillage dans des régions impliquant des gradients importants est nécessaire.

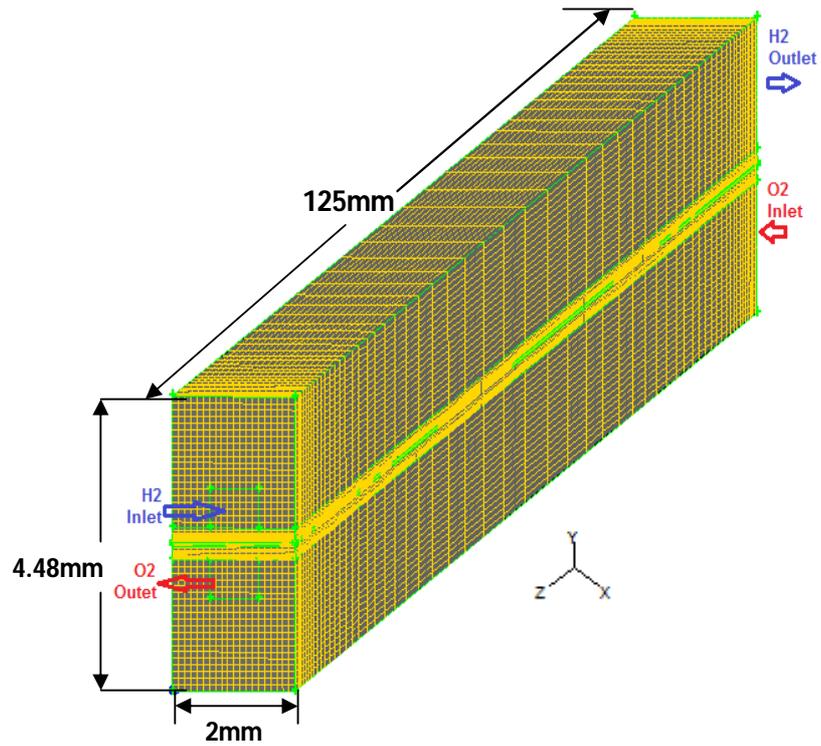
Le maillage 3D de notre modèle réalisé par Gambit (Figure 3.6) est composé d'un maillage en hexaèdre, possédant environ 86400 cellules de tailles variantes avec un nombre de nœuds de 93513. Le maillage est raffiné au niveau de la MEA. De plus, un maillage fin est également utilisé au niveau des canaux à gaz car c'est la première zone de l'écoulement du fluide.

2.2.3 Définition des entrées/sorties de la pile

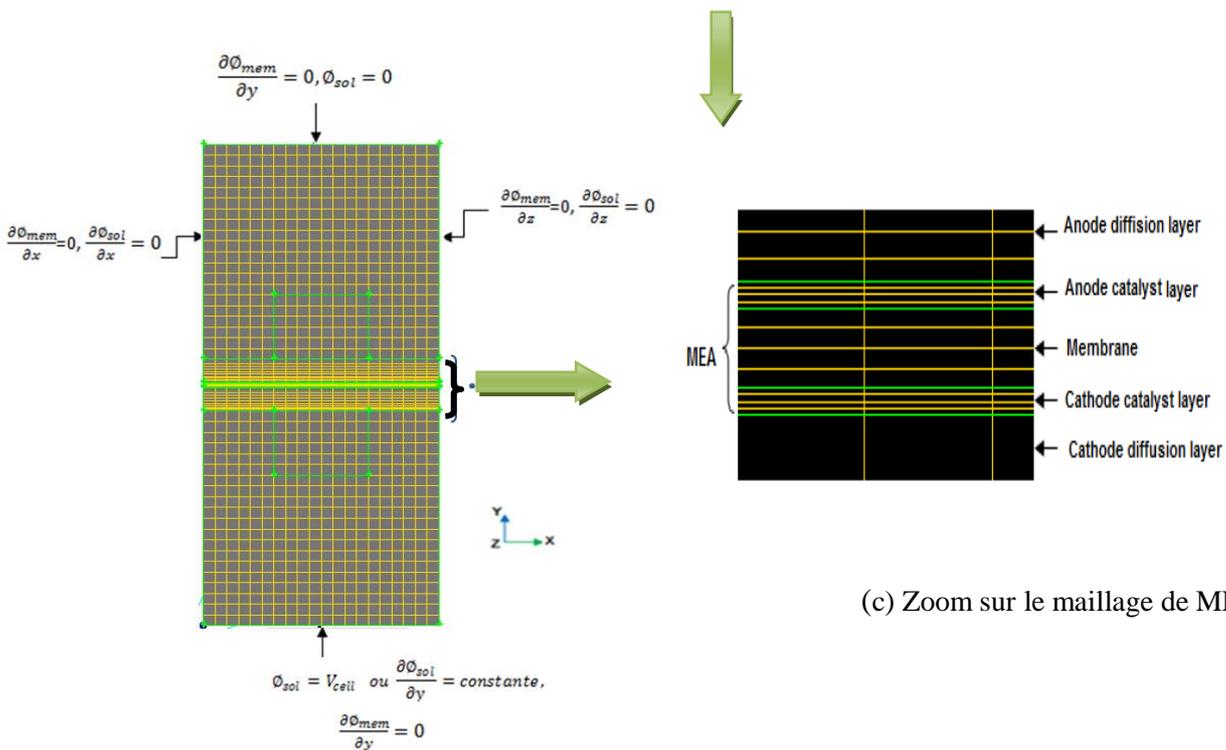
Comme pour toute étape de modélisation, il est nécessaire de définir les variables d'entrées et de sorties du modèle. Les entrées permettent d'agir sur l'évolution du processus tandis que les sorties constituent les variables mesurables, qui caractérisent l'action du processus. Pour la pile à combustible, nous considérons les entrées suivantes :

- La résistance de la charge extérieure R_{charge} puisqu'elle détermine la quantité des réactifs en entrée.
- La composition du mélange gazeux, c'est-à-dire les pressions partielles de l'hydrogène $P_{H_2}^{PB}$, de l'oxygène $P_{O_2}^{PB}$ et de la vapeur d'eau $P_{H_2O}^{PB}$.
- Le rapport molaire (flux molaire) de réactif donné, $y_{H_2}^{in}$ et $y_{O_2}^{in}$.
- Le rapport stœchiométrique RS , RS_{H_2} et RS_{O_2} .
- Le taux d'humidification de la membrane λ .
- La température de la cellule T .

En ce qui concerne les sorties, nous considérons la tension E et le courant i qui caractérisent les réponses électriques de la pile, ainsi que les débits externes de l'hydrogène m_{H_2} , de l'oxygène m_{O_2} et de l'eau m_{H_2O} .



(a) Dimensions et maillage 3D d'une mono-cellule de PEMFC.



(b) Maillage dans le plan (xy)

(c) Zoom sur le maillage de MEA.

Figure 3.6 : Maillage et conditions aux limites des surfaces externes.

2.2.4 Conditions aux limites

Les conditions aux limites définies la manière dont le fluide agit à l'interface entre la zone du fluide et une zone différente. Elles sont appliquées à tous les nœuds placés aux frontières du domaine et doivent être cohérentes avec le phénomène simulé. L'application de conditions aux limites inadaptées conduit à des résultats imprécis, des instabilités de la résolution, et de mauvaises convergences du calcul [107]. Des conditions aux limites spécifiques sont employées pour les simulations de piles à combustible PEM, en fonction de la spécification du problème.

Pour le régime permanent, les conditions aux limites peuvent être définies par deux types de conditions spatiales, soit par la condition aux limites de Dirichlet, où la valeur générique à la limite est une valeur connue et constante, ou bien, par la condition aux limites de Neumann, où les dérivés de la variable générique sont connus [108].

Dans ce modèle, les conditions aux limites suivantes ont été définies.

a. Conditions d'entrée et sortie

Les conditions aux limites de l'entrée et de la sortie peuvent être employées pour représenter une entrée ou une sortie dans les systèmes physiques. Certains types d'entrée et de sortie sont la vitesse, la pression, la masse.

a1. Aux entrées

Les conditions aux limites utilisées sont basées sur des publications antérieures [109]. A l'entrée du canal anodique ou cathodique on applique un débit massique connu, il est défini comme une « mass-flow-inlet »; Les valeurs du débit massique, de la température et des fractions massiques des espèces H_2 , O_2 , H_2O et N_2 d'admission à l'anode et à la cathode sont prescrites et imposées (condition de Dirichlet).

$$\text{Anode (a)} \left\{ \begin{array}{l} y_{H_2} = y_{H_2, \text{in}} \\ y_{H_2O} = y_{H_2O, \text{in}} \\ T_{\text{in, an}} = T_{H_2, \text{an}} \\ m = m_{\text{in, an}} \end{array} \right.$$

$$\text{Cathode (c)} \left\{ \begin{array}{l} y_{O_2} = y_{O_2, \text{in}} \\ y_{H_2O} = y_{H_2O, \text{in}} \\ T_{\text{in, cat}} = T_{O_2, \text{cat}} \\ m = m_{\text{in, c}} \end{array} \right.$$

a2. Aux sorties

Dans des applications réelles, la sortie des canaux d'écoulement de gaz est ouverte à l'atmosphère. Par conséquent, la condition aux limites de sortie de canal dans notre modèle, est définie par une « pressure-outlet » avec une valeur de zéro (gauge pressure), ce qui signifie qu'elle se décharge dans l'atmosphère ; $P_{out} = P_{gauge} = 0$.

b. Parois « Wall »

Les faces du canal adjacentes aux couches de diffusion de gaz et les faces des couches de diffusion de gaz adjacentes aux couches de catalyseur sont définies comme un milieu poreux, tandis que toutes les autres faces comme les canaux d'anode et de la cathode; ainsi que le collecteur de courant de l'anode et de la cathode sont définies comme une paroi. On effectue une condition à la limite de type « wall ». La condition par défaut du logiciel est la condition de non-glissement (vitesse tangentielle nulle). La condition de type « interior » est destinée à la continuité entre chaque composante du MEA et la couche de diffusion de gaz.

c. Surfaces externes

Il y a une condition à la limite du flux nul pour le potentiel de phase de la membrane, ϕ_{mem} sur toutes les frontières extérieures : $\frac{\partial \phi_{mem}}{\partial x} = 0, \frac{\partial \phi_{mem}}{\partial z} = 0$

Les limites de contact externes, les potentiels de phase solide sont des valeurs fixes en tant que conditions limites statiques. Dans le modèle présenté ici, le potentiel de phase solide du côté anodique est réglé à zéro, c'est-à-dire $\phi_{sol} = 0$. Et du côté cathodique, le potentiel de phase solide ϕ_{sol} est réglé sur la tension de la cellule, c'est-à-dire $\phi_{sol} = V_{cell}$.

Sur les autres frontières extérieures, le flux est nul pour la phase solide, la condition aux limites est : $\frac{\partial \phi_{sol}}{\partial x} = 0, \frac{\partial \phi_{sol}}{\partial z} = 0$

Les surfaces d'extrémités « anode terminal » et « cathode terminal » sont des surfaces externes cotés anode et cathode respectivement, et sont définies comme des parois avec des conditions :

à l'anode : $\phi_{sol} = 0$ et $\frac{\partial \phi_{mem}}{\partial y} = 0$, à la cathode $\phi_{sol} = V_{cell}$ et $\frac{\partial \phi_{mem}}{\partial y} = 0$.

La figure 3.6 montre bien ces conditions aux limites extérieures.

2.3 Méthode de calcul et discrétisation

Il s'agit de méthodes d'approximation des équations différentielles régissant le mouvement du fluide par un système d'équations algébriques. Le code Fluent utilise la méthode des volumes finis comme méthode de résolution [110]. Cette méthode consiste à discrétiser le domaine de l'écoulement en une multitude de volume de contrôle [111]. On résout les équations aux dérivées partielles de manière approchée sur un maillage constitué de volumes finis. Cette méthode permet d'utiliser des volumes élémentaires de forme quelconque, donc de traiter des géométries complexes, ce qui est un avantage sur les différences finies [112].

2.4 Procédure de résolution

Les équations de continuité, de quantité de mouvement, de transport des espèces ainsi que les propriétés de mélange sont calculées dans chaque volume de contrôle, basées sur le contenu local d'espèces en considérant les conditions d'entrée et de sortie des gaz (vitesses, pression, température, fractions massiques...). Les fonctions UDF (User Defined Function) sont compilées dans le modèle pour définir les réactions électrochimiques et les termes sources pour les équations régissantes. Pour tenir compte de la variation des fractions massiques des gaz, nous considérons que ceux-ci sont parfaits et incompressibles et que l'écoulement est en mode contre-courant.

Les canaux de gaz (anode et cathode), les deux couches de diffusion ainsi que les zones de réactions et la membrane sont considérés comme fluides afin de permettre la prise en compte des termes sources dans les équations de l'écoulement dans un milieu poreux. La membrane échangeuse de protons doit être considérée imperméable afin de limiter le passage des gaz d'une électrode à l'autre. Cette zone frontière entre les deux électrodes, ne doit laisser passer ni gaz de réaction, ni électrons. Seuls l'eau et les ions peuvent traverser cette membrane pour des raisons évidentes d'optimisation de réaction.

La variation massique de l'eau dans chaque canal (mise en communication entre les canaux anode et cathode) nécessite le calcul d'équations différentielles couplées. On doit considérer les différentes variations des espèces, hydrogène à l'anode et oxygène à la cathode, d'eau vapeur et de la température en chaque point.

Les processus électrochimiques sont traités comme des réactions hétérogènes qui ont lieu au niveau des surfaces catalytiques au sein des deux zones dites de réaction.

Les termes sources traduisant les réactions électrochimiques sont calculés dans un programme écrit en langage C++ et leur intégration dans le modèle se fait par l'intermédiaire de la commande UDF (User Define Functions). D'autres commandes nous permettent de faire entrer nos propres formulations et/ou valeurs pour les constituants. Ce sont par exemple les pressions, les températures, les fractions massiques ainsi que les propriétés physiques des matériaux utilisés dans la cellule [113].

La modélisation computationnelle de la dynamique des fluides de PEMFC nécessite la modélisation des phénomènes dans la cellule suivants :

- Écoulement de fluide: ceci implique l'écoulement de combustible (H_2) et O_2 (air) dans les canaux d'écoulements et les différentes couches, c'est-à-dire dans les milieux poreux et non poreux
- Transfert de masse: l'équation de conservation de masse et l'équation de conservation des espèces sont résolues pour tenir compte de la diffusion du combustible et de l'air dans les électrodes poreuses.
- Transfert de chaleur: ceci représente la conduction de la chaleur dans les régions solides de la cellule et le transfert de chaleur par convection dans les électrodes et à travers les couches, en résolvant l'équation de conservation de l'énergie.
- Réactions électrochimiques: les réactions électrochimiques se produisant au niveau des électrodes sont prises en compte, avec la libération d'ions et d'électrons.
- Transport de courant et potentiel: ce phénomène tient compte du transfert d'ions et d'électrons et du calcul du potentiel de la cellule et du courant généré.

La procédure de calcul est illustrée par l'organigramme donné en Figure 3.7.

2.5 Méthode de solution

La procédure de résolution est basée sur l'algorithme SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations) et s'effectue en schéma implicite. Le calcul est mené en double précision pour un écoulement laminaire dans un régime permanent. L'initialisation s'exécute suivant les valeurs d'entrées dans toutes les zones et domaines. Le processus itératif est utilisé comme méthode de solution. La convergence de la solution numérique a été assurée par la surveillance des résidus mis à l'échelle selon un critère de 10^{-3} pour les paramètres de continuité, de quantité de mouvement et de concentration et de 10^{-6} pour l'équation d'énergie.

3. Conclusion

Le but de ce chapitre était de montrer la stratégie du développement du modèle de la pile par la technique CFD-Fluent basé sur la méthode des volumes finis et permettant d'étudier les écoulements et les transports des gaz au niveau des canaux et de la zone diffusionnelle. La pile de type PEM ayant une structure planaire avec des canaux parallèles, cette structure présente une symétrie qui permet de considérer une seule unité pour la modélisation. Les équations régissant le fluide et les phénomènes de transfert varient entre l'échelle du milieu continu dans les canaux à l'échelle du milieu poreux dans les GDL et CL. Ces équations sont des équations différentielles, aux dérivées partielles non linéaires, la discrétisation permet de les convertir en des équations algébriques par des intégrations sur le volume de contrôle. Ces intégrations sont effectuées par le solveur de logiciel. La nature non linéaire des équations permet de choisir la méthode itérative pour les résoudre.

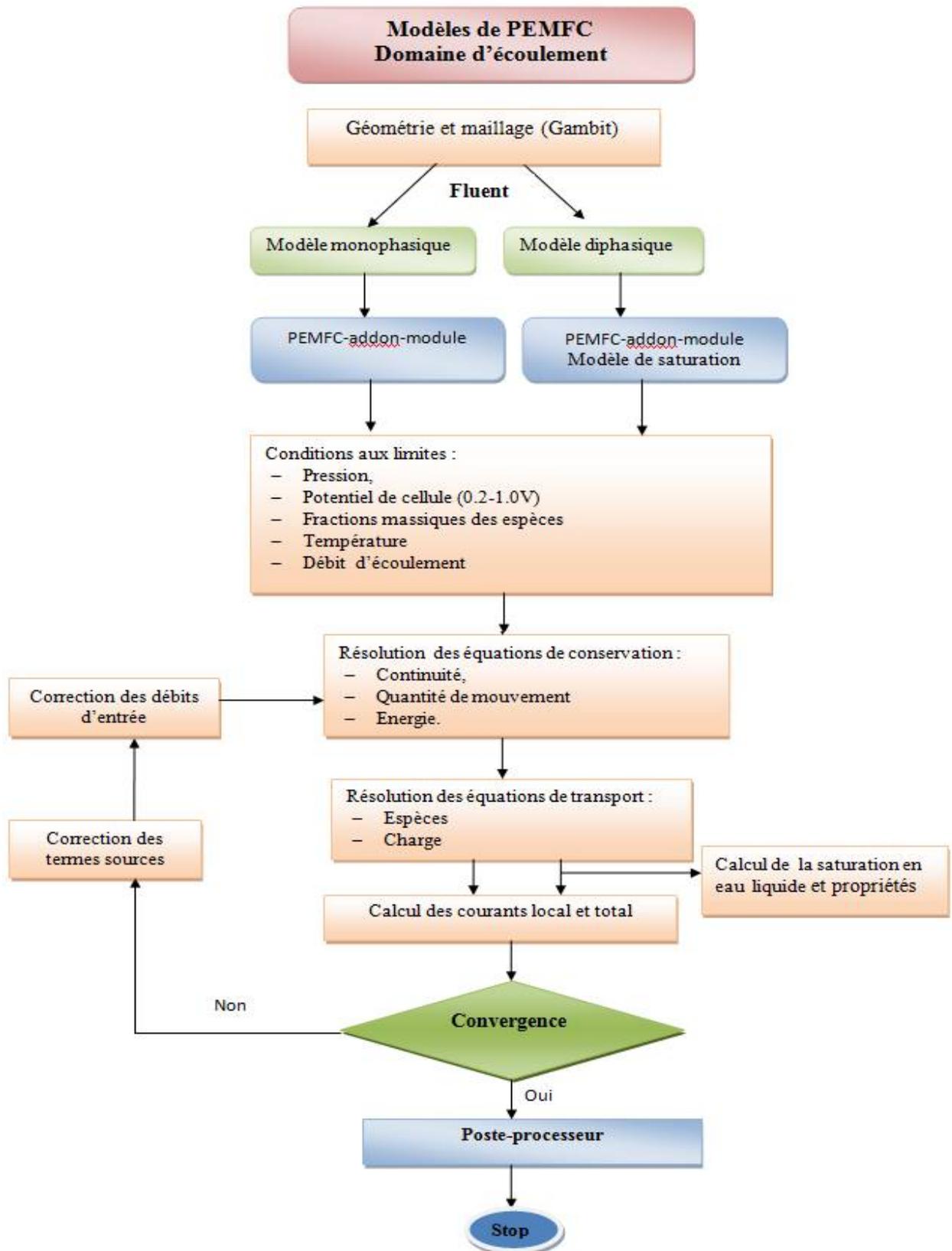


Figure 3.7: Procédure de calcul dans les PEMFC sous FLUENT.

CHAPITRE 4

INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

 *Partie(I) : Modèle 3D de transport
monophasique*

 *Partie (II) : Modèle 3D de transport
diphasique*

CHAPITRE 4

INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

Ce chapitre traite de la validation du modèle numérique développé puis détaille l'ensemble des résultats de simulation du comportement thermo fluide et massique à l'anode et à la cathode effectués avec le code de calcul Fluent. Les simulations réalisées permettent d'obtenir les courbes de polarisation, les distributions massiques pour chaque espèce dans les deux canaux d'amenée des gaz et les distributions des densités de courant et des températures sous l'influence de plusieurs paramètres géométriques et de fonctionnement.

Les concentrations massiques des espèces présentes sont obtenues pour différentes valeurs de voltage de la pile. Les champs de température sont déterminées avec et sans effet Joule. Les évolutions simulées de la polarisation, la consommation d'oxygène et le contenu d'eau dans la membrane sont par ailleurs conduites pour différents taux d'humidité de la membrane. L'ensemble des résultats est obtenu pour trois différentes géométries des canaux : rectangulaire, triangulaire et elliptique. Nous avons approché la problématique de la gestion de l'eau et l'état hydrique de la cellule par deux modèles ; monophasique et diphasique. Le modèle tridimensionnel développé a été élaboré à partir du modèle unidimensionnel décrit par *Dutta et al.* [114].

Partie(I)

Modèle 3D de transport monophasique

Partie 1

1. Modèle 3D de transport monophasique

Dans cette première partie de modélisation, on considère que le flux d'eau introduit dans les électrodes (GDL et canaux), correspondant à la production et à celui provenant de la membrane, est sous forme vapeur. Ainsi, la pression de vapeur d'eau est inférieure à la pression de saturation, le transport se fait sous forme monophasique (vapeur). Lorsque la pression atteint la pression de saturation, de l'eau est créée et le transport est diphasique (vapeur + eau liquide). Le transport diphasique de l'eau dans la cellule sera intégré dans la deuxième partie.

1.1 Cas de référence

Les canaux d'alimentation de l'anode et de la cathode sont connectés en parallèle, généralement de forme rectangulaire. La section rectangulaire du canal sera le cas de référence ou la forme de base dans ce travail (chapitre 3).

1.1.1 Validation du modèle

En toute rigueur, la validation d'un modèle ne se fait qu'à travers une comparaison des résultats simulés avec ceux issus de l'expérience. Une autre manière d'évaluer la précision du modèle est de le comparer à d'autres modèles numériques moyennant des hypothèses proches. On peut valider un modèle en comparant les variables des systèmes étudiés. Notre choix s'est porté sur la courbe de polarisation qui représente la tension en fonction de la densité de courant. La performance de la pile à combustible est montrée en termes de polarisation. La courbe de polarisation simulée par le modèle numérique développé est estimée grâce aux données expérimentales issues de la littérature [115].

Figure 4.1 compare les courbes de polarisation expérimentale et numérique. Dans la zone d'activation un bon accord entre les résultats expérimental et théorique est observé. A moyenne et forte densité de courant, le comportement des deux courbes reste similaire avec une déviation de moins de 7% dans la région ohmique et de plus de 7% dans la zone de concentration. La divergence dans ces régions est attribuée en partie à l'hypothèse monophasique. En pratique, cependant, la formation de liquide limite le transport de masse à des densités de courant élevées. Un autre effet pouvant entraîner une chute de la tension de la cellule à densités de courant élevées, est le déplacement de la zone de réaction dans la couche catalytique au lieu de la zone de triple contact, ce qui provoque des pertes ohmiques. Cet effet doit être résolu par une

modélisation accrue aux interfaces. De plus, dans la littérature, les données expérimentales aux fortes densités de courant sont insuffisantes et la géométrie de la pile expérimentale n'est pas connue.

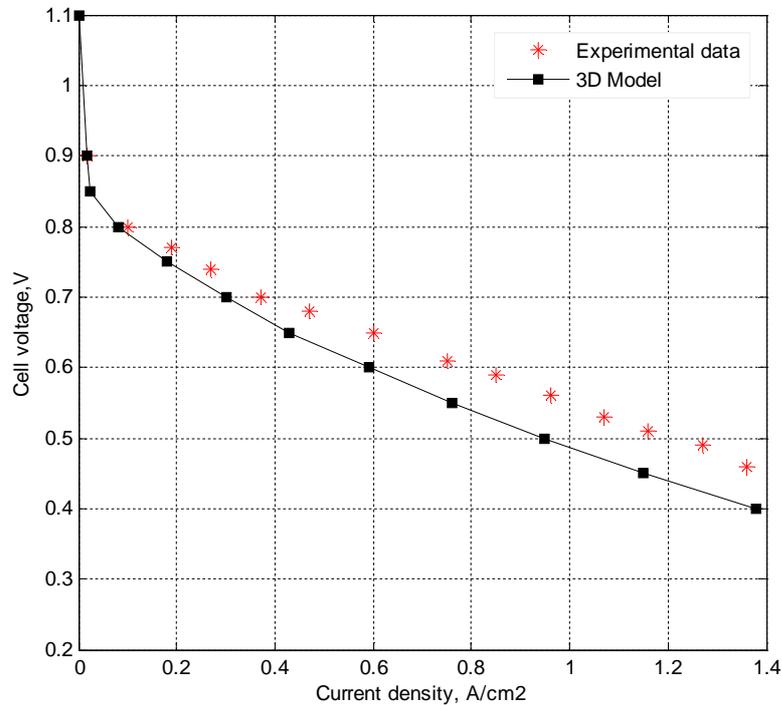


Figure 4.1 : Comparaison des résultats numériques avec des données expérimentales.

1.1.2 Hypothèses du modèle

En addition avec les hypothèses décrites dans le chapitre précédent (section 1.2), ce modèle aura ses propres hypothèses à considérer :

- l'hydrogène et l'oxygène circulent à contre-courant (écoulement à sens inverse) ;
- l'eau est produite à la cathode par la réaction électrochimique;
- l'eau dans les canaux d'écoulement de gaz et les couches de diffusion est considérée à la phase vapeur, c'est l'approche monophasique ;
- la membrane est entièrement humidifiée de telle sorte que la conductivité ionique (protonique) soit constante.

1.1.3 Courbe de polarisation

La courbe de polarisation représente les performances d'une pile PEMFC. Les courbes de polarisation pour diverses conditions de fonctionnement sont obtenues en résolvant les équations régissant les réactions électrochimiques et le potentiel de la phase membranaire (englobe la

membrane et les couches catalytiques anodique et cathodique). L'étude de la tension de l'électrode en fonction du courant produit caractérise la pile à combustible à un moment donné. Pour un potentiel élevé, le courant sera faible. Plus le potentiel diminue, plus le courant augmente mais de manière non linéaire. Pour tracer cette courbe on a utilisé le code Fluent où on s'est intéressé à l'évolution de la tension en fonction de la densité de courant, tout en faisant varier les valeurs des conditions aux limites du potentiel électrique pour délivrer la densité de courant correspondante par la pile.

1.1.3.1 Courbe courant-tension ($I-V$)

Les détails de la relation de la tension en fonction du courant sont spécifiques à chaque pile à combustible et dépendent du transport de masse et de chaleur, de l'électrochimie, des conditions d'admission, des conditions de sortie, des conditions de fonctionnement et de tout autre paramètre ou propriété de calcul [96].

Afin de tracer la courbe tension-courant pour le canal de référence (forme rectangulaire), les paramètres de fonctionnement de base considérés sont présentés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1

Paramètres de fonctionnement

Température (K)	Pression (atm)	Débit de H ₂	Débit d'air	RH, H ₂ (%)	RH, air(%)
343	1	Calculer pour $\zeta_a=2$ pour 1A/cm ²	Calculer pour $\zeta_c=2$ et 1A/cm ²		Condition de faible humidité relative (47%)

La figure 4.2 montre les composants de la polarisation globale de la cellule pour le canal à section rectangulaire. La tension de la cellule diminue avec l'augmentation de la densité de courant moyenne en raison de l'augmentation des pertes potentielles globales.

La polarisation peut être décomposée en trois phénomènes prépondérants en fonction de la valeur de la densité de courant. Aux faibles densités de courant (inférieures à 0.5 A/cm²), la surtension d'activation anode et cathode est le phénomène le plus important. La surtension d'activation de la réaction de réduction d'oxygène est responsable des pertes potentielles de la cellule. Pour des densités de courant comprises entre 0.5 et 2 A/cm², la perte de potentiel ohmique due à la membrane et aux électrodes devient importante. Cette zone caractérise le comportement ohmique de la cellule, c'est la zone la plus utilisée en fonctionnement car elle est linéaire et elle est valable sur une forte plage de variation de la densité de courant. A fortes

densités de courant, zone liée à la polarisation de diffusion, la figure 4.2 montre la linéarité de la perte de concentration.

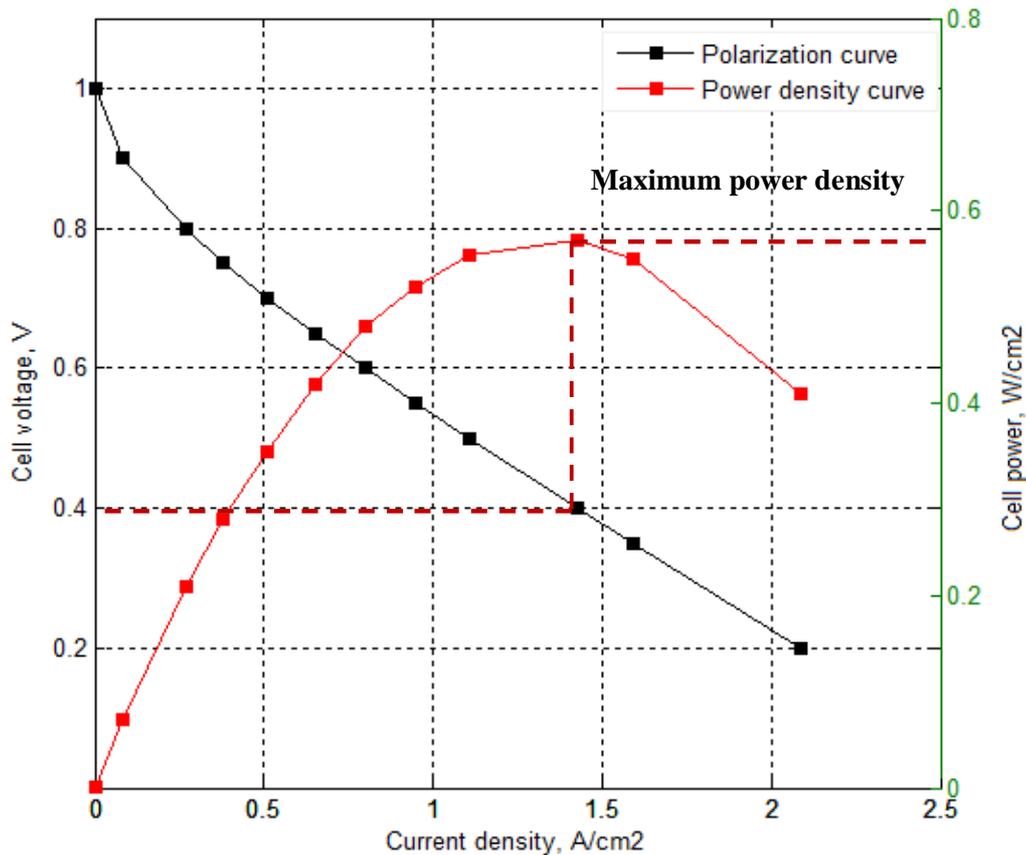


Figure 4.2 : Courbe de polarisation pour la forme rectangulaire.

1.1.3.2 La courbe de densité de puissance (I - P)

La courbe de la densité de puissance en fonction de la densité de courant permet de connaître les capacités de la pile et ses conditions de fonctionnement optimales. Cette courbe s'obtient à partir de la courbe courant-tension car la densité de puissance est le résultat du produit de la densité de courant et de la tension de la pile. Cette courbe est représentée dans la figure 4.2.

$$P = V_{cell} \times I$$

La courbe obtenue est une parabole qui croît progressivement avec la densité électrique jusqu'à une valeur maximale puis diminue rapidement. La forme de cette courbe permet de déterminer le point de fonctionnement optimale de la pile unitaire. D'où pour l'obtention d'une puissance maximale égale à 0.57 W/cm² la densité de courant doit être égale à 1.429 A/cm² qui correspond à une tension de 0.4V.

1.1.4 Teneur en eau et conductivité de la membrane

1.1.4.1 Teneur en eau (λ)

La membrane polymère est un composant clé qui joue un rôle critique et complexe dans les piles PEM. Ses capacités de conduction des protons définissent les performances électriques de la pile à combustible sur la majeure partie de sa gamme de fonctionnement. Ces capacités dépendent à leur tour du contenu en eau de la membrane appelée aussi la teneur en eau, noté (λ).

La figure 4.3 montre la dépendance du contenu en eau avec la température de fonctionnement dans une PEMFC pour un canal de section rectangulaire. On peut observer que la teneur augmente quand la température diminue. A 60°C le contenu de la membrane en eau est élevé ($\lambda > 17$), ce qui peut provoquer une inondation des électrodes qui empêchera une quantité de gaz réactifs d'atteindre les sites actifs. En revanche, à 90°C les valeurs de λ sont basses et la membrane risque la déshydratation, ce qui réduira sa conductivité. Cependant, pour une température de 70°C les valeurs des teneurs en eau ($\lambda > 12$) indiquent une bonne hydratation de la membrane et donc la réduction des pertes ioniques (ohmiques).

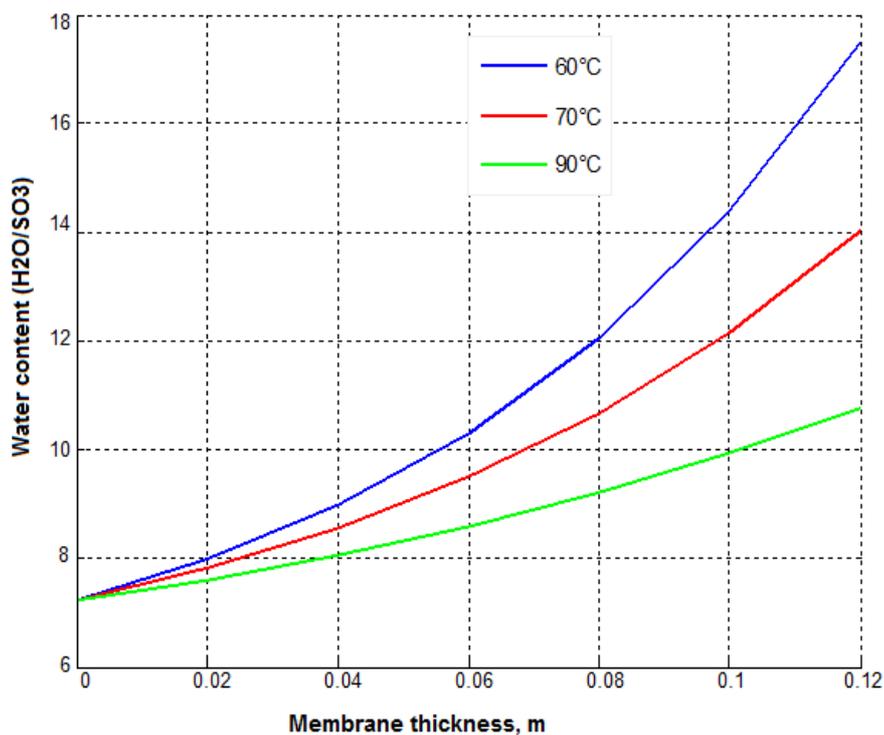


Figure 4.3 Evolution de la teneur en eau selon l'épaisseur de la membrane pour différentes températures.

1.1.4.2 Conductivité protonique (σ_{mem})

D'autre part, la figure 4.4 montre la conductivité protonique de la membrane (σ_{mem}) qui est un paramètre important lié à l'hydratation de la membrane c-à-d au contenu en eau et comme les paramètres des deux figures sont très liés, la pile présente une bonne conductivité à la température de 70°C et donc à la meilleur hydratation (membrane plus hydratée et ainsi plus conductrice).

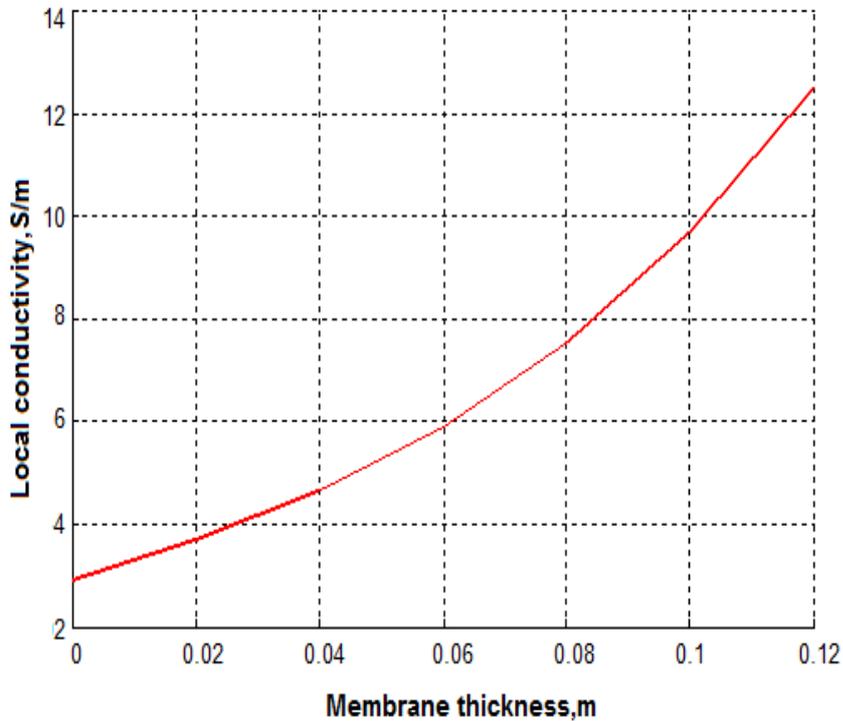


Figure 4.4 : Conductivité protonique en fonction de l'épaisseur de membrane pour $T_{\text{cell}} = 70^\circ\text{C}$.

1.2 Exploitation du modèle

La performance, la durabilité et la fiabilité des PAC sont étroitement liées à la distribution de l'écoulement des gaz, elle-même fortement influencée par les paramètres et les formes géométriques. Les canaux d'écoulement sont en général de forme rectangulaire, cependant d'autres géométries sont utilisées telles que les formes trapézoïdale, triangulaire, circulaire, etc.

Dans cette étude, trois sections de canaux différentes ont été considérées: rectangulaire, triangulaire et elliptique.

1.2.1 Géométrie et maillage

La figure 4.5 donne les dimensions des sections des canaux considérées: rectangulaire, triangulaire et elliptique sachant que la surface est la même pour les trois formes.

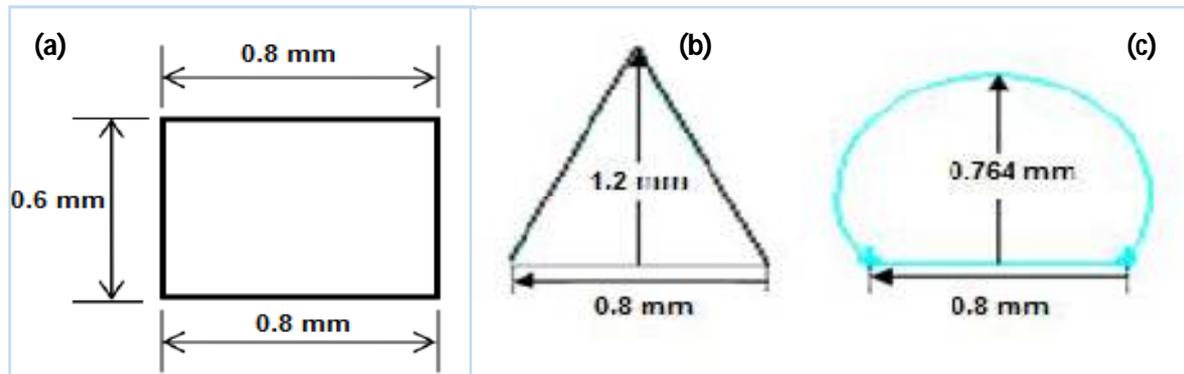


Figure 4.5 : Dimensions des différentes formes du canal en champs parallèle (a) rectangulaire, (b) triangulaire et (c) elliptique.

Le maillage des trois géométries considérées, réalisé par le logiciel Gambit, est représenté dans la figure 4.6.

Un maillage non structuré a été réalisé pour les géométries triangulaire et elliptique formé de mailles hexaèdres pour la membrane et les couches poreuses et de mailles triangulaires dans les autres régions. La géométrie de section triangulaire est constituée d'environ 148560 cellules avec un nombre de nœuds de 104841 et celle de la section elliptique est formée de 148800 cellules avec 104137 nœuds.

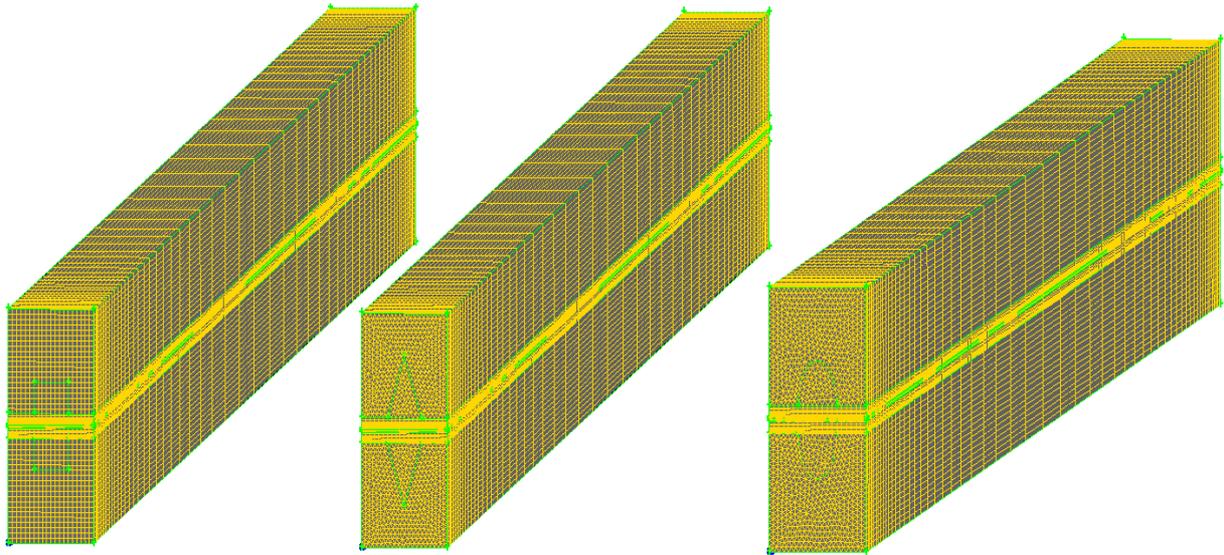
1.2.2 Paramètres d'entrée du modèle de simulation

Dans la simulation numérique, différents paramètres interviennent pour décrire le modèle désiré. Pour notre simulation l'ensemble des données et des paramètres physico-chimiques et électrochimiques utilisés pour un modèle 3D, en régime permanent des transferts de masse dans les canaux et l'ensemble MEA sont répertoriés dans les tableaux 4.2 et 4.3.

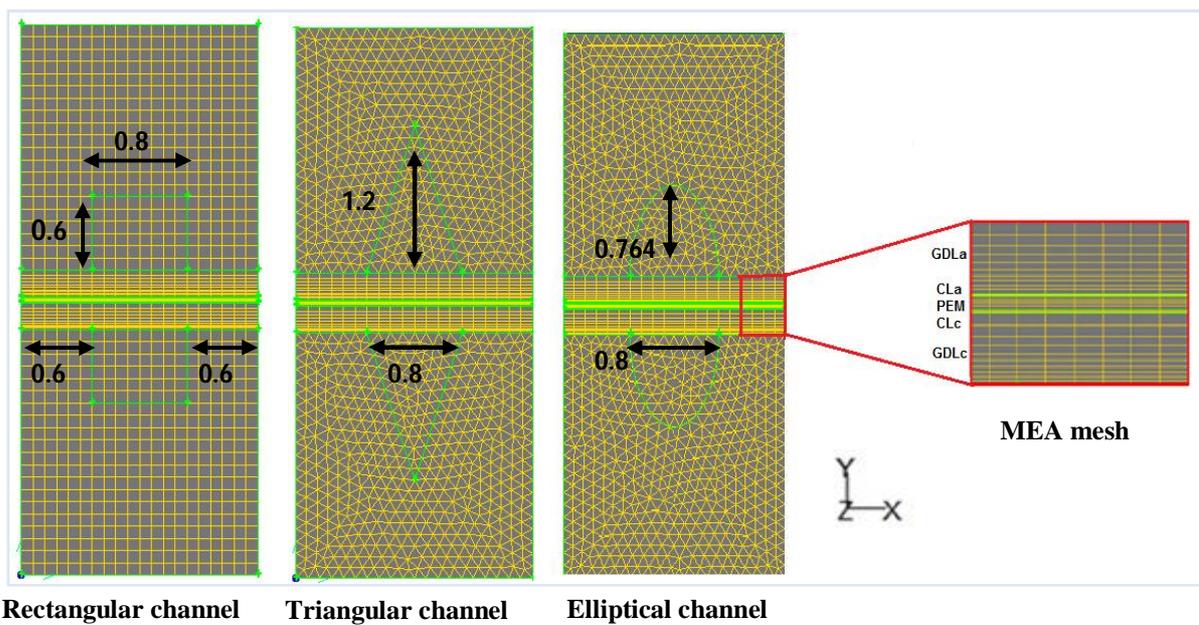
La Surface de l'électrode alimentée par le gaz circulant dans le canal est communément appelée surface active (A), elle correspond donc au total des surfaces du canal et des dents adjacents.

Pour un canal de longueur L et de largeur l , la surface active vaut : $A = 2 \cdot L \cdot l$

Dans notre cas, la largeur du canal est fixée à 0.8mm et sa longueur à 125mm, la surface active est donc égale à 200mm². Cette surface est la même pour les trois formes du monocanal simulé.



(a) Maillage 3D des canaux rectangulaire, triangulaire et elliptique.



(b) Maillage 2D des canaux rectangulaire, triangulaire et elliptique avec le maillage de l'Assemblage Membrane -Electrode (MEA)

Figure 4.6 : Maillage volumique (3D) et surfacique (2D) des différents canaux.

1.2.3 Courbe de polarisation

La figure 4.7 montre une comparaison entre les courbes de polarisation ($I-V$) et ($I-P$) de la PEMFC pour les trois structures géométriques proposées en utilisant les mêmes paramètres de fonctionnement donnés dans le tableau 4.1. On peut voir globalement que le comportement des courbes de polarisation pour les différentes géométries est le même. Ces courbes sont semblables pour des densités de courant inférieures à 1 A/cm^2 , cependant, à densité de courant supérieure à 1.5 A/cm^2 (densité de courant élevée) on constate que le canal triangulaire présente un potentiel de cellule légèrement plus élevé que les autres canaux. L'évolution linéaire de la courbe courant-tension suggère que les pertes sont régies principalement par les pertes ohmiques.

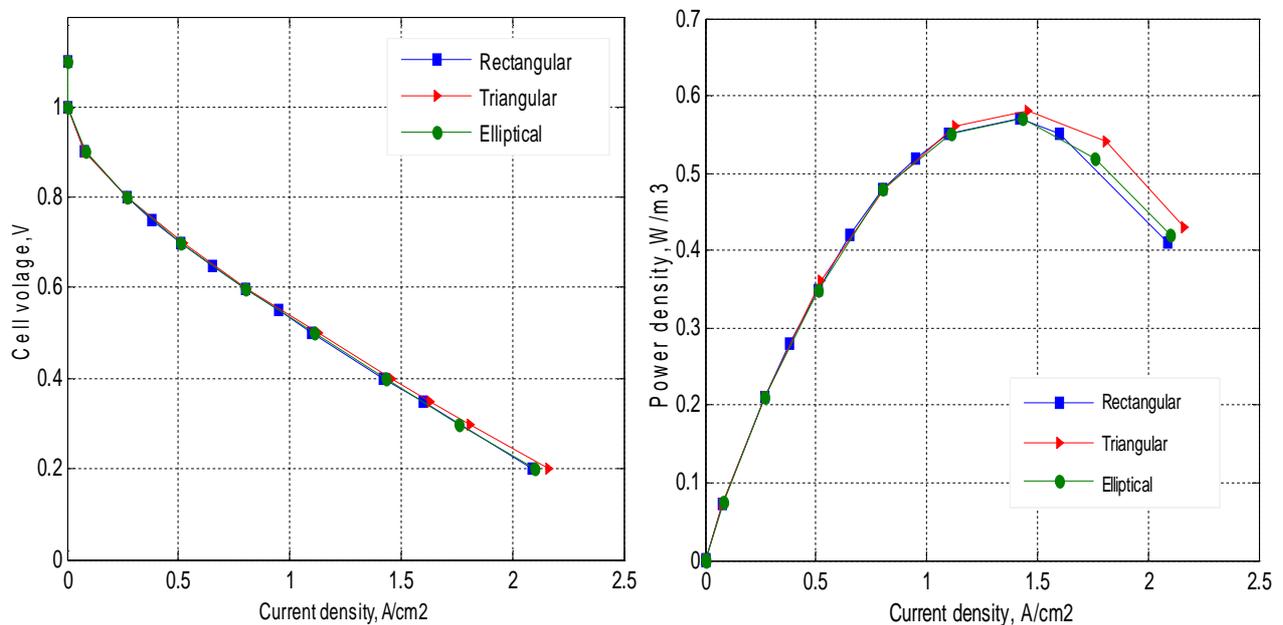


Figure 4.7 : Courbes de polarisation de la PEMFC pour les trois structures géométriques.

Tableau 4.2
Paramètres électrochimiques et les conditions de fonctionnement.

Paramètre	Symbole	Valeur	Référence
Anode	(a)	-	
Gaz	Hydrogène (H ₂)		
Densité de courant d'échange, A/m ³	j_a^{ref}	1×10^9	[116]
Concentration de référence, kmol/m ³	/	1.0	[116]
Exposant de Concentration	γ_a	0.5	[116]
Coefficient de transfert	α_a	2.0	[116]
Diffusivité de référence, m ² /s	$\left\{ \begin{array}{l} D_{H_2}^0 \\ D_{H_2O}^0 \\ \text{Autres espèces} \end{array} \right.$	11×10^{-5}	[99]
		7.35×10^{-5}	[99]
		1.1×10^{-5}	[99]
Fraction massique de H ₂	y_{H_2}	0.727	[117]
Fraction massique de H ₂ O	y_{H_2O}	0.273	[117]
Cathode	(c)	-	
Gaz	Air		
Densité de courant d'échange, A/m ³	j_c^{ref}	25.85×10^4	[118]
Concentration de référence, kmol/m ³	/	1.0	[116]
Exposant de Concentration	γ_c	1.0	[116]
Coefficient de Transfert	α_c	2.0	[116]
Diffusivité de référence, m ² /s	$D_{O_2}^0$	3.2×10^{-5}	[99]
Fraction massique de O ₂	y_{O_2}	0.225	[117]
Fraction massique de H ₂ O	y_{H_2O}	0.024	[117]
Porosité des couches de diffusion	ϵ_d	0.55	[99]
Porosité des couches de catalyseur	ϵ_l	0.457	[99]
Porosité de membrane (Nafion 117)	ϵ_m	0.28	[119]
Paramètres de fonctionnement.	-	-	
Température de cellule, K	T_{cell}	343	
Pression de cellule, atm	P_{cell}	2	
Potentiel du circuit ouvert, V	V_{ocv}	1.1	Calculé
Potentiel de cellule, V	V_{cell}	0.4; 0.8	Simulé

Tableau 4.3
Paramètres des différents matériaux de la pile PEMFC [99].

Paramètres	Valeur [Unité]
Densité de collecteur de courant	1880 kg. m ⁻³
C _p de collecteur de courant	875 J. kg ⁻¹ .K ⁻¹
Conductivité thermique de collecteur de courant	10.7 W. m ⁻¹ .K ⁻¹
Conductivité électrique de collecteur	8.3 ×10 ⁴ Ohm ⁻¹ m ⁻¹
Densité de couche de diffusion (GDL)	490 kg. m ⁻³
C _p de couche de diffusion	710 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Conductivité thermique de couche de diffusion	1.6 W. m ⁻¹ .K ⁻¹
Conductivité électrique de couche de diffusion	5000 Ohm ⁻¹ m ⁻¹
Densité de couche catalytique (CL)	2010 kg. m ⁻³
C _p de couche catalytique	710 J. kg ⁻¹ .K ⁻¹
Conductivité thermique de couche catalytique	8 W. m ⁻¹ .K ⁻¹
Conductivité électrique de couche catalytique	1000 Ohm ⁻¹ m ⁻¹
Densité de membrane (PEM)	1980 kg. m ⁻³
C _p de membrane	2000 W. m ⁻¹ .K ⁻¹
Conductivité thermique de membrane	0.67 W. m ⁻¹ .K ⁻¹
Conductivité électrique de membrane	1.23 Ohm ⁻¹ m ⁻¹

1.2.4 Distribution des espèces chimiques

Les distributions des espèces ; H₂ à l'anode, O₂ à la cathode et H₂O_{vap} à la couche de catalyseur cathodique sont étudiées. Sachant que la direction des gaz d'entrée est supposée contre-courant, c'est-à-dire l'entrée de gaz est située à Z = 125mm pour l'anode (partie supérieure) et Z = 0mm pour la cathode (partie inférieure). Une présentation des distributions 3D de l'effet de la forme du canal sur la fraction massique d'hydrogène et d'oxygène le long de l'anode et de la cathode, à 0.4V et 0.8V, est montrée dans les figures 4.8 et 4.9 pour trois formes de canaux d'écoulement. Les distributions d'hydrogène et d'oxygène à la surface catalytique sont présentées, pour la tension 0.4V de la cellule, dans la figure 4.10.

Généralement, les fractions massiques d'oxygène et d'hydrogène diminuent progressivement de l'entrée du canal jusqu'à l'interface membrane-électrode (surface active) où la réaction de consommation ait lieu. Le flux d'hydrogène et d'oxygène dû au transport par diffusion à travers

la surface de diffusion (GDL) puis à la surface du catalyseur (CL) est assuré par le transport de masse convectif entre le canal d'écoulement et la surface de GDL. À 0.8V, les concentrations en hydrogène et en oxygène sont relativement plus uniformes et le transfert de masse est faible, ce qui réduit le taux de consommation des deux réactifs et ainsi le taux de la réaction électrochimique. La forme du canal semble avoir peu d'effet sur les performances de la cellule.

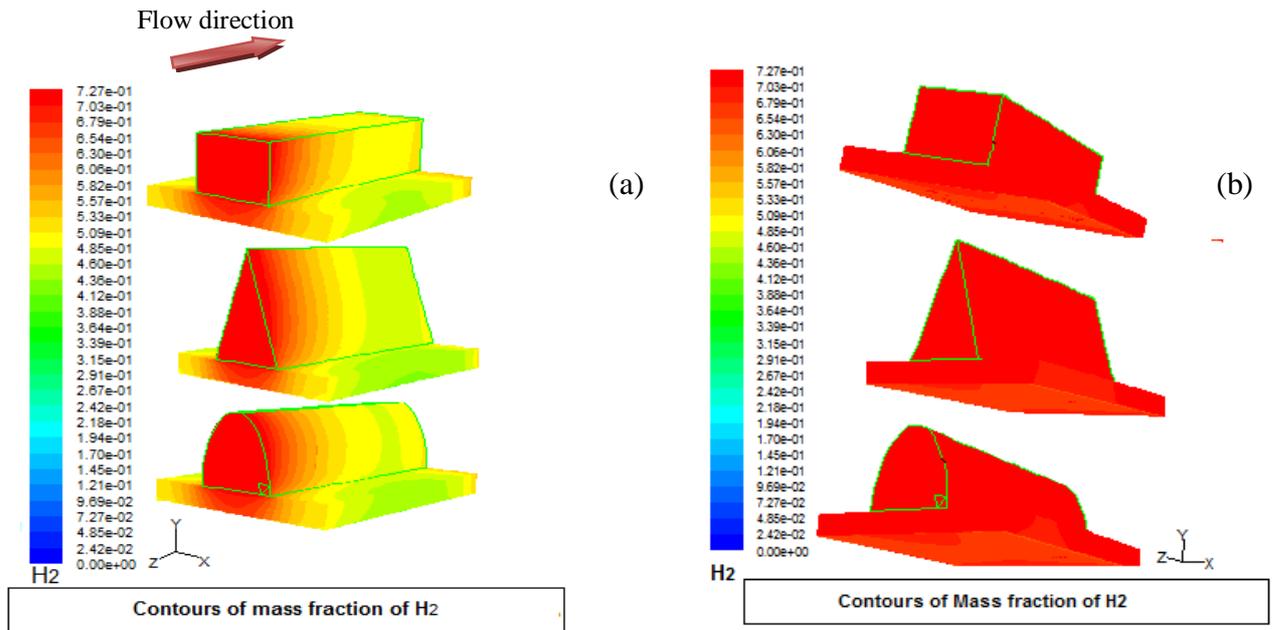


Figure 4.8 : Distribution 3D de la concentration d'hydrogène pour différentes formes du monocanal anodique pour (a) 0.4 V et (b) 0.8 V.

A basse tension (0.4V), la fraction massique des deux espèces diminue rapidement. Les gradients de fraction molaire, le long de la direction Z, deviennent plus raides car à des densités de courant élevées, plus d'oxygène est requis pour la réaction électrochimique.

Dans la surface de diffusion et de catalyseur, la fraction massique d'oxygène atteint sa valeur minimale, qui signifie que tout l'oxygène disponible est épuisé dans l'épaisseur de la couche de catalyseur cathodique, donc plus d'oxygène est nécessaire pour la réaction électrochimique.

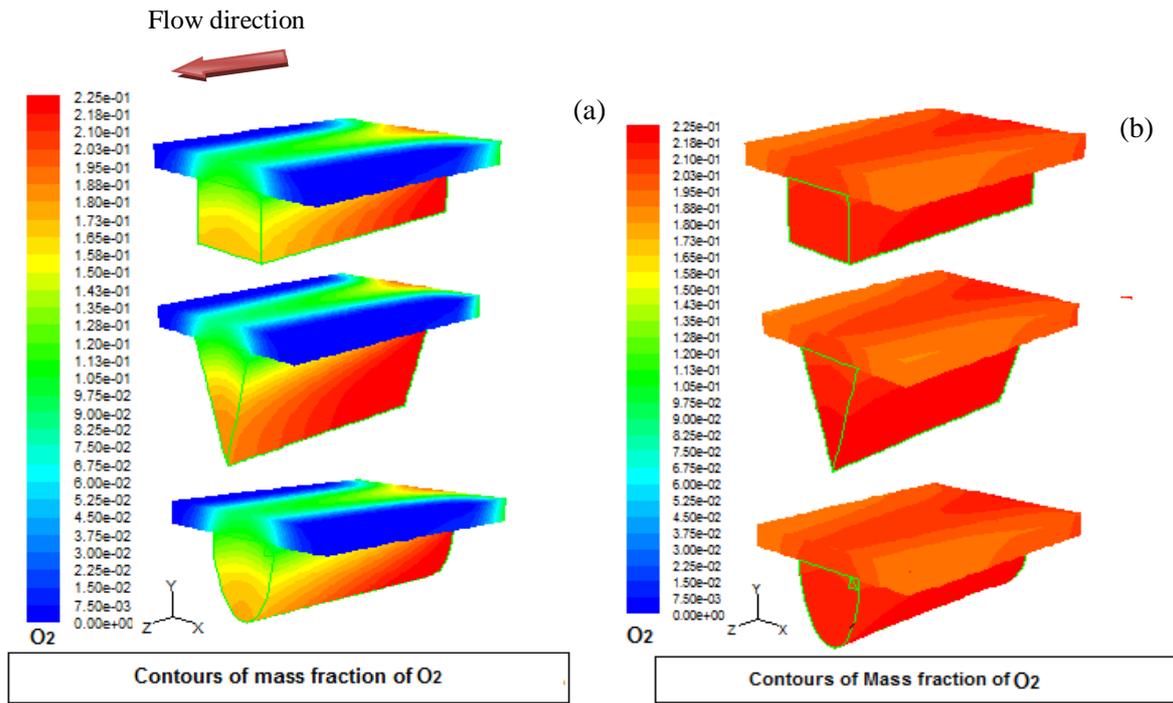


Figure 4.9 : Distribution 3D de la concentration d'oxygène pour différentes formes du monocanal cathodique pour (a) 0.4 V et (b) 0.8 V.

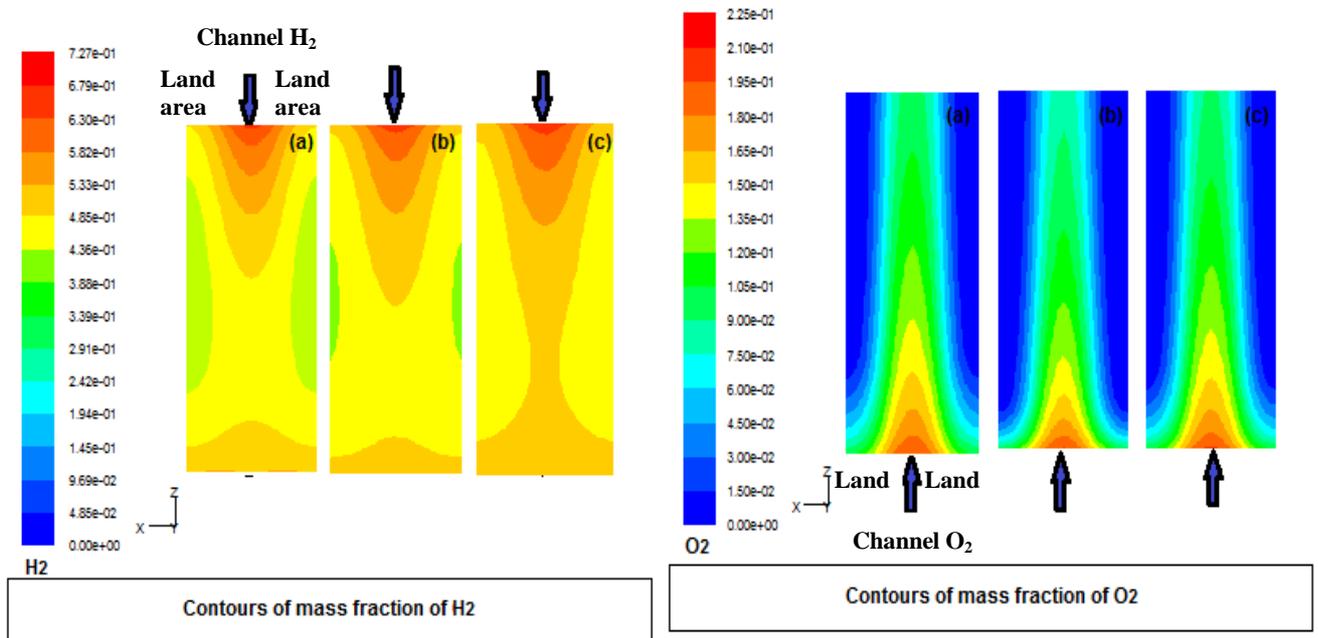


Figure 4.10 : Distribution 2D de la concentration de H_2 et O_2 à la surface catalytique à 0.4V pour les canaux (a) rectangulaire, (b) triangulaire et (c) elliptique.

A la surface catalytique (Figure 4.10), la chute du taux d'H₂ et d'O₂ est clairement observée. Ceci provient du fait qu'en plus du gradient diffusif, l'hydrogène et l'oxygène sont consommés dans cette couche. Cependant, la distribution de l'hydrogène est uniforme vu que les petites molécules de l'hydrogène diffusent plus rapidement que l'oxygène. La figure montre clairement que la concentration de l'oxygène sous les dents est largement inférieure à celle sous le canal. La GDL sous les dents est moins poreuse et moins diffusive que celle sous le canal, les dents affectent considérablement la distribution des molécules d'oxygène dans la GDL.

L'influence de la forme du canal devient claire et évidente à 0.4V. L'hydrogène consommé à l'anode (ou l'oxygène à la cathode) peut être déterminé à partir de la différence de masse d'hydrogène (ou d'oxygène) entre l'entrée et la sortie. On peut déduire de la figure 4.10 que le taux de consommation d'hydrogène et d'oxygène le plus élevé se produit au niveau du canal triangulaire par rapport aux canaux rectangulaire et elliptique (Tableau 4.4). Ce résultat concorde avec celui de *Atul et al.* [67] qui ont montré que la section transversale de forme triangulaire augmente la consommation d'hydrogène à l'anode de 9%.

La distribution 3D et la distribution 2D à la couche du catalyseur cathodique de l'eau vapeur pour les trois géométries à tension de cellule 0.4V est montrée dans la figure 4.11(A) et à 0.8V dans la figure 4.11(B). On voit clairement que la concentration en eau est très faible à l'entrée; l'écoulement à la cathode demeure sec puisque seulement une petite quantité d'eau arrive de l'anode par le flux électro-osmose, la concentration en vapeur d'eau augmente graduellement jusqu'à ce qu'elle atteigne son maximum à la sortie.

Une grande quantité d'eau se produit à la tension de 0.4V, car la production de l'eau par la réaction de réduction d'oxygène (ORR) sur la surface de la couche catalytique augmente à des densités de courant élevées (basse tension), en plus du transport du flux d'eau avec les mouvements des protons de l'anode vers la cathode à travers la membrane par le phénomène électro-osmotique.

Les distributions montrent qu'à 0.8V le taux d'eau formée dans le canal triangulaire est approximativement plus élevé de 7% que dans le canal rectangulaire et de 5% que dans le canal elliptique (5×10^{-3} kmol/m³ pour le canal triangulaire comparé à 4.93×10^{-3} kmol/m³ et à 4.95×10^{-3} kmol/m³ pour les canaux rectangulaire et elliptique respectivement).

À basse tension de cellule (Figure 4.11(A)) la production d'eau du côté cathodique est suffisante pour maintenir la bonne conductivité de proton pour toutes les géométries simulées.

L'effet de la géométrie du canal s'observe à basse tension, les distributions des densités de courant, des champs de vitesses et de pressions sont effectuées et analysées à la tension 0.4V.

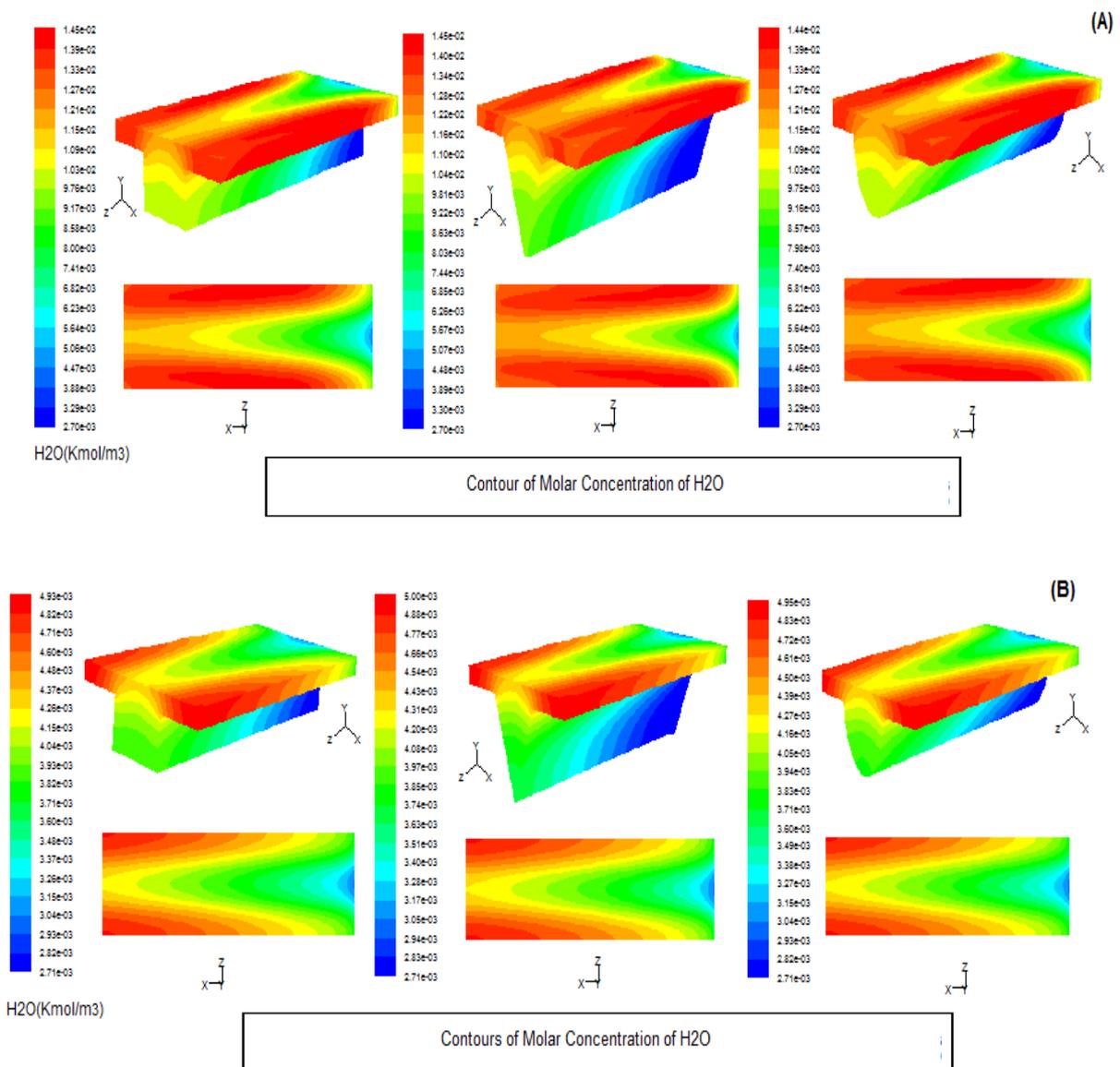


Figure 4.11 : Distribution de la concentration molaire de l'eau vapeur dans les trois monocanaux et la couche du catalyseur à (A) 0.4 V et (B) 0.8 V.

Tableau 4.4

Taux de consommation des réactifs à la surface catalytique pour les trois sections géométriques.

Taux de consommation	Rectangulaire	Triangulaire	Elliptique
H ₂ (%)	79.43	81.46	77.24
O ₂ (%)	47.42	50.00	43.43

1.2.5 Distribution des densités de courant

L'influence des formes des canaux sur la répartition de la densité de courant dans la couche catalytique à 0.4V est présentée dans la figure 4.12.

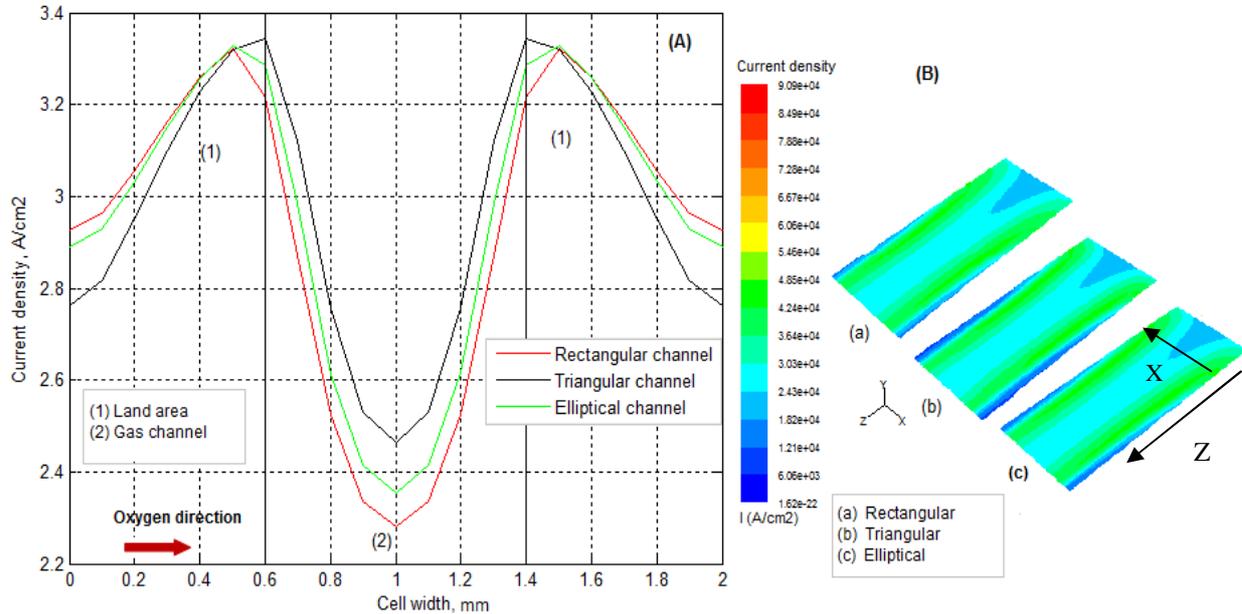


Figure 4.12 : Distribution des densités de courant à l'interface membrane/ couche catalytique selon : (A) la distance latérale de la cellule (X), (B) la longueur de la cellule (Z) pour les trois monocanaux à 0.4V (Conditions opératoires, $T=70^{\circ}\text{C}$, $P=2\text{atm}$, $\alpha_a = \alpha_c = 1$).

Il est à noter que la densité de courant locale aux interfaces est générée par le mouvement des électrons, tandis que la densité de courant dans le plan central de la membrane résulte du mouvement des protons à travers la membrane.

La figure 4.12 (A) montre que la densité de courant augmente de manière monotone dans les nervures (région 1) jusqu'à atteindre une valeur maximale à l'interface dent-canal en raison de la forte consommation d'oxygène par la réaction électrochimique dans cette zone. La densité de courant diminue, ensuite, dans le canal (région 2) jusqu'à atteindre sa valeur minimale en son milieu. Ceci est dû aux pertes ohmiques élevées dans le canal d'écoulement. De plus, les maxima de densité de courant dans les nervures résultent du fait que le trajet du courant électrique de la région de la couche de catalyseur sous le canal d'écoulement est plus long que le chemin de la zone de la couche de catalyseur dans les nervures.

La section triangulaire donne une meilleure distribution en raison de la forte réduction de la concentration de l'oxygène par sa consommation le long du canal, en concordance avec les équations de *Butler-Volmer* (équations. 3.8 et 3.9) qui montrent une proportionnalité entre la densité de courant et la concentration des réactifs consommés.

La figure 4.12(B) montre les distributions de densité de courant selon (Z) pour les trois sections géométriques, la distribution présente un profil uniforme de la densité de courant à la surface catalytique.

1.2.6 Distribution du champ d'écoulement

Les phénomènes de transport dans le canal d'écoulement, ainsi que dans la couche de diffusion de gaz d'une pile à combustible, sont importants. Les vecteurs de vitesse et les profils de pression du mélange gazeux dans la pile à combustible PEM sont illustrés dans les figures 4.13 et 4.14 respectivement. Il est clair que le champ de vitesse est uniforme à l'entrée du canal en raison de la viscosité ; une couche limite a été développée dans la paroi du canal et à l'interface de la GDL. Le flux est complètement développé dans les canaux où la valeur maximale de la vitesse est située au centre du canal d'écoulement cathodique et devient très faible dans la couche de diffusion de gaz en raison de la réduction du taux de transport dans le milieu poreux à cause de la force de *Darcy*, les vitesses latérales sont rapidement réduites, ce profil est maintenu jusqu'à la sortie du canal.

Pour les trois conceptions, on peut voir que la plus grande vitesse se trouve dans le canal triangulaire (22.6 m/s pour le canal triangulaire comparé à 20.9 m/s et 19.7 m/s pour les canaux elliptique et rectangulaire respectivement).

La figure 4.14 compare les distributions de pression sur les canaux anodique et cathodique pour les trois sections du canal. Ces distributions sont rapportées pour une tension de 0.4 V.

Les résultats indiquent que la pression du côté cathode est supérieure à celle du côté anode en raison du débit massique d'oxygène plus élevé que celui de l'hydrogène. De plus, la pression totale décroît de l'entrée vers la sortie dans les canaux de gaz anodiques et cathodiques en raison de la chute de pression causée par des pertes par frottement et flexion (effets des zones de canal) dans le canal d'écoulement gazeux [120] [121].

Le gradient de pression dans le canal cathodique est supérieur à celui du canal anodique. Cependant, la chute de pression à un emplacement donné entre la cathode et l'anode est substantielle, et un gradient de pression important est ainsi créé à travers le milieu poreux. Ce gradient de pression est beaucoup plus grand que celui le long de la direction du canal.

Il a été établi qu'un gradient de pression dans la direction de la cathode à l'anode a un effet important sur les performances de la cellule. Il affecte également de manière significative la conductivité de la membrane.

La figure 4.14 montre que les gradients de pression pour la section triangulaire (1792.435Pa) sont supérieurs à ceux des sections rectangulaire (1339.201Pa) et elliptique (1374.832 Pa).

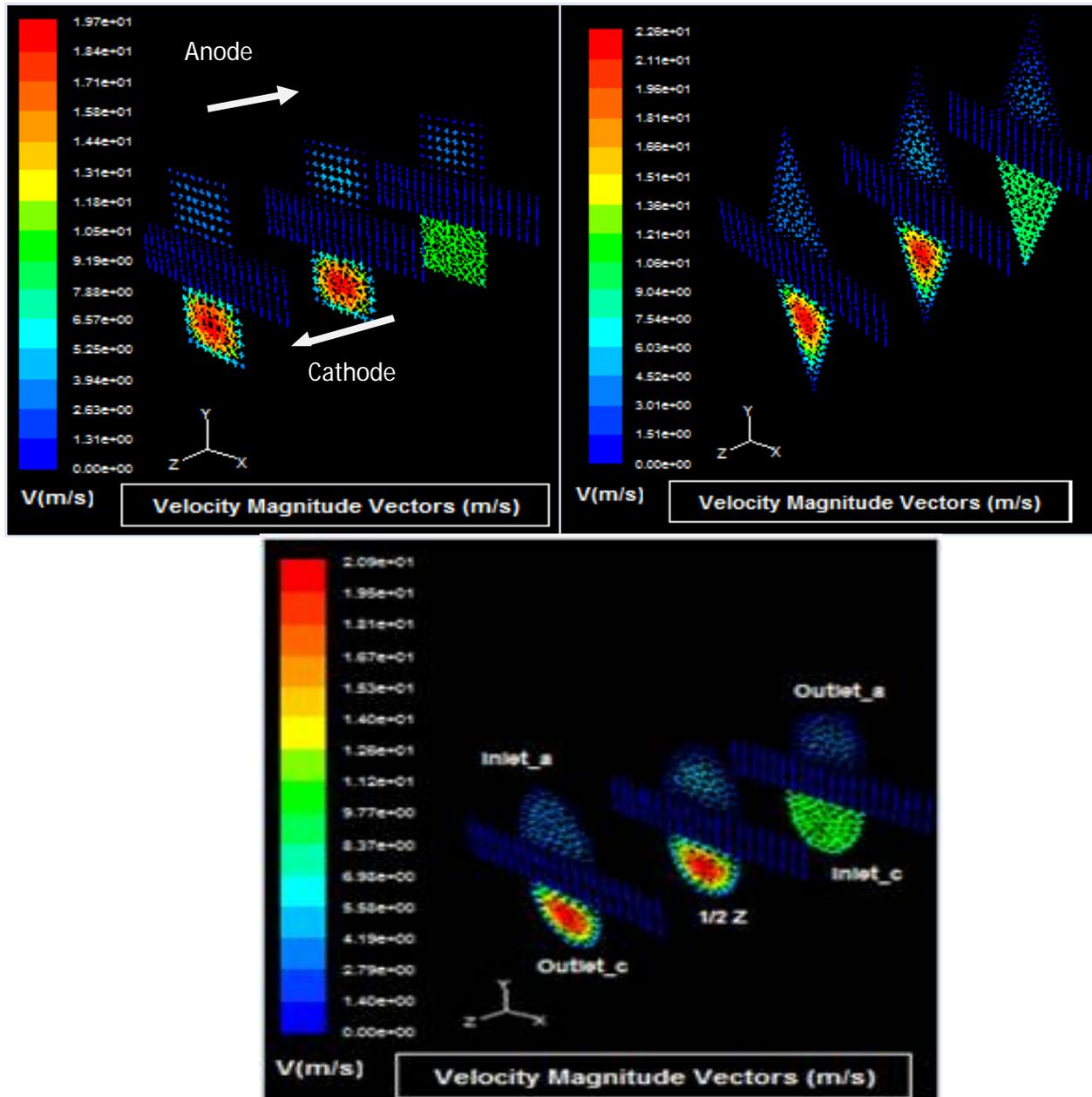


Figure 4.13 : Distribution de champs de vitesse le long de la cellule (Entrée, Milieu, Sortie) pour les trois monocanaux à 0.4V.

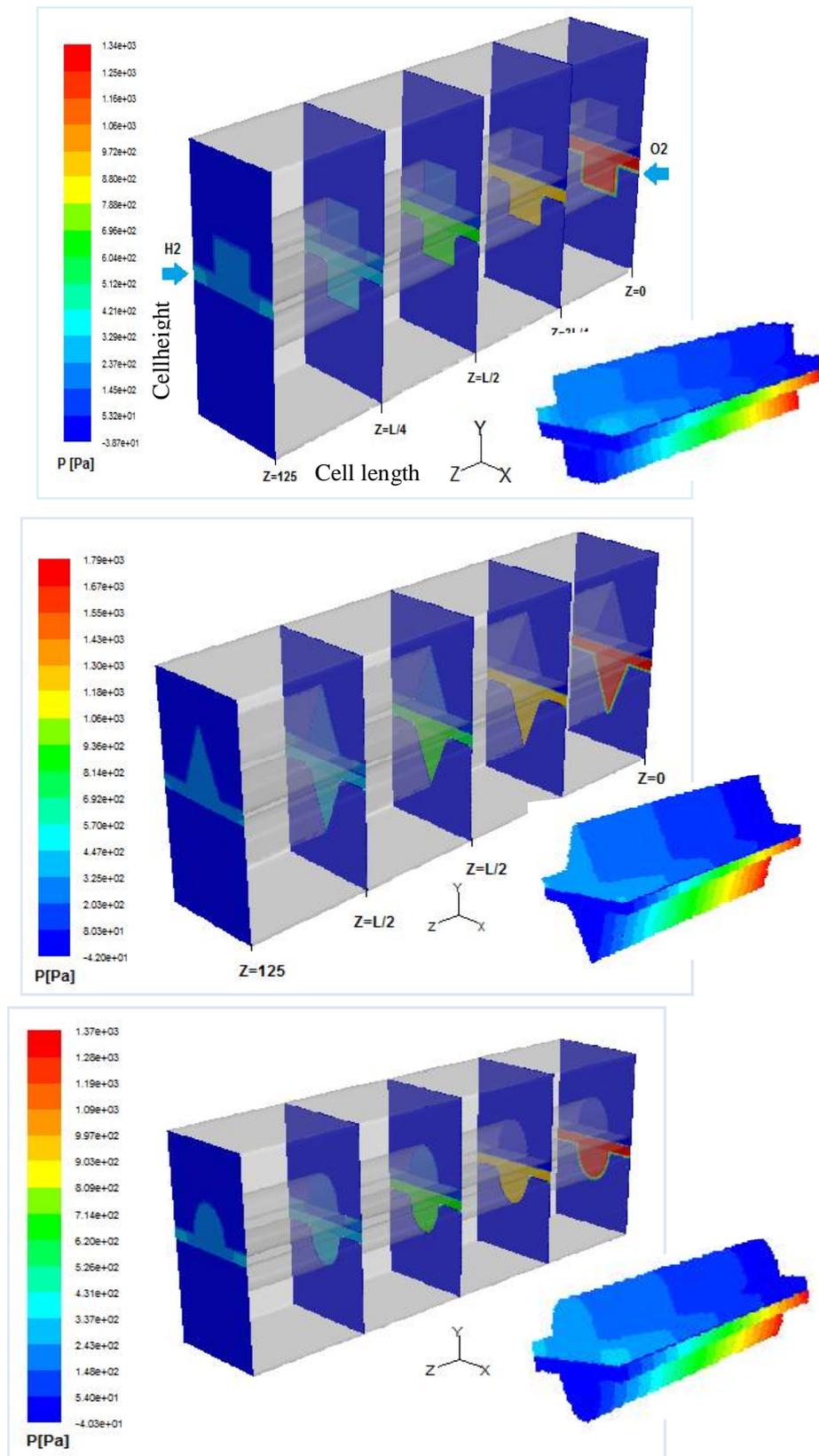


Figure 4.14 : Distribution de pression le long de la cellule pour les trois monocanaux à 0.4V.

1.2.7 Distribution du champ thermique

1.2.7.1 Effet de Joule

La distribution de la température dans la pile à combustible dépend fortement de la charge et l'activité des réactions électrochimiques. Par conséquent, le côté de la cathode est toujours plus chaud que le côté de l'anode. La génération de chaleur dans la cellule est due à des changements d'entropie causés par la réduction de l'oxygène ainsi qu'à d'autres mécanismes tels que la surtension ohmique (chaleur de Joule) et des irréversibilités dues à la surtension d'activation. De plus, une étude de *Lampinen* [122] a montré que la génération de chaleur à partir de la réaction anodique est négligeable par rapport à la réaction de la cathode. Par conséquent, seule la génération de chaleur cathodique est considérée.

La figure 4.15 montre les distributions de la température pour la forme rectangulaire avec et sans la source de chaleur associée à l'effet Joule lié au transport des protons dans la membrane et au transport des électrons dans les GDLs. La comparaison entre les figures (a) et (b) montre l'influence de cette source sur la distribution de la température à la surface de l'assemblage membrane-electrode (MEA). La figure montre une augmentation, non négligeable, de 3K du gradient de température en considérant l'effet de Joule. Ainsi, l'effet de Joule est pris en compte dans ce modèle.

1.2.7.2 Effet de la géométrie des canaux sur la distribution de la température

La figure 4.16 présente l'évolution de la température selon l'épaisseur de la cellule lorsque la température d'entrée de l'air (O_2) et de l'hydrogène est à $70^\circ C$ (343K) et la direction de la circulation des gaz est contre-courant. Cette évolution est obtenue pour les trois types de géométrie des canaux considérés à l'entrée, au milieu et à la sortie du canal. On remarque qu'il n'y a pas de gradient significatif à l'entrée du canal cathodique puis la température croît avec une pente plus prononcée dans la zone active cathodique. Les températures maximales sont situées à la membrane du côté de la cathode comme le montre la figure 4.16. Ceci est dû à la vitesse élevée de la réaction de réduction de l'oxygène et à la grande surtension d'activation. La température décroît à la température ambiante de $70^\circ C$ imposée à la surface externe de la cellule. La zone proche de l'entrée de la cellule est globalement chaude, cette zone étant encore très riche en gaz, la réaction y est prépondérante. On remarque une légère baisse de la température à l'approche de la zone de sortie en raison de la raréfaction des gaz réactifs. L'augmentation de température maximale est d'environ 13 K, la température dans la membrane reste inférieure à $90^\circ C$

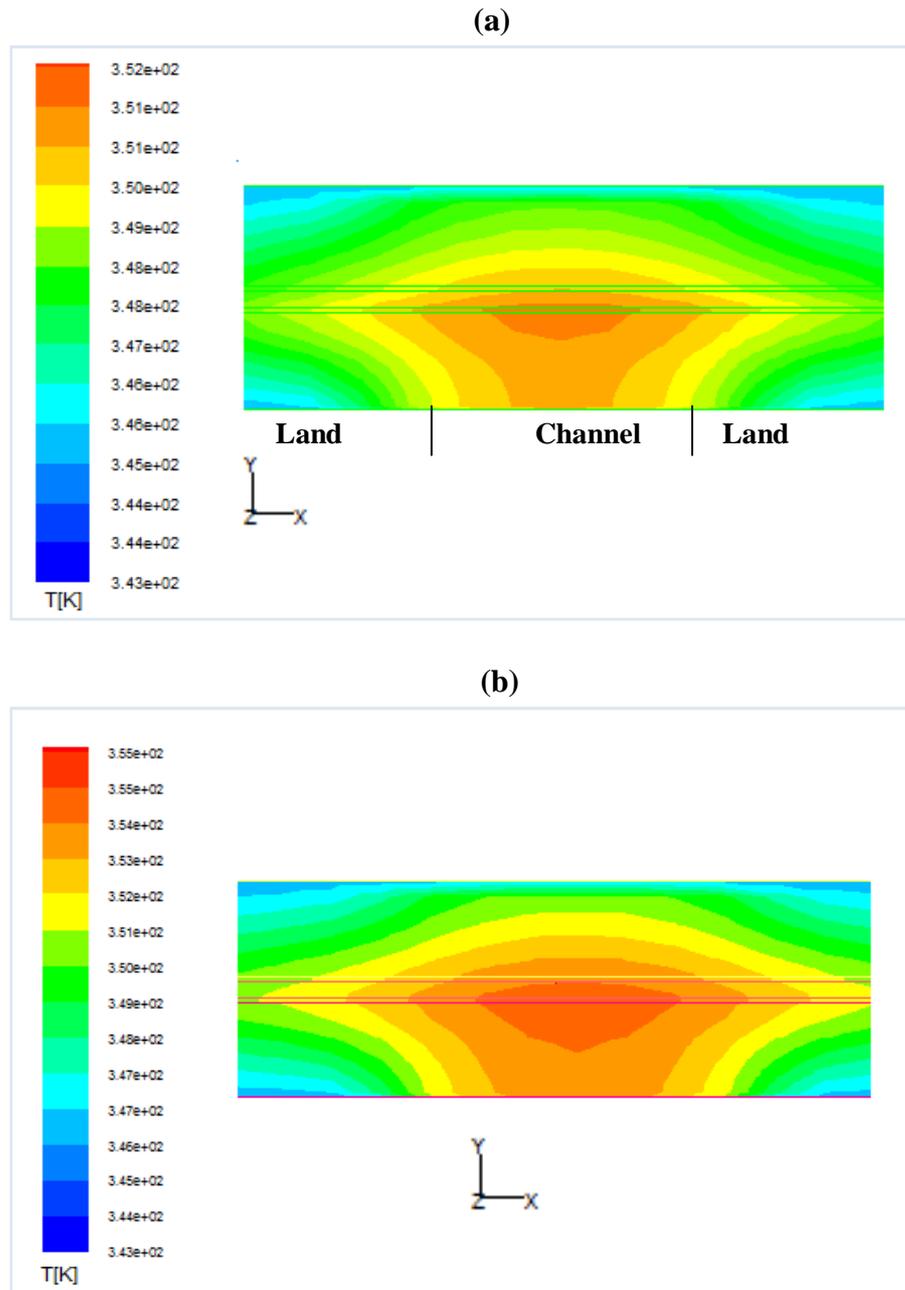


Figure 4.15 : Distributions de température à la surface de MEA dans la forme rectangulaire, (a) sans l'effet de Joule (b) avec l'effet de Joule à $V_{cell}=0.4V$.

Le comportement de la distribution de la température à l'entrée, au milieu et à la sortie de la cellule pour les trois formes de canaux est le même. Cependant, la Comparaison des distributions de température entre les trois formes de canaux révèle que la distribution de température la plus élevée se produit dans le canal rectangulaire par rapport aux canaux triangulaire et elliptique, la différence devient plus grande dans la région de l'assemblage membrane-électrode.

De façon globale pour la cellule, quelle que soit la section du canal utilisée, la température de la zone active cathodique reste plus élevée que celle de la zone active anodique en raison de la réaction électrochimique.

1.3 Effet de la largeur du canal

Les dimensions du canal est un facteur important qui peut affecter les performances de la cellule à travers la distribution des espèces de gaz réactif et produit dans les canaux, la diffusion au sein de la GDL et la surface active où la réaction chimique aura lieu (surface de contact). La figure 4.17 donne les profils des concentrations en hydrogène et en oxygène au niveau de la couche de catalyseur en utilisant des canaux triangulaires de différentes largeurs : 0.1mm, 0.3mm, 0.5mm, 0.7mm et une hauteur fixe de 0.6mm. On a choisi le canal triangulaire pour ses performances meilleures.

Les profils des fractions massiques de l'hydrogène dans la couche du catalyseur anodique le long de la cellule sont représentés dans la figure 4.17 (à gauche). En raison de la réaction d'oxydation dans la couche du catalyseur anodique où l'hydrogène diffusé, est consommé dans la direction de l'écoulement, la concentration de H_2 chute d'une quantité maximale à l'entrée ($Z = 0.125m$) à sa plus basse valeur à la sortie ($Z = 0$). La différence entre les quatre profils est clairement observée, la consommation nette d'hydrogène (différence de masse entre l'entrée et la sortie) est maximale lorsque la largeur du canal est de 0.1mm (4.2×10^{-1} à 1.7×10^{-1}) et elle est minimale pour la largeur de 0.7mm (4.1×10^{-1} à 3.8×10^{-1}).

Les profils des concentrations de l'oxygène consommé sont illustrés sur la figure 4.17 (à droite). Il est clair que la concentration d'oxygène diminue dans le sens de l'écoulement. L'oxygène est consommé en produisant de l'eau lors de la réaction électrochimique avec l'hydrogène. La consommation la plus forte de l'oxygène se situe dans le canal de largeur 0.1mm (2.04×10^{-1} à 1.71×10^{-10}) et la faible consommation se trouve dans le canal de largeur 0.7mm (1.9×10^{-1} à 1.1×10^{-1}).

Les résultats montrent que lorsque la largeur du canal augmente, les fractions massiques de H_2 / O_2 diminuent en conséquence de la réduction de la densité de courant moyenne.

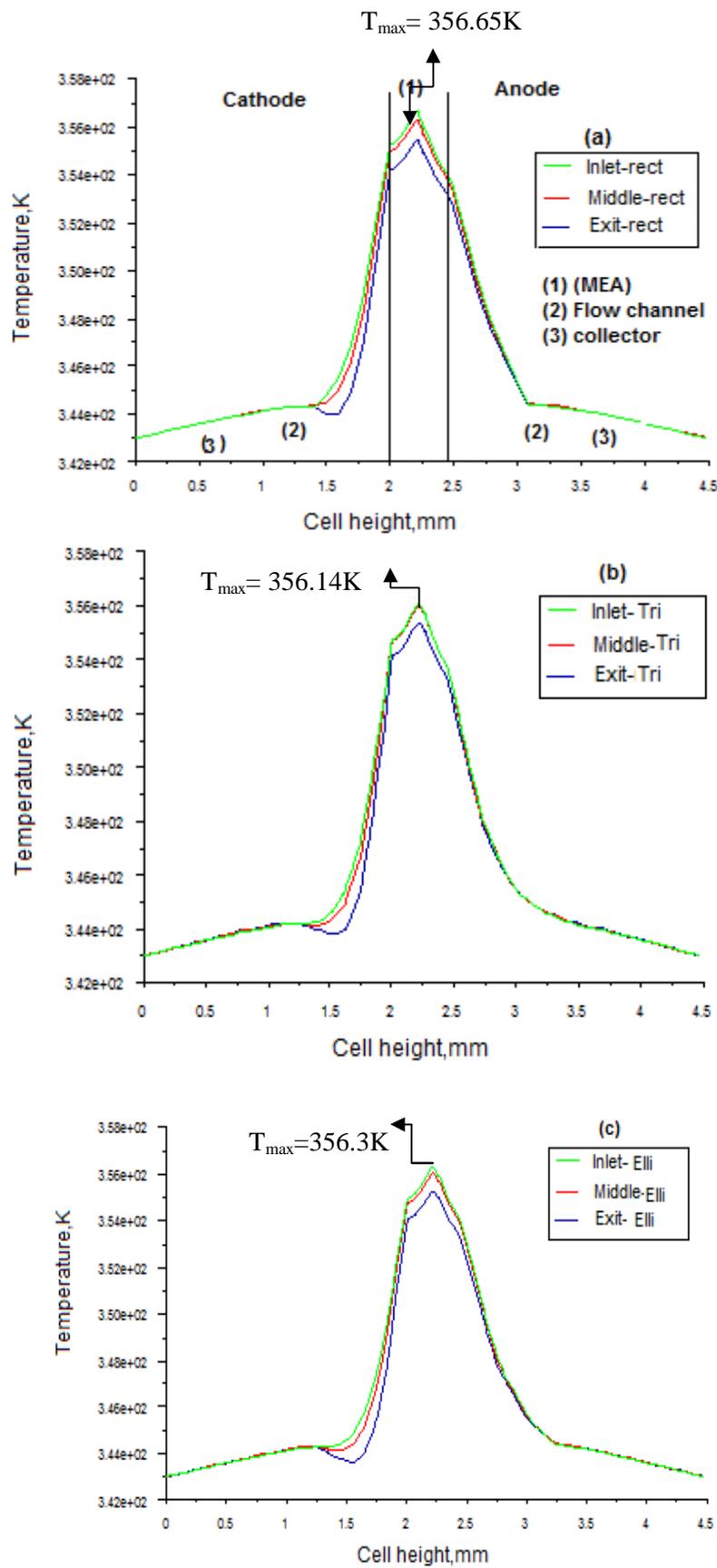


Figure 4.16: Profils de température selon l'épaisseur de la cellule dans les canaux (A) rectangulaire, (B) triangulaire et (C) elliptique à $V_{cell} = 0.4V$.

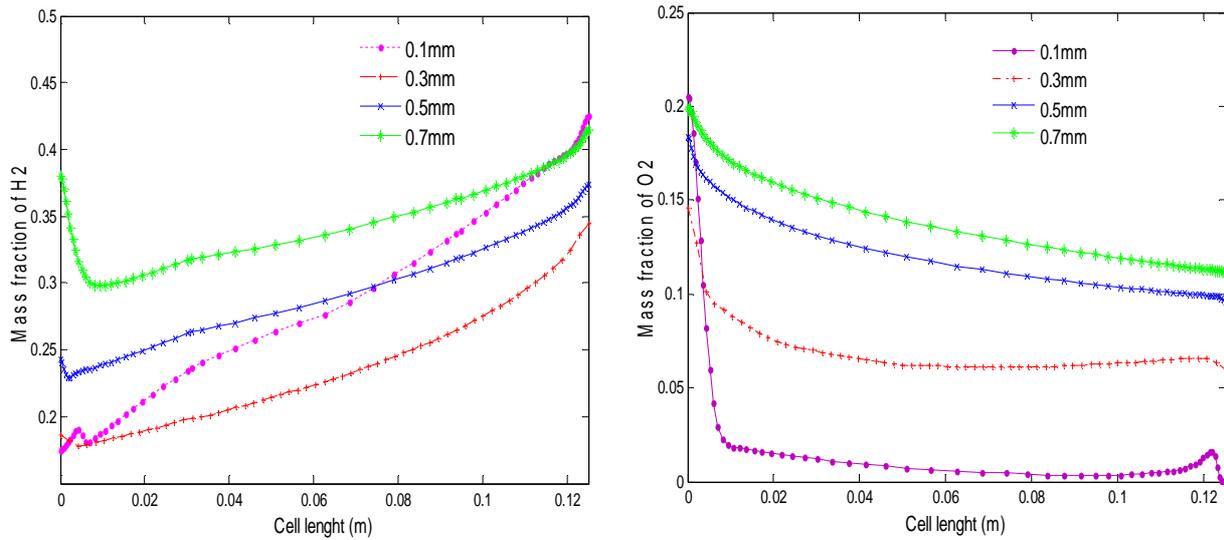


Figure 4.17 : Effet de la largeur du canal triangulaire sur la consommation des réactifs à la couche du catalyseur le long de l'écoulement ; Hydrogène (gauche), Oxygène (droite) à 0.4V.

1.4 Influence du taux d'humidité

L'humidification des gaz d'entrée a évidemment une influence majeure sur l'état de l'humidification interne de la cellule. Cependant, ces effets dépendent de la configuration du canal anodique et cathodique. Trois niveaux d'humidité : humidité basse, humidité élevée et enfin humidité très élevée ont été étudiés pour les géométries des canaux considérées dans ce travail. Le tableau 4.5 donne les fractions molaires pour chaque espèce à chaque niveau d'humidité.

Tableau 4.5

Valeurs des fractions molaires des espèces chimiques pour différents taux d'humidité [123].

	Humidité faible (47%)	Humidité élevée (65%)	Humidité très élevée (83%)
Anode			
H ₂	0.727	0.406	0.295
H ₂ O	0.273	0.594	0.705
Cathode			
O ₂	0.225	0.210	0.187
H ₂ O	0.024	0.085	0.203

1.4.1 Courbe de polarisation

L'effet de l'humidité relative (RH) sur la performance d'une pile à combustible PEM avec un monocanal rectangulaire à une tension de 0.4 V est montré dans la figure 4.18. Il est à noter qu'une humidité relative plus élevée des gaz d'entrée conduit à une performance meilleure de la cellule en raison de l'augmentation de l'échange des protons par la membrane humidifiée. Dans la figure 4.18, il est clair que l'effet de l'humidité relative sur les performances de la cellule est significatif dans des conditions de tension de fonctionnement basse. Cependant, dans des conditions de tension de fonctionnement élevée, l'influence de l'humidité relative sur la courbe de polarisation de la pile est négligeable. Ceci est dû principalement à la réduction de la cinétique de la réaction électrochimique. Il est donc essentiel d'humidifier le gaz d'entrée dans le cas de faible densité de courant.

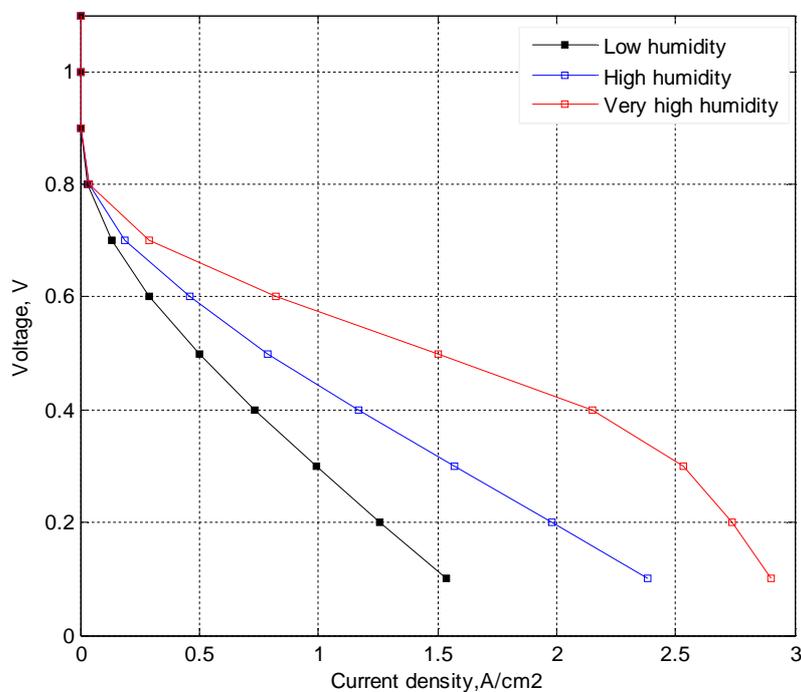


Figure 4.18 : L'effet de l'humidité relative des réactifs sur la courbe de polarisation pour un canal rectangulaire.

1.4.2 Consommation de l'oxygène

La concentration d'oxygène dans le canal d'écoulement cathodique est un paramètre très important pour déterminer les meilleures performances de la pile à combustible. La figure 4.19 illustre la variation de la fraction molaire de l'oxygène à la cathode sur la couche active en fonction de l'humidité relative des réactifs pour les trois sections transversales des canaux. La

concentration d'oxygène diminué le long du sens de l'écoulement, quel que soit le niveau d'humidification. Cette distribution décroissante de la concentration en oxygène résulte de la formation continue d'eau par la consommation d'oxygène et d'hydrogène par réaction électrochimique. D'autre part une forte distribution de la concentration en oxygène a été constatée à l'entrée du canal d'écoulement lorsque l'humidité était basse, à mesure que l'humidité augmentait la concentration en oxygène devenait moins importante, donc la meilleure consommation de l'oxygène est rencontrée à forte humidité. Toutefois, la meilleure consommation de l'oxygène est enregistrée dans le canal triangulaire à forte humidité relative (83%) (Tableau 4.6). Pour les canaux rectangulaire et elliptique la consommation est presque identique pour les taux d'humidité considérés.

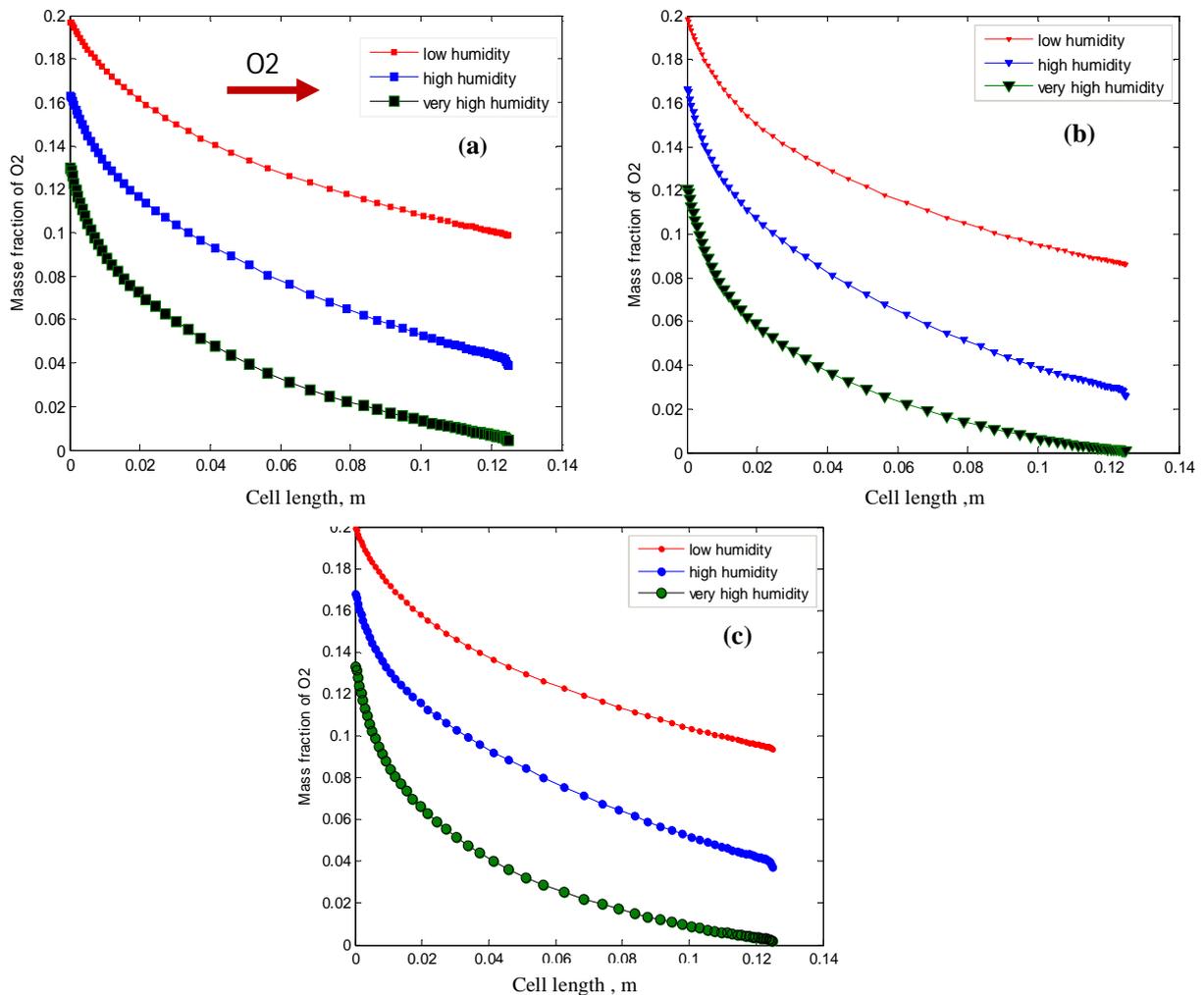


Figure 4.19 : L'effet de l'humidité relative sur la consommation de l'oxygène, sur la couche active le long de la cellule pour les trois formes géométriques des canaux :(a) rectangulaire, (b) triangulaire et (c) elliptique.

1.4.3 Contenu en eau dans la membrane (λ)

La teneur en eau dans la membrane, λ_{H_2O/SO_3} , est un paramètre important pour évaluer la gestion de l'eau des piles à combustible. Elle est également déterminée par l'équilibre entre la formation d'eau et trois processus de transport de l'eau à savoir le flux électro-osmotique, la rétrodiffusion et la diffusion de l'eau de la cathode à l'anode [124]. La teneur en eau est étroitement liée à la résistance de la membrane, elle est fonction de l'humidité des gaz voisins. Cette dernière est exprimée par l'activité de l'eau, a , qui est affectée par la pression totale [120,125, 87], elle est calculée à partir de la formule (3.61).

Tableau 4.6

Consommation de l'oxygène gazeux à la couche active à humidité relative très élevée (83%) pour les trois sections de canaux

Longueur Z (m)	Fraction massique d'O ₂		
	Rectangulaire	Triangulaire	Elliptique
0	0.129	0.120	0.133
0.005	0.104	0.092	0.102
0.010	0.091	0.077	0.079
0.015	0.078	0.065	0.073
0.04	0.051	0.039	0.044
0.08	0.018	0.011	0.013
0.112	0.009	0.003	0.005
0.118	0.007	0.002	0.004
0.122	0.006	0.001	0.003
0.125	0.004	0.001	0.002

Dans les conditions normales de fonctionnement, la teneur en eau doit être comprise entre 2 et 14 afin d'éviter un assèchement ($\lambda < 2$) ou une sur-humidification de la membrane ($\lambda > 14$), Ce qui correspond à une activité d'eau comprise entre 60 % et 100% [25].

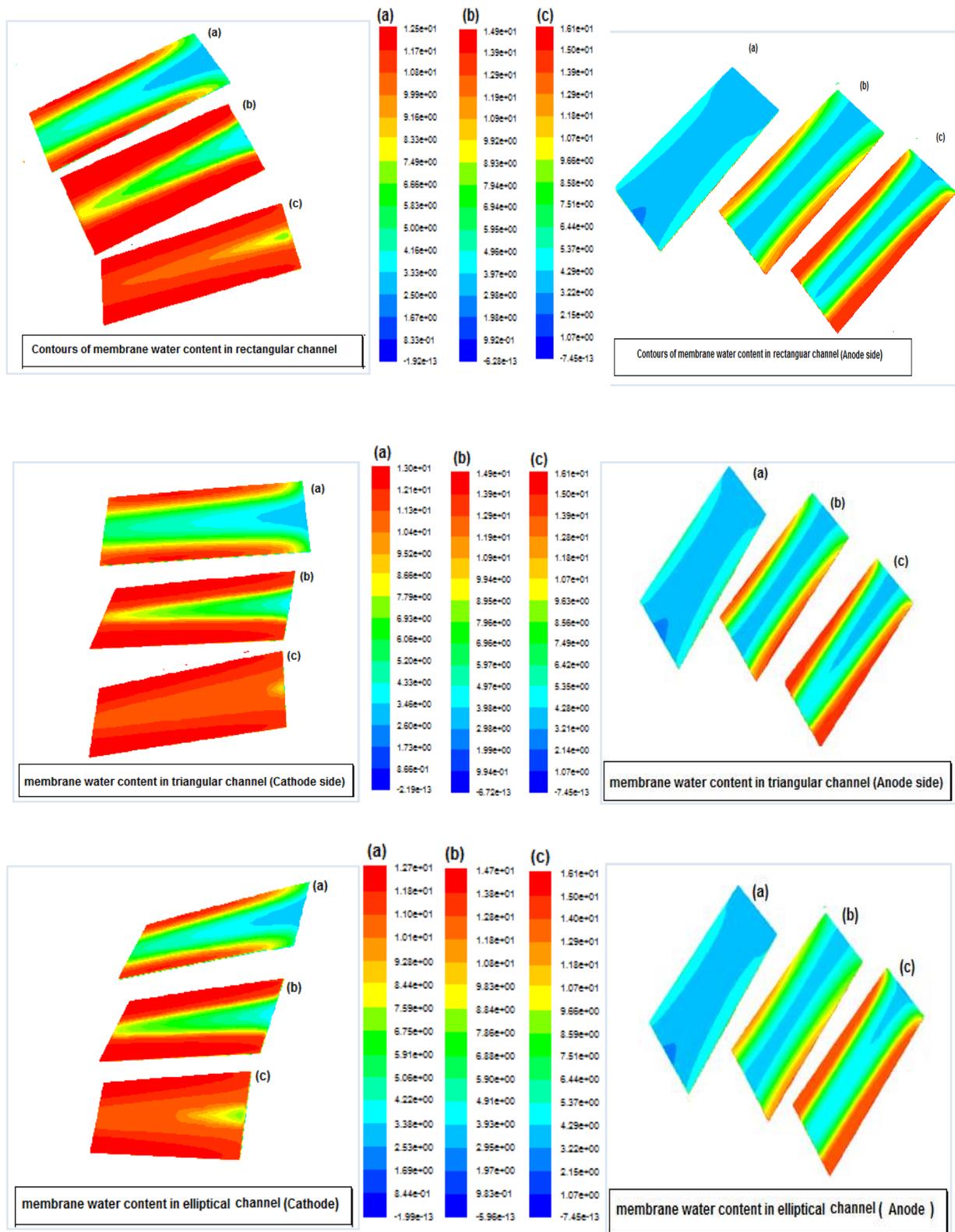


Figure 4.20 : Distribution du contenu en eau, λ , à la surface de la membrane selon la direction de l'écoulement pour les trois formes géométriques des canaux à différentes humidités relatives : 47%(a), 65%(b) et 83%(c) à 0.4V.

Une grande teneur en eau conduit à une résistance amoindrie de la membrane aux protons et réduit ainsi les pertes ohmiques, par conséquent, une meilleure performance est obtenue. Les valeurs prédites de λ à travers la membrane pour trois niveaux différents d'humidité des réactifs pour les sections considérées du monocanal sont montrées dans les figures 4.20 et 4. 21.

La quantité d'eau est élevée dans la membrane en raison du transport de l'eau par l'effet électro-osmotique de l'anode vers la cathode et la génération de l'eau par la réaction électrochimique. De plus, en raison de la présence d'eau dans la cathode plus que dans l'anode et par l'augmentation de l'humidité des réactifs, les teneurs en eau augmentent dans la membrane du côté cathodique (interface PEM-CL_c) par rapport au côté anodique (interface PEM -CL_a).

Pour le faible RH, les teneurs moyennes en eau ont augmenté mais de manière constante ou plutôt linéaire (une variation négligeable), elles ne sont observées que près de la sortie, tandis que la déshydratation de la membrane est prédominante près de l'entrée et au centre. Lorsque RH augmente, la zone à forte teneur en eau s'étend de la sortie vers le centre avec augmentation de la teneur en eau globale de la membrane.

Cependant, pour des RH très élevés, Le modèle prédit une distribution d'eau relativement uniforme avec une augmentation de la teneur en eau.

Pour la figure 4.21 les courbes qui correspondent à la variation de la teneur en eau (λ) des trois sections à différentes humidités sont tracées selon la ligne centrale de la membrane. À basse humidité, la variation est faible, le profil de la teneur en eau est sensiblement linéaire et le gradient augmente avec l'augmentation de RH, cependant ce n'est pas le cas pour le canal triangulaire où le gradient est très faible pour RH élevée de sorte que la distribution de la teneur en eau est plus homogène et la cellule est bien hydratée de l'entrée vers la sortie.

Pour des RH très élevés, une forte pente est observée. Ceci est dû à la forte rétrodiffusion de l'eau de la cathode à l'anode. La cellule est bien hydratée sauf près de l'entrée, mais Le noyage d'électrodes par de l'eau liquide n'est pas prévu car la teneur maximale en eau de la membrane est inférieure à 14. La teneur en eau de la membrane affecte le transport de l'eau à travers la MEA.

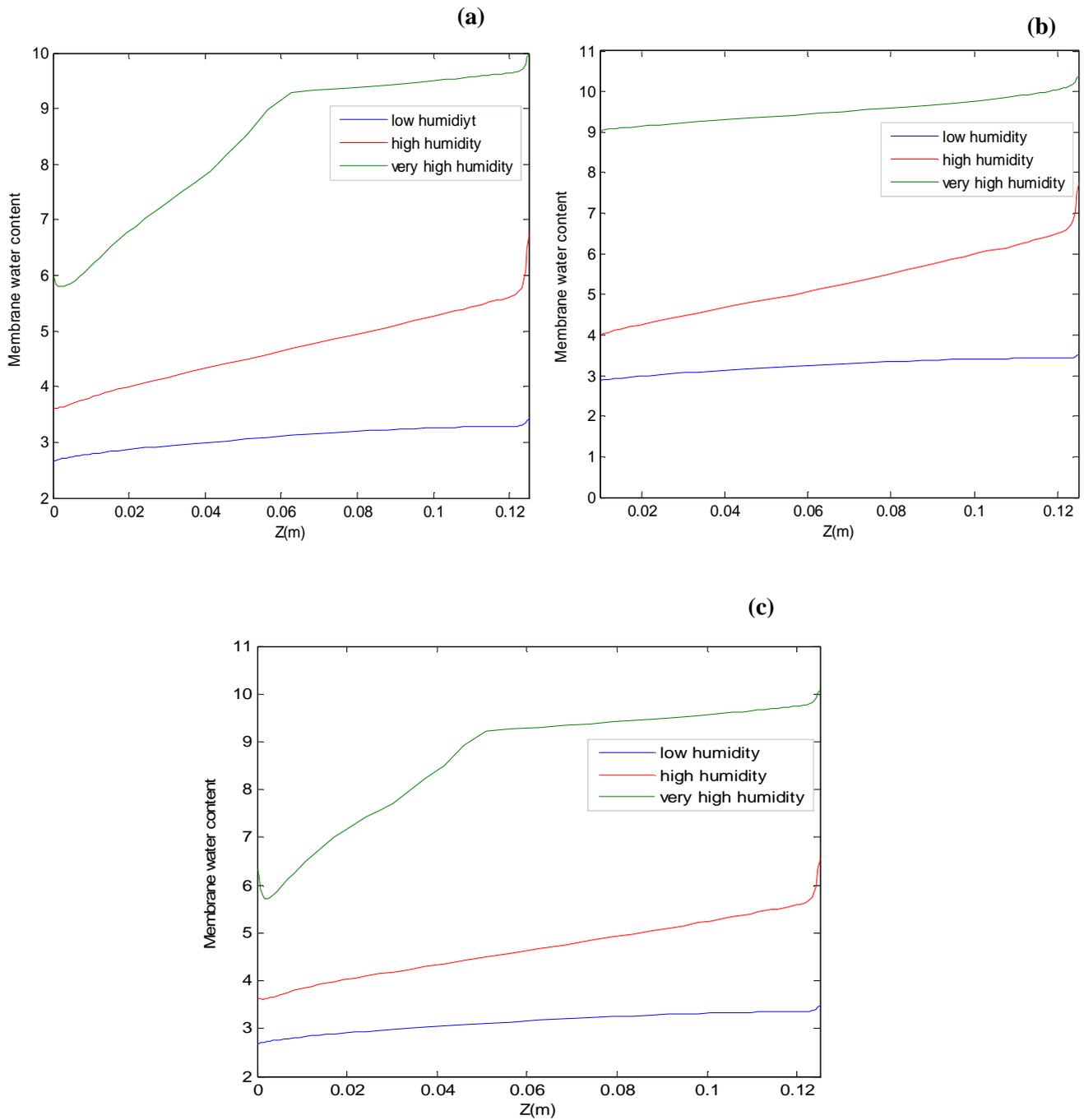


Figure 4.21: La variation du contenu en eau, λ , au milieu de la surface de la membrane selon la direction de l'écoulement pour les trois formes géométriques des canaux : (a) rectangulaire, (b) triangulaire et (c) elliptique à 0.4V.

1.5 Conclusion

Dans cette partie du dernier chapitre, nous avons validé et exploité le modèle 3D monophasique développé. Ce modèle a permis d'étudier les performances de la cellule à haute et basse tension de fonctionnement et d'effectuer une étude comparative des géométries rectangulaire, triangulaire et elliptique des canaux parallèles pour les PEMFC.

Les simulations ont révélé qu'à une tension de 0.8V, les performances de la cellule étaient insensibles à la forme du canal. Tandis qu'à 0.4V, l'effet de changer la géométrie des canaux est devenu apparent. Les résultats ont montré que l'effet de la forme des canaux était similaire entre les côtés anodique et cathodique. Les taux de consommation élevés d'hydrogène et d'oxygène se sont produits au niveau du canal triangulaire et le taux d'eau formé dans ce canal était environ 5% plus élevé que dans les canaux rectangulaires et elliptiques. En outre, les résultats ont établi que la densité locale et les distributions de vitesse à la cathode dépendaient fortement de la forme des canaux. La valeur de vitesse la plus élevée du mélange de gaz a été rencontrée dans le canal triangulaire. Sur la base d'un canal de forme triangulaire, les simulations ont montré qu'une consommation élevée de réactif était obtenue pour une largeur de canal de 0.1mm.

Les simulations ont montré que les performances de la cellule peuvent être considérablement améliorées en augmentant l'humidité relative ; situation où les deux gaz entrent complètement humidifiés dans la cellule, principalement pour les densités de courant élevées. Ceci est attribué à la perte ohmique réduite causée par l'augmentation de la teneur en eau dans la membrane qui conduit à l'amélioration de la conductivité ionique.

La teneur en eau élevée maintenue dans la membrane est obtenue à RH élevée afin d'améliorer la conductivité ionique.

Il convient de noter qu'à humidité relative très élevée, la forte consommation en oxygène et la meilleure humidification de la membrane ont été observées pour le canal de forme triangulaire.

Clairement, pour les conditions de fonctionnement utilisées dans cette étude, une performance élevée a été observée en utilisant une géométrie triangulaire pour les canaux de l'anode et de la cathode avec une largeur optimale de 0.1mm et une forte humidité relative.

Partie (II)

Modèle 3D de transport diphasique

Partie 2

2. Modèle 3D de transport diphasique

Dans la PEMFC, l'eau est un élément omniprésent, provenant à la fois de la réaction électrochimique et de l'humidification des gaz en entrée de la cellule. L'eau produite dans la couche de catalyseur cathodique peut être sous forme vapeur ou liquide. D'autre part, la température basse de fonctionnement de PEMFC et l'humidification excessive pourrait avoir comme conséquence la condensation de la vapeur d'eau. Un excès d'eau liquide dans les couches de diffusion gêne le transport des réactifs vers les sites réactionnels (phénomène de noyage) qui bloque les canaux d'écoulement de gaz ayant pour résultat un taux de flux d'air amoindri du côté de la cathode. La dualité du rôle de l'eau implique un bon contrôle de sa quantité dans chaque composant : des quantités excessives ou au contraire insuffisantes, peuvent conduire dans les deux cas à la diminution des performances et de la durée de vie de la PEMFC.

2.1 Modèle physique

Les différents éléments du modèle 3D diphasique sont similaires à ceux du modèle 3D monophasique en tenant compte de l'ensemble des composants constitutifs de la cellule à savoir les canaux d'écoulement des gaz et les collecteurs de courant, les couches poreuses (GDLs et CLs) et la membrane pour les deux coté anode et cathode. La géométrie et le maillage de la cellule ainsi que les conditions aux limites utilisés pour la présente simulation sont les mêmes que pour le modèle monophasique. Pour le modèle diphasique, en plus des données des tableaux 4.2 et 4.3, on considère les paramètres physico-chimiques nécessaires pour les simulations dans les couches poreuses donnés dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7
Paramètres physico-chimiques du modèle diphasique

Paramètre	symbole	Valeur	référence
Densité de courant d'échange, A/m ³	j_a^{ref}	1×10^9	[126]
Densité de courant d'échange, A/m ³	j_c^{ref}	1×10^4	[126]
Coefficient de transfert, anode	α_a	1	-
Coefficient de transfert, cathode	α_c	1	-
Angle de contact de GDL	θ_{GDL}	110°	[127]
Angle de contact de CL	θ_{CL}	95°	[127]

2.2 Hypothèses du modèle

Nous reprenons dans ce modèle les mêmes hypothèses de modélisation présentées dans les chapitres 3 et 4. Cependant, trois hypothèses supplémentaires sont à considérer :

- L'eau produite est supposée être en phase liquide et vapeur.
- Le changement de phase se produit uniquement dans les électrodes poreuses.
- La vitesse du liquide, V_l , est équivalente à la vitesse du gaz à l'intérieur du canal gazeux.

Le modèle mathématique développé est un modèle de transport diphasique dans les structures de la cellule, approché par le couplage des équations de transport, de transfert de masse et de chaleur et des réactions électrochimiques.

2.3 Solution numérique

Dans cette simulation numérique, la formation et le transport de l'eau liquide sont calculés en résolvant l'équation de conservation pour la fraction volumique de l'eau liquide, qui prend en compte le flux capillaire, le colmatage du milieu poreux et la tension superficielle dans un modèle tridimensionnel en régime stationnaire.

La mise en place et l'adaptation du modèle au code Fluent ont été réalisées par les UDFs (User Defined Functions) et les UDSs (User Defined Scalars). Les UDF ont été utilisées pour mettre en œuvre les propriétés d'écoulement, géométriques et des matériaux ainsi que les termes sources. En revanche les UDSs ont permis la modélisation de l'eau liquide, les potentiels dans la phase solide et la membrane. Le calcul a été effectué à double précision. La procédure de calcul établie est présentée dans l'organigramme de la Figure 3. 7

2.4 Résultats

Une pile à combustible à membrane échangeuse de protons doit maintenir un équilibre entre le niveau d'hydratation requis pour un transfert efficace des protons et un excès d'eau liquide pouvant entraver le flux de gaz vers les électrodes où les réactions ont lieu. Il est donc extrêmement important de comprendre l'écoulement diphasique de l'eau combiné aux flux d'hydrogène à l'anode ou de l'oxygène à la cathode.

Dans cette partie on cherche à déterminer l'impact de la présence d'eau liquide sur la distribution des espèces chimiques à l'anode, à la cathode et à la membrane. L'influence des conditions opératoires et des géométries des canaux sur le transport diphasique a également été étudiée.

2.4.1 Effet de la tension opératoire

2.4.1.1 Consommation d'oxygène et production d'eau vapeur

La distribution d'oxygène sur la couche du catalyseur est d'importance parce qu'elle détermine la densité de courant locale selon l'équation générale de *Butler-Volmer* (équation 3.8 et 3.9). Les profils de concentration de l'oxygène et de l'eau gazeuse à la surface catalytique pour différentes tensions de cellule sont présentés dans la figure 4.22.

Les courbes montrent que la consommation d'oxygène est considérable, dans le sens de l'écoulement, à basse tension (0.4V) c'est-à-dire à densité de courant élevée. En revanche, une réduction insignifiante de 0.4% de la concentration en oxygène à la surface de l'électrode est observée à 0.7V. Ceci est dû à l'augmentation du taux de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) avec la densité de courant.

L'augmentation des concentrations de l'eau est due à la production d'eau dans la couche de catalyseur du côté cathodique et son transport du côté anodique. La concentration en vapeur d'eau diminue avec l'augmentation du potentiel, ceci est une conséquence de la diminution de l'activité de la couche catalytique par rapport à la production d'eau. Pour un potentiel donné, lorsque la concentration d'oxygène diminue, la concentration de la vapeur d'eau augmente à la surface de l'électrode en raison de la réaction de production. Cependant, le taux de formation de l'eau est directement lié au taux de la réaction ORR, pour cela il est clair que lorsque le taux de consommation de l'oxygène est faible à 0.7V, le taux de production d'eau est également faible.

2.4.1.2 Transport de l'eau vapeur

Il est très important de connaître le transport de l'eau le long des canaux cathodique et anodique puisque la concentration en eau est étroitement associée à la conductivité ionique de la membrane. La figure 4.23 illustre les distributions des concentrations de la vapeur d'eau dans les côtés anodique et cathodique des CLs pour trois différents voltages, dans le plan XZ.

A basses tensions (0.4V et 0.5V) la quantité d'eau vapeur à la cathode est plus élevée qu'à l'anode, cette différence est dû à la réaction électrochimique (la production de l'eau) et à la migration élevée des protons de l'anode vers la cathode (flux électro-osmose). Le maximum est enregistré à l'entrée sous les dents du collecteur de courant (land area). Lorsque le voltage augmente, les molécules d'eau vont être entraînées de la cathode vers l'anode par diffusion moléculaire (flux diffusif) ce qui provoque une augmentation d'eau à l'anode et une diminution de celle-ci à la cathode, mais l'accumulation de la vapeur d'eau à la cathode reste supérieure à celle de l'anode. Même si cette accumulation n'est pas très importante, elle permet d'augmenter

la pression partielle de la vapeur jusqu'à ce qu'elle soit très proche de la pression de vapeur saturante. L'augmentation de la pression partielle de la vapeur d'eau entraîne une diminution de l'évaporation, ce qui conduit à l'augmentation d'eau liquide.

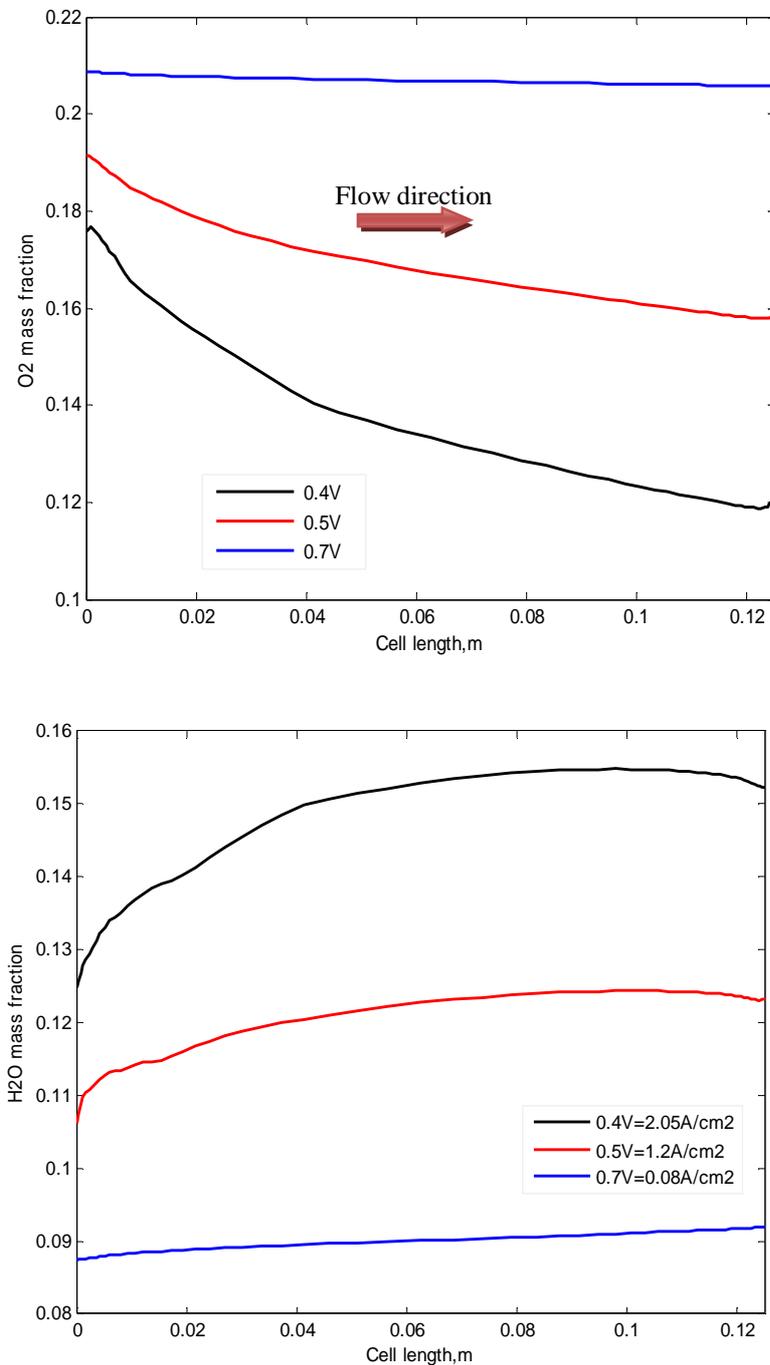


Figure 4.22 : Variation des fractions molaires de l'oxygène et de l'eau à la surface catalytique pour différentes tensions de la cellule.

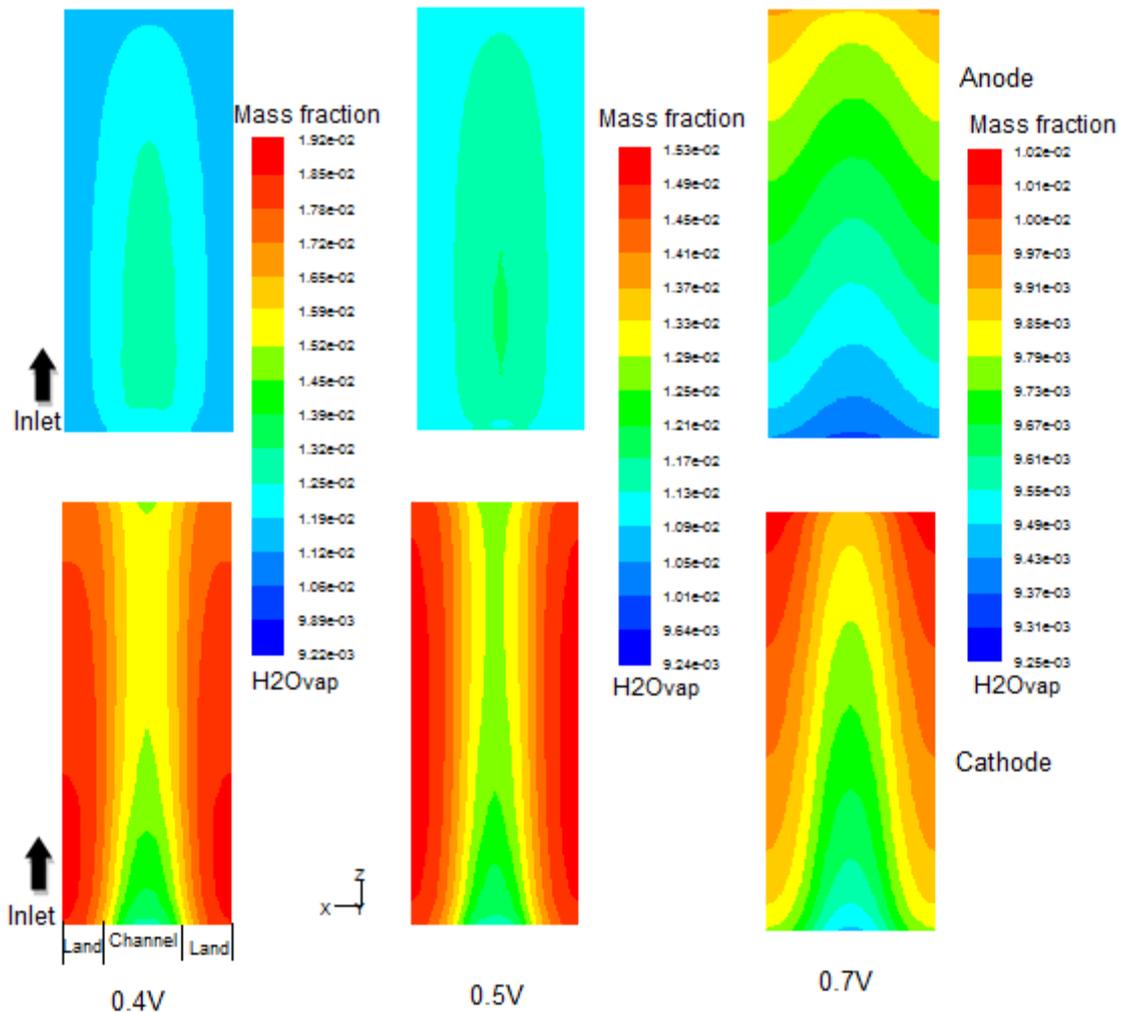


Figure 4.23 : Distribution des fractions massiques de l'eau vapeur dans les couches catalytiques anodique et cathodique à différentes tensions de la cellule.

2.4.1.3 Distribution d'eau liquide et teneur en eau

Saturation en eau (s)

La saturation en eau liquide, s , est définie comme la fraction volumique des pores ouverts occupés par l'eau liquide, c'est un paramètre clé caractérisant le flux diphasique dans les diffuseurs poreux et les canaux de la pile à combustible.

La figure 4.24(a) montre la distribution de l'eau liquide dans les diffuseurs poreux (GDL) (caractérisé par un angle de contact de 110°) pour trois tensions de fonctionnement. Il est clair que les zones de saturation en eau les plus faibles se trouvent dans le canal due à l'écoulement gazeux à l'interface du canal/couche de diffusion. L'eau liquide dans la cathode GDL peut être transportée à travers cette interface. Cependant, dans la région des dents, la saturation en eau est

maximale en raison de l'absence de l'écoulement gazeux et donc l'élimination de l'eau par diffusion est ineffective. En comparant les niveaux de saturation pour les trois différentes tensions, on constate que pour une basse tension le niveau de saturation est plus élevé par rapport à la haute tension. Cette différence dans le niveau de saturation est due au taux de la réaction de production de l'eau qui implique une augmentation de la pression partielle des vapeurs et la condensation de la quantité d'eau produite, en plus de la forte migration de protons à basse tension. Une saturation élevée représente une teneur en eau liquide importante.

Teneur en eau ($\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}$)

Le taux de gonflement de la membrane est représenté par la valeur caractéristique de la teneur en eau, λ . C'est le nombre de molécules d'eau présentes dans la membrane par site sulfonates. Cette hydratation s'accompagne d'une forte variation des dimensions de la membrane. Ainsi, dans le cas du Nafion117, l'épaisseur de la membrane passe de $1.78 \cdot 10^{-4}$ m (à l'état sec, λ faible) à $2.5 \cdot 10^{-4}$ m (à l'état humide, λ grand) pour un gonflement de 20 molécules d'eau par groupement sulfonates, soit une augmentation de l'épaisseur de 40% [128]. Par conséquent, le transport de l'eau par la membrane est très crucial pour simuler la concentration en eau. La détermination de la teneur en eau, λ , est également un facteur important qui affecte la résistance ohmique dans la membrane. Le maintien d'une quantité appropriée d'eau dans la pile à combustible afin d'éviter à la fois la déshydratation et la submersion de la membrane a été un problème critique pour assurer le bon fonctionnement de la cellule.

La figure 4.24(b) montre l'évolution de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}$ à travers la membrane selon le sens de l'écoulement pour une humidification de 63%. La figure montre clairement que la teneur en eau diminue avec l'augmentation de la tension du côté cathodique. Pour les basses tensions, le transport de l'eau de l'anode vers la cathode effectué par le flux électro-osmotique est dominant et l'emporte sur le transport de l'eau par diffusion dans la direction opposée qui entraîne un dessèchement de la membrane de côté anode et donc des pertes ohmiques élevées. La diffusion de l'eau est limitée par la rétraction des pores de la membrane due à la déshydratation. Par conséquent, le transport de l'eau par rétrodiffusion n'est pas suffisant pour empêcher la déshydratation de la membrane. Pour obtenir des rendements élevés, la quantité d'eau contenue dans la PEMFC doit être dans une gamme appropriée, suffisante pour hydrater la membrane sans perturber le transport du gaz réactif. La valeur maximale de la teneur en eau obtenue à partir de l'équation (3.61) est 16.8, une valeur essentielle pour un équilibre liquide dans la membrane ; niveau complètement hydraté. La figure 4.24(b) donne des valeurs de la teneur en eau de 15.0,

14.7 et 10.4 pour les tensions de 0.4V, 0.5V et 0.7V respectivement. Ces valeurs indiquent une bonne hydratation de la membrane aux basses tensions, et donc, l'humidification des gaz à l'entrée n'est pas nécessaire.

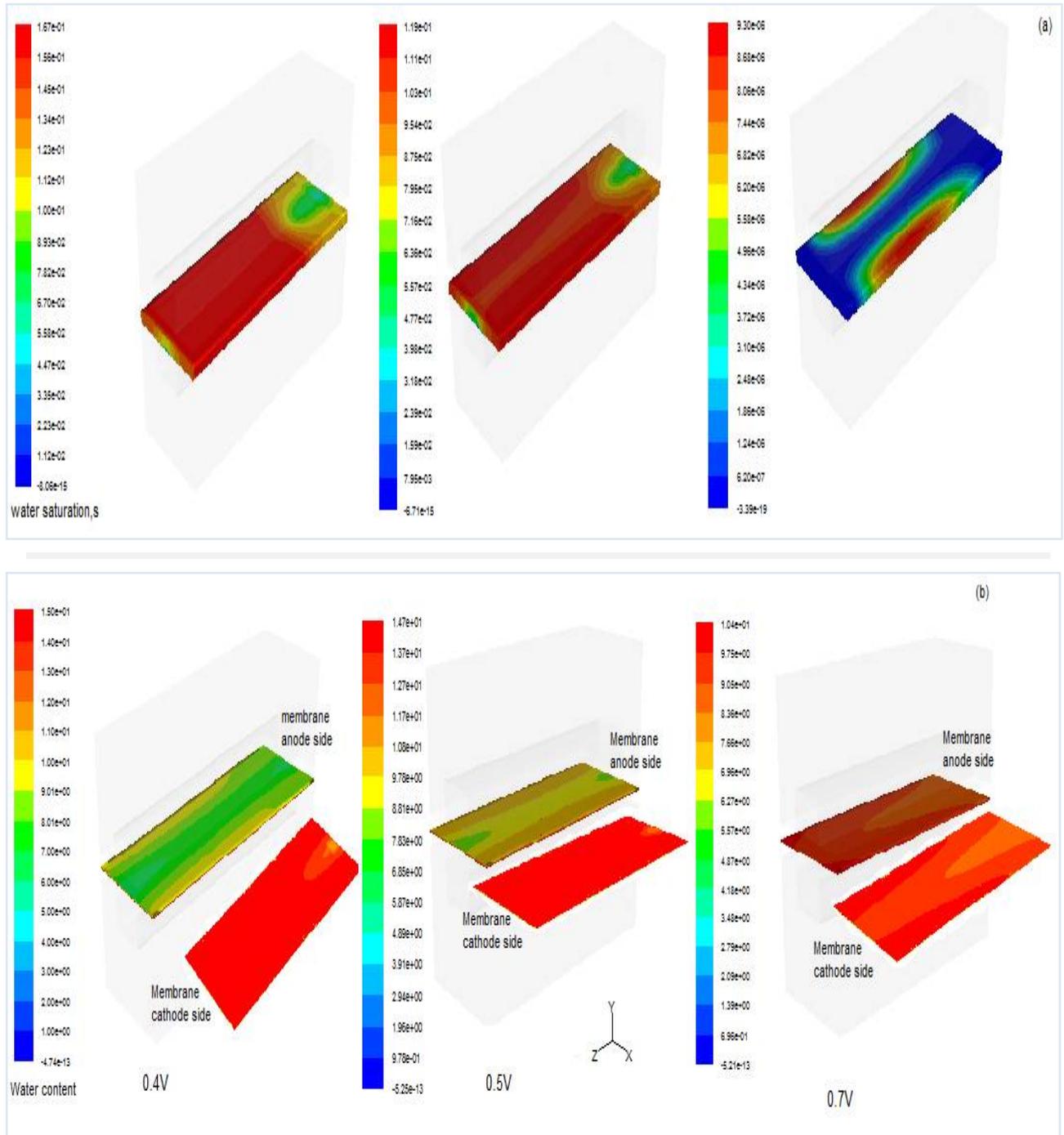


Figure 4. 24: Distribution de (a) saturation en eau liquide dans la cathode GDL (b) teneur en eau dans la membrane à différentes tensions de fonctionnement.

2.4.1.4 Conductivité protonique (σ_{mem})

Un autre paramètre important lié à la présence d'eau (liquide et vapeur) dans la PEMFC est la conductivité de la phase membranaire, σ_{mem} . C'est la conduction protonique ou ionique du matériau de la membrane comme complément de la demi-réaction à la cathode.

La conductivité protonique dépend de la teneur en eau et de la température de la membrane. En comparant les courbes illustrées dans la figure 4.25, on peut stipuler que la conductivité protonique augmente au côté cathodique et diminue au côté anodique lorsque la tension diminue, en raison de la production excessive d'eau pour les tensions basses. À 0.7V la production d'eau est insignifiante (taux de réactions électrochimiques bas) et la conductivité est relativement faible provoquant ainsi une perte ohmique importante qui nécessite un apport d'eau par un système d'humidification externe. La présence d'eau liquide affecte la teneur en eau de la membrane et modifie donc sa conductivité ionique.

2.4.1.5 Densité de courant

La figure 4.26 illustre les profils de la densité de courant dans la couche catalytique cathodique, générée par le mouvement des électrons, pour trois différentes tensions de la cellule. La variation de la densité de courant est causée par les effets combinés de la consommation des réactifs, de l'hydratation / déshydratation de la membrane et de la production d'eau. La figure 4.26 indique que la variation de la densité de courant est insignifiante lorsque la cellule fonctionne à haute tension (0.7V), ceci s'explique par le fait que la teneur en eau liquide devient faible à tension élevée (Figure 4.24 a). En revanche, à basse tension, un gradient important de la densité de courant locale devient remarquable à la sortie de la cellule.

2.4.2 Effet de la géométrie des canaux

L'étude de l'influence de la géométrie des sections des canaux pour un écoulement diphasique sur la performance de la pile a été effectuée sous une tension constante de 0.4V, à forte humidité relative (RH=63%) et avec une alimentation à contre-courant d'air et d'hydrogène.

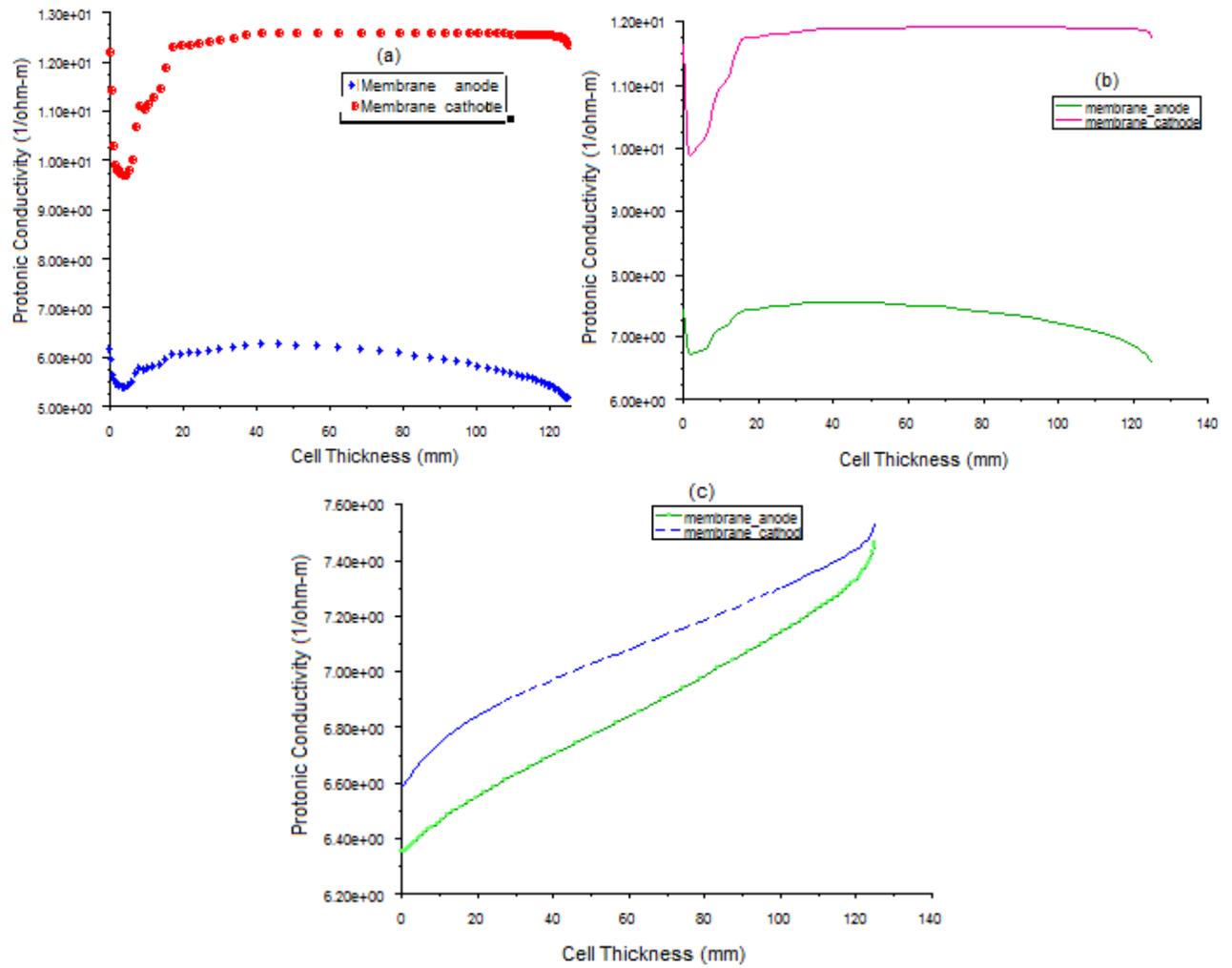


Figure 4.25 : Conductivité protonique à l’interface membrane/catalyseur : (a) 0.4V, (b) 0.5V, (c) 0.7V (Conditions opératoires: $P_{a/c} = 2 \text{ atm}$, $T_{\text{cell}} = 70^\circ\text{C}$, $RH_{a/c} = 63/63\%$, $SR_{a/c} = 2/2$).

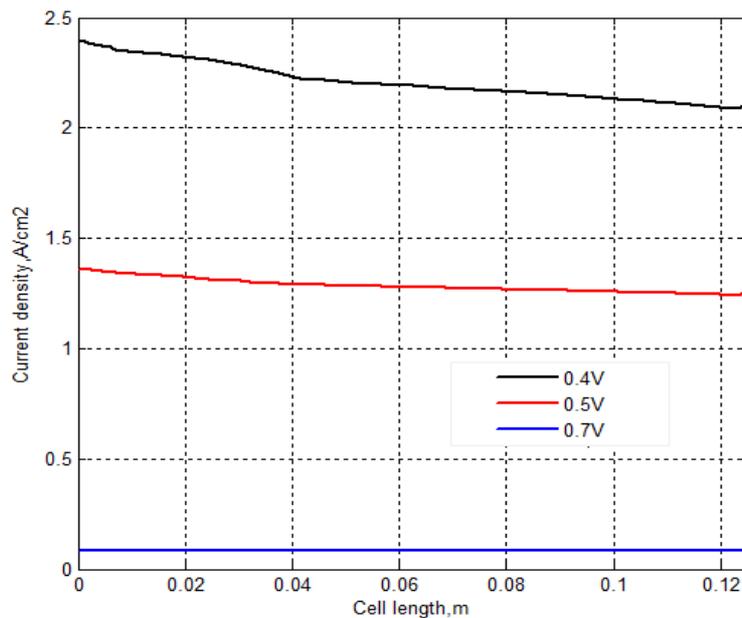


Figure 4.26: Distribution de la densité de courant à différentes tensions de fonctionnement.

2.4.2.1 Distribution des espèces chimiques

Les profils de la concentration en oxygène (O_2) et de la vapeur d'eau (H_2O_{vap}) le long du canal et de la GDL cathodique sont illustrés dans la figure 4.27 pour les trois sections du canal. La figure montre que la consommation d'oxygène et la formation d'eau sont étroitement liées. Une légère diminution de la concentration en O_2 s'observe le long du canal et une diminution plus large apparaît dans la GDL de l'entrée jusqu'à la sortie due essentiellement à la présence d'eau liquide qui bloque le transport de l'oxygène à travers la GDL.

Le transport de masse d' O_2 du canal vers la GDL est principalement dû à son gradient de concentration (diffusion), cet effet est également partiellement influencé par la composante de la vitesse (convection) à l'intérieur du milieu poreux. En revanche, la fraction massique de la vapeur d'eau augmente le long du canal et de la GDL cathodique en raison de la réaction électrochimique d'oxydo-réduction au niveau de la cathode entraînant la formation d'eau et de la migration de l'eau de l'anode à la cathode par le flux électro-osmotique. Cette augmentation est directement proportionnelle à la consommation d'oxygène.

Au niveau de l'anode l'hydrogène diminue légèrement de l'entrée à la sortie, à la fois dans le canal d'écoulement et dans le support poreux (GDL) à cause de l'absence d'eau liquide, comme illustré dans la figure 4.28. La fraction molaire d'hydrogène à la surface de la GDL est très proche de sa valeur dans la ligne central du canal anodique. Les petites molécules d'hydrogène diffusent facilement, leur distribution est donc uniforme [129]. Dans le canal anodique, la fraction molaire de l'hydrogène gazeux est maintenue quasiment constante jusqu'à la fin du canal. La diminution de cette fraction est de l'ordre de 10^{-3} qui correspond à la consommation de H_2 . Une fraction molaire sensiblement constante de H_2 ne signifie pas que celui-ci n'est pas consommé. En raison de la vitesse axiale décroissante de l'hydrogène gazeux, le débit molaire de H_2 dans le canal diminue de façon monotone.

Parallèlement, la fraction molaire de la vapeur de H_2O augmente légèrement en raison de l'humidification du gaz anodique dans les conditions de fonctionnement et atteint la valeur d'environ 0.18 à la sortie du canal.

Selon la figure 4.27, on observe que plus d'oxygène est consommé dans le canal triangulaire puis elliptique, la fraction massique de l'oxygène, à la sortie, est plus faible que dans le canal rectangulaire.

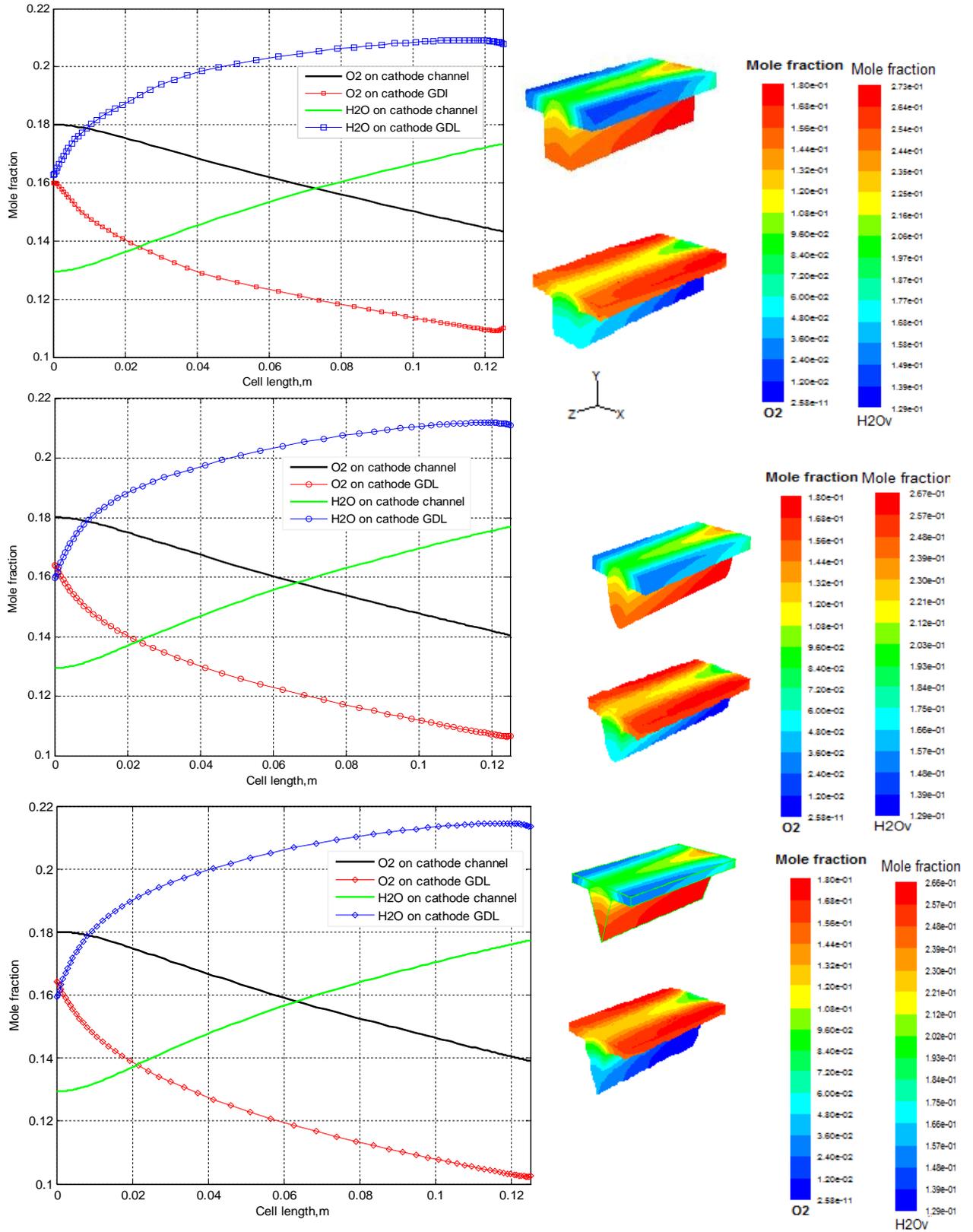


Figure 4.27: Fractions molaires de l'oxygène et de l'eau vapeur dans le canal et la GDL cathodique pour différentes sections des canaux (Conditions opératoires : 0.4V, $T_{cell}=70^{\circ}C$ $\zeta_a=\zeta_c=2$, $P_{cell}=2atm$, contre-courant).

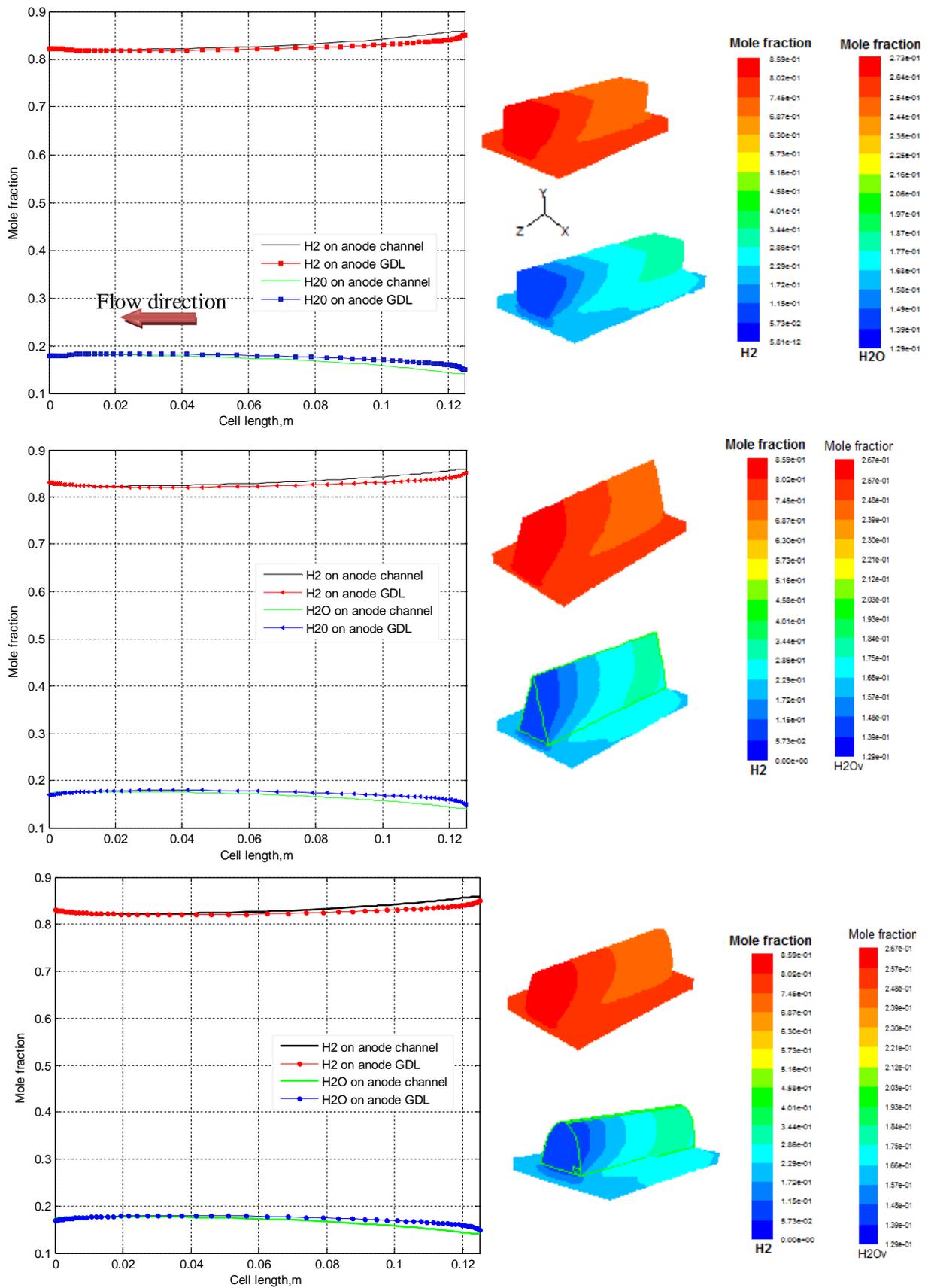


Figure 4.28 : Fractions molaires de l’hydrogène et de l’eau vapeur dans le canal et la GDL anodique pour différentes sections des canaux (conditions opératoires : 0.4V, $T_{cell}=70^{\circ}C$, $\zeta_a=\zeta_c=2$, $P_{cell}=2atm$, contre-courant).

2.4.2.2 Saturation en eau liquide

La figure 4.29 expose la saturation en eau liquide, s , dans la couche GDL à différentes sections des canaux pour une tension de fonctionnement de 0.4V. Pour les trois sections des canaux, le minimum de saturation en eau liquide apparaît à l'entrée du canal puis augmente graduellement le long de la direction de l'écoulement. Bien que plus d'eau liquide soit produite dans les couches poreuses près de l'entrée du canal d'écoulement en raison du taux de réaction électrochimique élevé, le fort débit massique d'oxygène dans les couches poreuses génère une force de cisaillement élevée qui conduit l'eau liquide en aval du canal, de sorte que les concentrations d'eau liquide augmentent progressivement dans le sens de l'écoulement. Les saturations en eau liquide sont plus basses sous les canaux que sous les nervures car les forces de cisaillement produites par le flux de réactif dans les couches poreuses sous les canaux sont plus grandes que sous les nervures et le flux de convection est plus faible dans cette région.

Par comparaison des trois différentes sections du canal, on constate que la saturation en eau liquide dans la couche poreuse est plus élevée pour le canal rectangulaire, sa valeur maximale est presque le double des valeurs pour les canaux triangulaire et elliptique. L'eau liquide s'accumule beaucoup plus dans le canal rectangulaire.

Les différences de saturation entre les trois formes de canaux peuvent être expliquées par la distribution du champ d'écoulement dans le canal.

Aux faibles tensions de fonctionnement, la réaction électrochimique produit de grandes quantités d'eau liquide. Si cette eau liquide n'est pas éliminée mais s'accumule dans les pores de la GDL et CL, les résistances au transport d'oxygène augmentent, ce qui réduit la performance de la cellule.

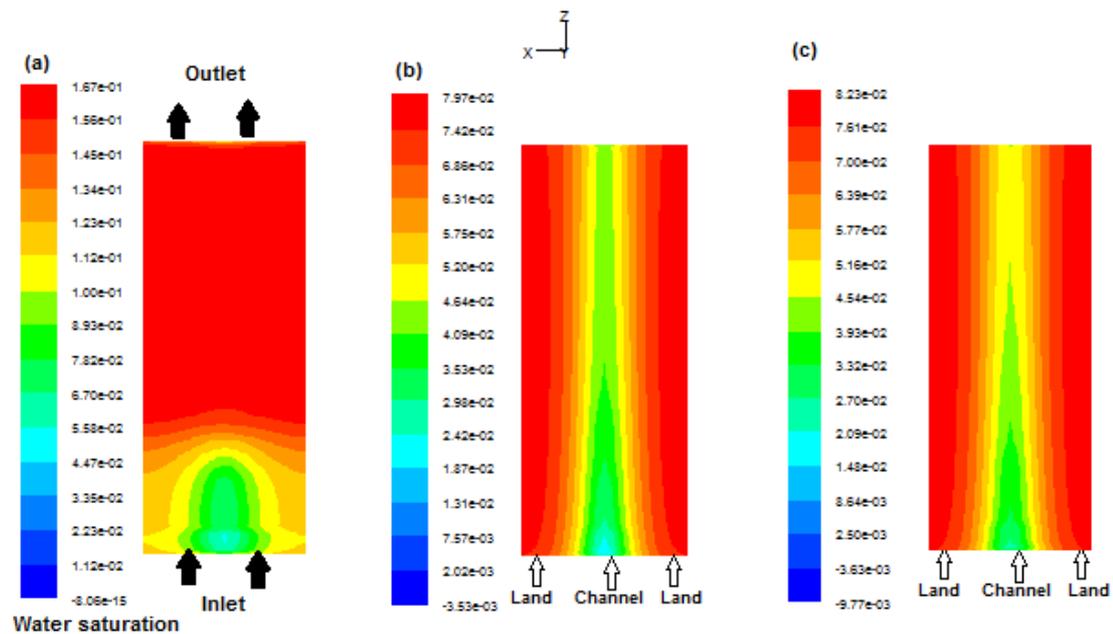


Figure 4.29 : Distribution des fractions volumiques de l'eau liquide dans la couche poreuse à 0.4V pour trois formes des canaux (a) Rectangulaire, (b) Triangulaire, (c) Elliptique.

2.4.2.3 Distribution de la température

L'étude thermique d'une PEMFC est indispensable, car l'augmentation de la température peut sécher la membrane et même entraîner sa rupture alors que sa diminution favorise la condensation de l'eau qui peut la noyer.

La figure 4.30 présente la variation de la température selon l'épaisseur de la cellule à l'entrée, au milieu et à la sortie de la cellule sous une tension constante de 0.4V.

La température du côté cathode est supérieure à celle du côté anode. Ceci est dû à la génération de chaleur par la réaction ORR dans la couche de catalyseur cathodique qui est beaucoup plus grande que la génération de chaleur du côté anodique par la réaction HOR. D'autre part, la densité de courant d'échange de la réaction anodique est supérieure de plusieurs ordres de grandeur de la réaction cathodique. La génération de chaleur dans les couches de catalyseur est transférée à la fois par convection et par conduction dans toutes les régions de la PEMFC qui entraîne une augmentation de la température de la pile. À basse tension (0.4V), l'augmentation de la température est élevée compte tenu de l'augmentation du taux de réaction et du flux de courant.

Les courbes de la figure 4.30 montrent clairement que la température maximale se situe dans la région proche de la couche de catalyseur cathodique dans la MEA en raison de la réaction exothermique de réduction de l'oxygène. La distribution de la température dans la membrane n'est pas linéaire en raison de la chaleur générée par l'effet de Joule. De plus, les trois graphes montrent clairement, une distribution uniforme de la température de la région d'entrée jusqu' à la région de sortie.

En outre, par comparaison des variations des températures pour l'écoulement monophasique (Figure 4.16) et l'écoulement diphasique, on trouve que la température dans le modèle diphasique est inférieure d'environ 3K à celle dans le modèle monophasique. Cette différence peut être expliquée par le fait que pour les écoulements diphasiques le changement de température se récupère dans le changement de phase.

Le comportement des distributions des températures pour les trois sections du canal considérées est le même avec une légère différence dans les valeurs maximales. Toutefois, la forme triangulaire présente la plus basse température.

2.4.2.4 Saturation en eau en fonction de la température

La température de la PEMFC a un grand effet sur le fonctionnement des cellules et sur l'accumulation de l'eau à l'intérieur des canaux d'écoulement. À basses températures l'eau liquide s'accumule dans les canaux et bloque le flux d'air, ceci provoque un manque d'oxygène atteignant les emplacements actifs dans la couche de catalyseur et diminue donc la performance des cellules. Lorsque la température augmente, la quantité d'eau liquide dans les canaux est réduite puisque le taux de condensation de la vapeur à températures élevées est plus lent qu'aux basses températures [130]. En outre, quand la température des cellules augmente, les pertes de charge à la cathode diminuent ; il y a moins d'eau liquide dans les couches de diffusion de gaz et dans les canaux d'écoulement.

L'effet de la température sur la saturation en eau liquide dans la GDL est illustré dans la figure 4.31. On remarque que lorsque la température de la cellule augmente, la saturation en eau liquide diminue pour les formes triangulaires et elliptiques des canaux. En revanche, pour la forme rectangulaire, la variation est sensiblement linéaire avec une diminution de 0.6% seulement de la valeur initiale. Ceci peut être attribué à la possibilité que le noyage est plus grand dans la forme rectangulaire car l'eau accumulée peut réduire la surface de contact entre le gaz réactif et le catalyseur.

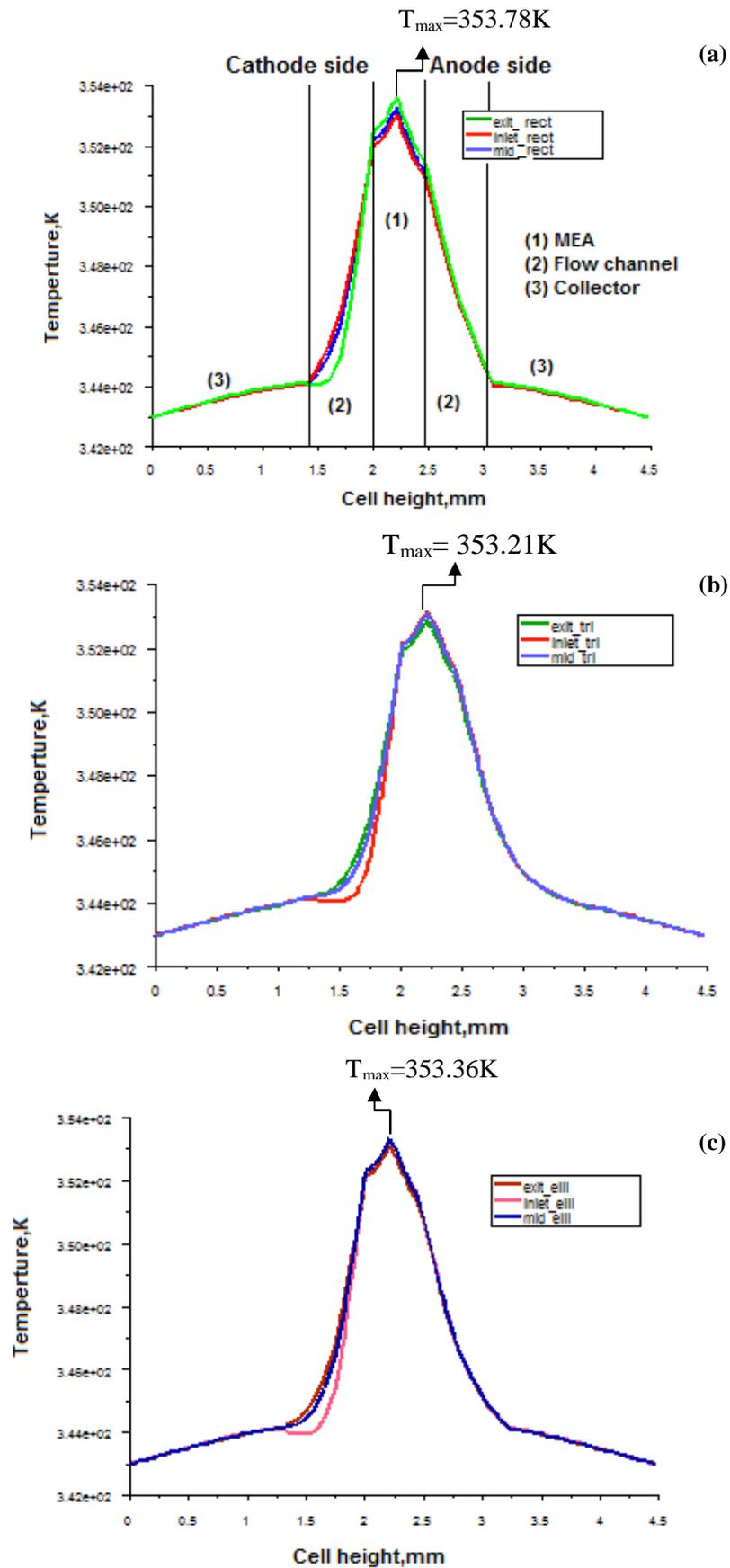


Figure 4.30 : Profils de température selon l'épaisseur de la cellule dans les canaux (a) rectangulaire, (b) triangulaire et (c) elliptique à $V_{cell}=0.4\text{V}$.

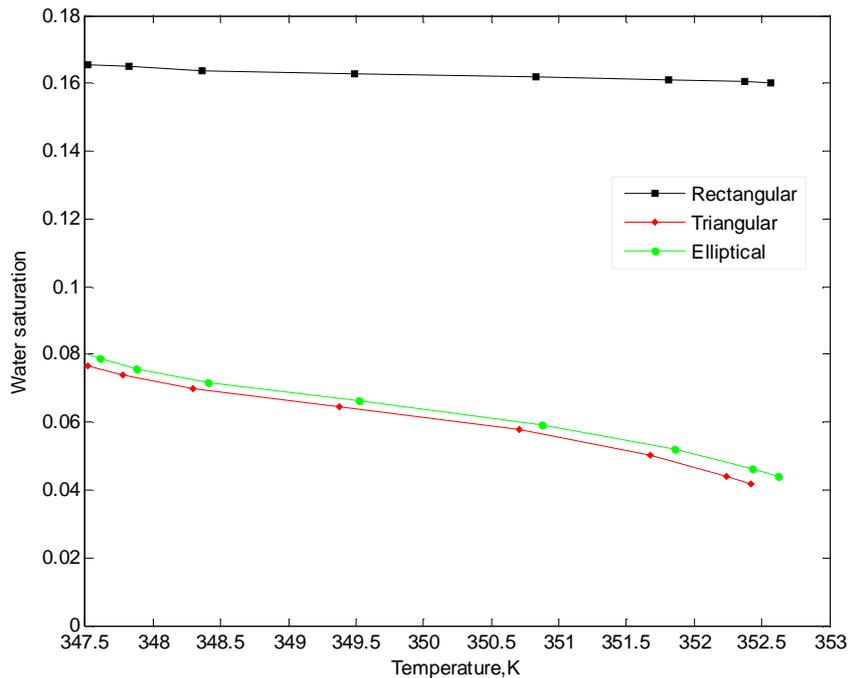


Figure 4.31 : Impact de la température de la cellule sur la saturation en eau liquide à 0.4V pour les sections rectangulaire, triangulaire et elliptique.

L'impact significatif de la variation de la saturation en eau avec la température est que la gestion de la chaleur et de l'eau sont fortement couplées et ne devraient pas être étudiées séparément.

2.4.2.5 Densité de courant

La comparaison de la distribution de la densité de courant pour les trois canaux dans le modèle diphasique est illustrée dans la figure 4.32. Dans la zone (1) on observe clairement que la densité de courant à l'entrée de la cellule est la plus faible surtout pour la section rectangulaire ($1.97\text{A}/\text{cm}^2$), c'est la région dite 'dent' dans laquelle la saturation en eau est élevée ce qui engendre une condensation et donc une accumulation d'eau liquide. Néanmoins, la densité est améliorée à l'interface dent-canal (à 0.6mm), est prend sa valeur maximale ($2.31\text{A}/\text{cm}^2$ pour le canal elliptique) où la saturation est la plus faible. Puis, elle décroît progressivement dans le canal (région 2) vu la difficulté d'éliminer l'eau par diffusion dans cette région.

Le même comportement de la densité de courant s'observe pour les trois géométries des canaux considérées. Cependant, on note que les formes triangulaire et elliptique donnent des valeurs de densité de courant très proches, alors que pour la forme rectangulaire les valeurs sont beaucoup plus faibles en raison de l'accumulation plus étendue de l'eau liquide dans ce canal (Figure 4.29).

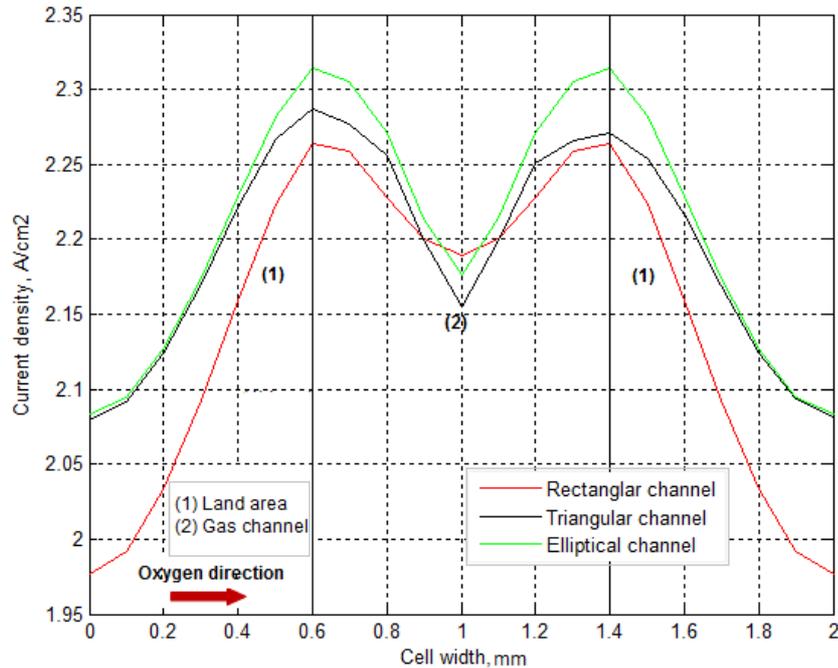


Figure 4.32 : Distribution des densités de courant à la surface catalytique selon la distance latérale de la cellule pour les trois monocanaux à 0.4V.

Les valeurs des densités de courant diminuent de manière significative dans le modèle diphasique par rapport au modèle monophasique (Figure 4.12) en raison de la formation d'eau liquide et l'augmentation des pertes de concentration.

2.4.3 Consommation de l'oxygène dans les modèles monophasique et diphasique

Puisque l'activation de la réaction de réduction de l'oxygène est un facteur limite de la cinétique électrochimique, la comparaison entre les modèles monophasique et diphasique est faite à travers la consommation de l'oxygène à la surface catalytique cathodique (Figure 4.33). Une diminution considérable de la fraction massique de l'oxygène est observée dans le modèle monophasique. Cependant, la consommation d'oxygène à la surface catalytique est beaucoup plus faible dans le modèle diphasique en raison de l'accumulation d'eau liquide qui bloque l'accès d' O_2 aux sites actifs de la CL.

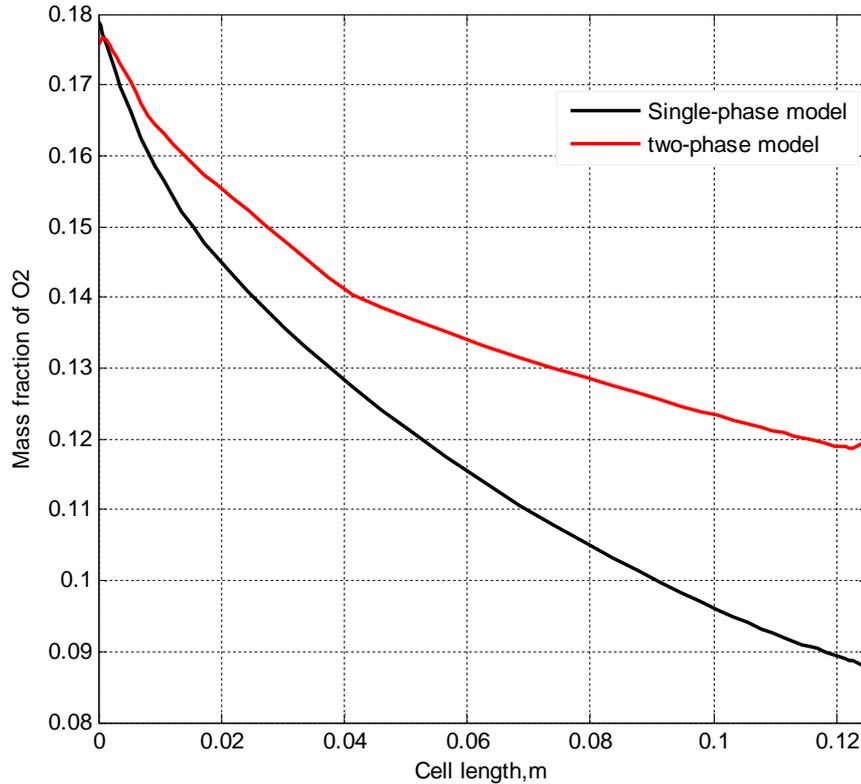


Figure 4.33 : Fractions molaires de l'oxygène à la surface catalytique pour le canal rectangulaire à 0.4V dans les modèles monophasique et diphasique.

2.4.4 Courbe de polarisation

La figure 4.34 donne les courbes tension-courant issues des modèles monophasique et diphasique. On constate que les modèles diphasique et monophasique donnent des résultats similaires sur la majeure partie de la courbe de polarisation. La différence notable existe à forte densité de courant. La prise en compte de l'eau liquide engendre un courant limite plus faible que dans le cas monophasique. Ce résultat provient du fait que l'eau liquide limite le transport des gaz. Dans les calculs d'écoulement monophasique, on néglige le volume occupé par l'eau liquide et ses effets sur la performance de la pile.

Il est à noter que la présence d'eau liquide n'a pas un impact négatif sur les performances de la cellule, ce n'est que lorsque la quantité d'eau devient importante que la performance de la pile s'affaisse [131], on parle alors du noyage, i.e. chute sévère du voltage due à la présence d'eau liquide dans les électrodes. De plus, une faible quantité d'eau liquide peut même avoir des effets positifs par la diminution de la résistivité de la membrane.

On en déduit donc que le modèle monophasique tend à bien représenter le comportement global de la pile.

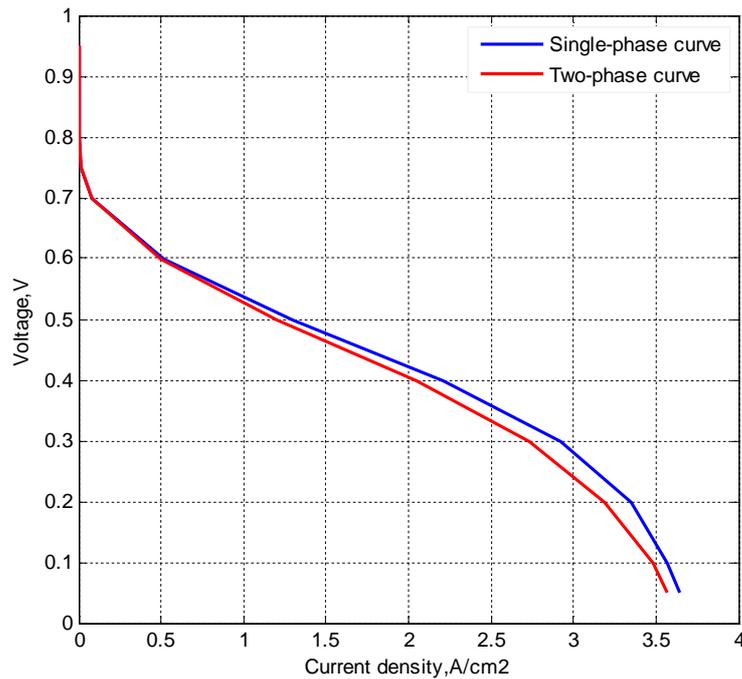


Figure 4.34 : Courbes de polarisation issues des modèles monophasique et diphasique pour le canal rectangulaire (condition opératoire $V_{\text{cell}}=0.4\text{V}$, $P_{\text{cell}}=2\text{atm}$, $T_{\text{cell}}=70^{\circ}\text{C}=343\text{K}$, $\alpha_a=\alpha_c=1$).

2.5 Conclusion

Comme les PEMFC fonctionnent à des températures nettement inférieures à 100°C , la vapeur d'eau formée par les réactions chimiques peut se condenser en particulier à des densités de courant élevées. En effet, l'apparition de l'eau liquide par condensation est directement reliée à l'évolution de la pression de vapeur saturante le long du canal qui dépend elle-même de la variation de la température.

L'eau produite par la réaction électrochimique à la surface de l'électrode cathodique est transportée dans la membrane par plusieurs mécanismes : l'effet électro-osmotique, la diffusion moléculaire par le gradient de concentration et par la convection due au gradient de pression. Comme l'eau liquide maintient la membrane hydratée, elle peut bloquer la diffusion des gaz si sa quantité est importante, ce qui réduit la vitesse de diffusion et la surface efficace de la réaction, et donc la performance de la PEMFC.

Les simulations révèlent qu'à basse tension, la consommation d'oxygène à la surface catalytique est considérable et la concentration de la vapeur d'eau augmente en raison de la réaction de production. La quantité d'eau vapeur à la cathode est plus élevée qu'à l'anode à

cause de la réaction électrochimique et le flux électro-osmose. La membrane est bien hydratée et la conductivité protonique est importante. Le gradient de la densité de courant est remarquable.

La diminution insuffisante de la fraction massique de l'oxygène sur la couche catalytique indique que l'accumulation d'eau liquide bloque l'accès d'O₂ aux sites actifs de la CL.

Les distributions des fractions molaires des espèces chimiques dans le canal d'écoulement et la GDL sont insensibles à la forme des sections des canaux. Cependant, l'eau liquide s'accumule beaucoup plus dans le canal rectangulaire et engendre une diminution de la densité de courant. Le comportement de la distribution de la température pour les trois formes du canal est le même, toutefois, le canal rectangulaire présente une variation quasiment linéaire. Les valeurs des densités de courant diminuent de manière significative dans le modèle diphasique par rapport au modèle monophasique à cause de la formation d'eau liquide.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

Afin de minimiser les effets des futures crises énergétique et environnementale, il est indispensable de développer d'autres alternatives énergétiques. La pile à combustible (PAC) s'avère être très prometteuse comme alternative à l'utilisation des énergies fossiles. Elle est vue comme une source d'approvisionnement en énergie écologique, durable et rentable, ce qui la place en position d'études et de recherches variées. Des programmes intensifs ont été lancés pour développer les PACs et en particulier les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). C'est ce qui traduit le nombre important d'études qui y sont consacrées et dont nous avons fait mention au début de nos travaux par une revue bibliographique. La viabilité, l'efficacité, et la robustesse de la technologie des PEMFC reposent sur la compréhension et la maîtrise des phénomènes physiques et chimiques mis en jeu pour une large plage de fonctionnement.

L'objectif de notre travail est la contribution à l'étude de la performance de la PEMFC. Pour cela, nous avons développé un modèle numérique tridimensionnel en régime stationnaire pour les phénomènes de transfert de masse et de chaleur et d'étudier l'écoulement des fluides sous l'influence de plusieurs paramètres géométriques et de fonctionnement dans les différentes parties d'une cellule élémentaire de pile à combustible. Dans le cadre du développement de cette modélisation, l'analyse de la littérature a permis de choisir de manière pertinente les paramètres utilisés pour l'établissement des simulations.

Deux modèles numériques ont été élaborés, destinés respectivement aux transports monophasique et diphasique de l'eau couplés au transfert thermique et à la cinétique électrochimique dans une pile de type PEMFC à géométrie plane avec des canaux en parallèles, rectilignes et caractérisés par trois formes différentes: rectangulaire, triangulaire et elliptique. L'écoulement est parfaitement parallèle et contre-courant.

Le modèle monophasique tient compte du transport massique du mélange gazeux dans les canaux et les diffuseurs poreux, et l'eau dans la membrane, ainsi que le transfert thermique dans l'ensemble de la cellule ; l'assemblage-membrane-électrode et les canaux des gaz. En revanche, le modèle diphasique tient compte du transport de matière et de chaleur en présence d'eau liquide dans les diffuseurs poreux.

Au cœur de la cellule les principaux phénomènes sont considérés, en particulier l'écoulement des gaz, le transfert des masses et de chaleur. C'est ainsi que par utilisation du code de calcul Fluent et ses fonctions UDF (Used Defined Function) pour l'adapter à notre modèle, nous avons pu, à travers la prise en compte des équations de transport, de continuité et d'énergie apporter une réponse significative à ces phénomènes thermofluidiques.

La validation du modèle développé a été réalisée par des données expérimentales issues de la littérature sur un cas simple consistant en une monocellule avec un canal de forme rectangulaire. La comparaison a été portée sur la densité de courant. Un bon accord entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux a été observé.

D'après les résultats obtenus, il est clair que la géométrie des canaux, l'humidité relative et la densité de courant ont une grande influence sur les phénomènes de transfert de masse et de chaleur, et sur les performances de la cellule. Sur la base du modèle monophasique, on peut résumer les effets constatés dans les points suivants :

- La forme de la section des canaux à gaz et les dimensions du canal ont une grande influence sur les phénomènes de transfert de masse et de chaleur, et sur les performances de la cellule à forte densité de courant (basse tension).
- Une section triangulaire des canaux est légèrement préférable à une section elliptique et encore plus à une section rectangulaire en raison de l'élévation du taux de consommation d'hydrogène et d'oxygène et de la production d'eau vapeur dans ce canal.
- Les distributions de vitesse, de pression et de température à la cathode dépendent fortement des formes des canaux. La vitesse du mélange gazeux et le gradient de pression sont plus élevés pour la forme triangulaire, quant à la température de la cellule, la valeur maximale se trouve dans le canal rectangulaire.
- Les performances de la cellule peuvent être considérablement améliorées en augmentant l'humidité relative. Lorsque l'humidité des côtés anodique et cathodique diminue, les performances de la cellule diminuent également.
- Une consommation élevée de réactifs est obtenue pour un canal de forme triangulaire de 0.1mm de largeur.

Le fonctionnement d'une pile avec condensation de la vapeur d'eau en eau liquide mérite d'être modélisé au vu de nombreux résultats expérimentaux signalant la présence d'eau liquide en sortie. Pour le modèle diphasique, les résultats sont résumés dans les points suivants :

- Les simulations révèlent une bonne hydratation de la membrane aux basses tensions et donc une conductivité protonique importante.
- La distribution non uniforme de la densité de courant est due au non uniformité de la distribution de l'oxygène, à la vitesse de transport vers la surface active, ainsi qu'aux effets de saturation en eau liquide.
- La quantité d'eau liquide dans les GDL de flux parallèle diminue avec l'augmentation de la température.
- Les distributions des espèces chimiques dans le canal d'écoulement et la GDL sont insensibles à la forme des géométries des canaux.
- Contrairement aux autres canaux, le canal rectangulaire présente la saturation en eau liquide dans la couche poreuse la plus élevée et donc la densité de courant la plus faible.

On peut comparer des résultats issus des modèles diphasique et monophasique afin d'appréhender les limitations du modèle sans eau liquide dans les électrodes.

- La température dans le modèle diphasique est inférieure à celle dans le modèle monophasique.
- La densité de courant diminue dans le modèle diphasique par rapport au modèle monophasique en raison de la formation d'eau liquide et l'augmentation des pertes de concentration.
- La consommation d'oxygène à la surface catalytique est beaucoup plus faible dans le modèle diphasique en raison de l'accumulation d'eau liquide qui bloque l'accès d'O₂ aux sites actifs de la CL.
- Les modèles diphasique et monophasique donnent des résultats similaires sur la majeure partie de la courbe de polarisation, cependant, la différence est remarquable à forte densité de courant.
- La prise en compte de l'eau liquide engendre un courant limite plus faible que dans le cas monophasique.

Au vu des résultats obtenus, il apparaît donc primordial de modéliser la problématique de la gestion de l'eau, afin de pouvoir imposer des conditions d'opération tendant à induire une bonne humidification interne. Ce facteur nuit fortement au transport des gaz et peut se traduire par une forte diminution des performances de la pile.

En conclusion, ce travail est d'intérêt, il a démontré l'utilité de la modélisation pour la compréhension des phénomènes physiques internes et la prédiction et l'amélioration du comportement des piles à combustible de type PEM.

Actuellement, de nombreuses piles à combustible fonctionnent avec une architecture des canaux en serpentin. La réalisation d'un modèle numérique avec une telle géométrie en régime diphasique est donc une perspective majeure afin de vérifier ou non que ce motif est le plus intéressant en terme de rendement énergétique et performance électrique.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Sequeira, C.A.C., Environmental Oriented Electrochemical, Instituto Superior Tecnico Technical University of Lisbon, Lisbon, Portugal, Elsevier, 1994.
- [2] Wiesener, K., "N₄-chelates as electrocatalyst for cathodic oxygen reduction", *Electrochimica Acta*, Vol.31, No.8, pp.1073-1078, 1986.
- [3] Boudellal, M., La Pile A Combustible : Structure Fonctionnement Application, Dunod, Paris, 2007.
- [4] Birgersson, E., Mathematical Modeling of Transport Phenomena in Polymer Electrolyte and Direct Methanol Fuel Cells, Department of Mechanics, Royal Institute of Technology SE-100 44 Stockholm, Sweden, 2004.
- [5] Kordesch, K., and Simander, G., Fuel Cells and Their Application, VCH, Weinheim, Germany, 1996.
- [6] Adamson, K. A., Stationary Fuel Cells: An Overview, Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, 2007.
- [7] Coursang, J. F., *Modélisation de Pile à Combustible à Membrane de Polymère en 3D*, Mémoire de Maître ès sciences (M.Sc.), Université du Québec à Trois-Rivières, 2003.
- [8] Lee, J. H., Lalk, T. R., and Appleby, A. J., "Modeling electrochemical performance in large scale proton exchange membrane fuel cell stacks", *Journal of Power Sources*, Vol.70, Issue 2, pp. 258–268, 1998.
- [9] Wang, H.; Yuan, X.; and Li, H., PEM Fuel Cell Diagnostic Tools, Taylor & Francis Group, New York, 2012.
- [10] Mench, M. M., Fuel Cell Engines, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
- [11] Corbo, P, Migliardini, F, Veneri, O., Hydrogen Fuel Cells for Road Vehicles, British Library Cataloging in Publication Data, Springer-Verlag, London, 2011.
- [12] Chabert, F., *Élaboration Par Extrusion de Membranes Polymères pour Piles A Combustible*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2004.
- [13] Carrette, L., Friedrich, K. A., Stimming, U., "Fuel Cells: Fundamentals and Applications", *Fuel Cells*, , Vol.1, Issue 1, pp.5-39, 2001

- [14] Larminie , J., Dicks, A., Fuel Cell Systems Explained, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2003.
- [15] Antoni, L., "La Pile A Combustible Un Convertisseur d'énergie d'avenir", *Revue du Palais de la découverte*, No. 344-345, pp. 80-94, 2007.
- [16] Boillot, M ., *Validation Expérimentale d'outils de Modélisation d'une Pile A Combustible de Type PEM*, Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, France, 2005.
- [17] Gou, B., Ki Na, W., Diong, B , Fuel Cells Modeling, Control, and Applications, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010.
- [18] Bekkouche, H., *Etude Numérique des Phénomènes de Transferts de Chaleur et de Masse Dans Une Pile A Combustible de Type PEMFC*, Mémoire de Magister, Université Constantine 1, Algérie, 2014.
- [19] Conteau, D., *Développement d'outils pour l'étude des écoulements diphasiques dans les canaux d'une pile à combustible de type PEM*. Thèse de Doctorat, École Polytechnique Universitaire de Savoie, Lorraine, France, 2011.
- [20] Azib, T., *Contribution à l'Etude d'Electro-générateurs à Pile à Combustible*, Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud Xi Faculté des Sciences d'Orsay, France, 2010.
- [21] Fontès, G ., *Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques*, Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, France, 2005.
- [22] Burette, H., Institut Liten (Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux) Direction de la recherche technologique CEA Centre de Grenoble ,2010.
- [23] Gerbaux, L., *Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale*, Thèse de Doctorat, National Polytechnique de Grenoble (INPG), Grenoble, France, 1996.
- [24] Le, A.D., Zhou, B., "A general model of proton exchange membrane fuel cell", *Journal of Power Sources*, Vol.182, pp.197–222, 2008.
- [25] Haddad, A., *Modèle dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM : application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique*, Thèse de Doctorat, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, 2011.
- [26] Tamerabet, M., *Contribution à L'étude des Transferts de Masse et de Chaleur dans Une Pile à Combustible de Type PEMFC*, Thèse de Doctorat, Université Batna 2 Mostefa Benboulaïd, Batna, Algérie, 2017.

- [27] Ravier, S., Rigaut, M., Mécanique des fluides, Ecole Normale Supérieure de Lyon Département des Sciences de la Matière, 2000.
- [28] Cours de Mécanique des fluides 2^{ème} Année, 2007.
- [29] Carbonnet, J., Roques M., Terminale STL Physique de Laboratoire et Procédés Industriels, Académie de Nancy-Metz,
- [30] Friede, W., *Modélisation et caractérisation d'une pile à combustible du type PEM*, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2003.
- [31] Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., and Gottesfeld, S., Polymer electrolyte fuel cell model, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.138, No. 8, pp. 2334-2342, 1991.
- [32] Bernardi, D. M., and Verbrugge, M. W., "Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte", *AIChE Journal*, Vol. 37, No.8, pp. 1151-1163, 1991.
- [33] Fuller, T. F., and Newman, J., "Water and heat management in solid polymer fuel cells", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, pp.1218-1225, 1993.
- [34] Djilali, N., Lu, D., "Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells", *International Journal of Thermal Science*, Vol. 41, pp. 29-40, 2002.
- [35] Bird, R. B., Stewart, W. E., and Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [36] Amaral Souto, H. P., *Diffusion-dispersion en milieu poreux : étude numérique du tenseur de dispersion pour quelques arrangements périodiques bidimensionnels ordonnés et désordonnés*. Thèse de Doctorat, LEMTA - INPL, 1993.
- [37] Springer, T.E., Zawodzinski, T. A., and Gottesfeld, S., Polymer electrolyte fuel cell model, *Journal of Electrochemical Society*, Vol.138, pp. 2334- 2341, 1991.
- [38] Springer, T.E., Zawodzinski, T. A., Wilson, M.S., and Gottesfeld, S., "Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 143, pp. 587-599, 1996.
- [39] Kulikosvsky, A. A., Divisek, J., Kornyshev A. A., "Modeling the Cathode Compartment of Polymer Electrolyte Fuel Cells: Dead and Active Reaction Zones", *The Journal of Electrochemical Society*, Vol 146, pp. 3981-3991, 1999.
- [40] Bevers, D., Wöhr, M., Yasuda, K., Ogura, K., "Simulation of a polymer electrolyte fuel cell electrode", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 27, pp. 1254-1264, 1997.
- [41] Newman, J. S., *Electrochemical Systems: 2nd ed*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991.

- [42] Ramousse, J., *Transferts Couples Masse-Charge-Chaleur dans une Cellule de Pile à Combustible à Membrane Polymère*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2005.
- [43] O'Hayre, R., Cha, S., Colella, W., and Prinz, F., *Fuel Cell Fundamentals*, New York, John Wiley and Sons, 2006.
- [44] Hunatsu, J.T., Mizuhata, M., H. Takenaka., "Water up take of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor", *Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 6, pp.1493-1498, 1994.
- [45] Barbir, F., *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, New York, Elsevier Academic Press, 2005.
- [46] Brèque, F., *Modélisation du Transport de Masse dans une Pile à combustible de Type PEM et Etude de L'humidification Interne de La Pile*, Thèse de Doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières, 2008.
- [47] Coeuriot .V., *Caractérisation de l'écoulement Diphasique dans les Canaux des Plaques Bipolaires des Piles à Combustible à Membrane*, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2013.
- [48] Wang, Z.H., Wang, C.Y., Chen K.S., "Two-Phase Flow and Transport in the Air Cathode of Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol.94, pp. 40-50, 2001.
- [49] Kim, S., Ahn, B.K., Mench, M.M., "Physical Degradation of Membrane Electrode Assemblies Undergoing Freeze/Thaw Cycling: Diffusion Media Effects", *Journal of Power Sources*, Vol.179, pp. 140-146, 2008.
- [50] Herrera, O.E., Wilkinson, D.P., and Merida, W., "Anode and Cathode Overpotentials and Temperature Profiles in a PEMFC", *Journal of Power Sources*, Vol. 198, pp. 132-142, 2012.
- [51] Huang, B., *Mécanismes de Vieillessement de l'Assemblage-Membrane-Electrodes dans une Pile à Combustible de Type PEM Par Approche Expérimentale*. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [52] M. Bernardi, D.M., W. Verbrugge, M., " Mathematical Model of the Solid Polymer Electrolyte Fuel cell", *AIChE Journal*, Vol. 3, No.8, 1991.
- [53] Um, S., and Wang, C.Y., "Three-Dimensional Analysis of Transport and Electrochemical Reactions in Polymer Electrolyte Fuel Cells", *J. Power Sources*, Vol.125, pp.40–5, 2004.
- [54] Wang, X.D., Duan, Y.Y., Yan, W.M., and Peng, X.F., "Local Transport Phenomena and Cell Performance of PEM Fuel Cells with Various Serpentine Flow Field Designs", *Journal of Power Sources*, Vol.175, pp.397-407, 2008.

- [55] Jang, J.H., Yan, W. M., Li, H.Y., and Tsai, W.C., "Three-Dimensional Numerical Study on Cell Performance and Transport Phenomena of PEM Fuel Cells with Conventional Flow Fields", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, pp. 156-64, 2008.
- [56] Zhang, W., Hu, P., Lai, X., Peng, L., "Analysis and Optimization of Flow Distribution In Parallel-Channel Configurations for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol.194, pp. 931-940, 2009.
- [57] Lu, Y., Reddy, R. G., "Performance of micro-PEM fuel cells with different flow fields", *Journal of Power Sources*, Vol.195, pp. 503-508, 2010.
- [58] Seungjae, L., Taeyoung, K., Heekyung, P., "Comparison of Multi-Inlet and Serpentine Channel Design on Water Production of PEMFCs", *Chemical Engineering Science*, Vol. 66, pp. 1748-1758, 2011.
- [59] Ramos-Alvarado, B., Hernandez-Guerrero, A., Juarez-Robles, D., Li, P., "Numerical Investigation of the Performance of Symmetric Flow Distributors as Flow Channels for PEM Fuel Cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp.436-448, 2012.
- [60] Wang, X. D., Xu, J. L., Yan, W. M., Lee, D. J, Su, A., "Transient Response of PEM Fuel Cells With Parallel and Interdigitated Flow Field Designs", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.54, pp.2375-2386, 2011.
- [61] Li, H.Y., Weng, W.C., Yan, W.M., Wang, X. D., "Transient Characteristics of Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Different Flow Field Designs", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 235-245, 2011.
- [62] Berning, T., Odgaard, M., Ker, S. K., "A Study of Multi-Phase Flow Through the Cathode Side of an Interdigitated Flow Field Using a Multi-Fluid Model", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, No.15, pp. 4842–4852, 2010
- [63] Barreras, F., Lozano, A., Valieo, L., Maren, C., Pascau, A., "Flow Distribution In A Bipolar Plate of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Experiments and Numerical Simulation Studies", *Journal of Power Sources*, Vol. 144, No1, pp. 54 – 66, 2005.
- [64] Manso, A.P., Marzo, F.F., Barranco, J., Garikano, X., Garmendia Mujika, M., " Influence of Geometric Parameters of the Flow Fields on the Performance of A PEM Fuel Cell": Areview, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 20, pp. 15256–15287, 2012.
- [65] Su, A., Weng. F.B., Hsu, C.Y., Chen, Y. M., "Studies on Flooding in PEM Fuel Cell Cathode Channels", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31, No. 8, pp.1031–1039,2006.

- [66] Coeuriot, V., *Caractérisation de l'écoulement Diphasique dans les Canaux des Plaques Bipolaires des Piles à Combustible à Membrane*, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France, 2013.
- [67] Atul, K.; Ramana, G.R., "Effect of Channel Dimensions and Shape in the Flow-Field Distributor on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 113, pp. 11-18, 2003.
- [68] Ahmed, D.H.; Sung, H. J., "Effects of Channel Geometrical Configuration and Shoulder width on PEMFC Performance at High Current Density", *Journal of Power Sources*, Vol. 162, pp. 327-339, 2006.
- [69] Wang Dong, X.; Lu, G., "Numerical analysis on performances of polymer electrolyte membrane fuel cells with various cathode flow channel geometries", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 20, pp. 15778-15786, 2012.
- [70] Khazaei, I., "Experimental Investigation and Numerical Comparison of the Performance of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell at Different Channel Geometry". *Heat Mass Transfer*, Berlin: Springer-Verlag, 2015.
- [71] Ahmadi, N.; Rezazadeh, S.; Dadvand, A.; Mirzaee, I. , "Study of the Effect of Gas Channels Geometry on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell", *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, Vol. 62, No. 1, pp. 97-105, 2017.
- [72] Zeng, X.; Ge, Y.; Shen, J.; Zeng, L.; Liu, Z., "The Optimization of Channels for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Applying Genetic Algorithm" , *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 105, pp. 81-89, 2017.
- [73] Dutta, S., Shimpalee, S., Van Zee, J.W., " Numerical prediction of mass exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell", *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 44, pp. 2029–2042, 2001.
- [74] Phong, T.N.; Berning, T., and Djilali, N., "Computational Model of a PEM Fuel Cell with Serpentine Gas Flow Channels", *Journal of power sources*, Vol. 130, pp.149-155, 2004.
- [75] Mahmah, B., Raoui, A.M., Benmoussa, H., and Belhamel, M., "Simulation Numérique unidimensionnelle du phénomène de transfert de chaleur, masse et charge dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons", *Rev. Energ. Ren*, 11^{èmes} Journées Internationales de Thermique, pp.103-110, 2003.
- [76] Sun, L., Oosthuizen, P. H., McAuley, K. B., "A numerical study of channel-to-channel flow cross-over through the gas diffusion layer in a PEM-fuel-cell flow system using a serpentine

- channel with a trapezoidal cross-sectional shape" *International Journal of Thermal Sciences* Vol.45, pp. 1021–1026 , 2006.
- [77] Boddu, R., Marupakula, U. K ., Summers, B., Majumdar, P., "Development of Bipolar Plates with Different Flow Channel Configurations for Fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol.189, No. 2, pp. 1083-1092, 2009.
- [78] Hashemi, F., Rowshanzamir, S., Rezakazemi, M., "CFD Simulation Of PEM Fuel Cell Performance: Effect of Straight And Serpentine Flow Fields", *Mathematical And Computer Modelling*, Vol. 55, pp. 1540–1557, 2012.
- [79] Berning, T., Lu, D.M., Djilali, N., "Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell", *J. Power Sources*, Vol.106, pp. 284–294, 2002.
- [80] Lim, B.H., Majlan, E.H., Daud, W.R.W., Rosli, M.I., Husaini, T., "Numerical analysis of modified parallel flow field designs for fuel cells" , *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42 , pp. 9210-9218, 2017.
- [81] Ghanbarian, A., Kermani, M.J., "Enhancement of PEM fuel cell performance by flow channel indentation", *Energy Conversion and Management* Vol.110, pp.356–366, 2016.
- [82] Chupin, S., Didierjean, S., Ramousse, J., Maranzana, G., Abgbossou, K., "Modélisation Pseudo-2D à du Transfert d'eau dans une Cellule de PEMFC" : Comparaison Co et Contre Courant.
- [83] Dinh, A., and Zhou, B., A Numerical Investigation on Multi-Phase Transport Phenomena in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack, *Journal of Power Sources*, Vol.195, pp. 5278–5291, 2010.
- [84] Afshari , E., Jazayeri, S.A., "Analyses of Heat and Water Transport Interactions in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, Vol. 194 ,pp. 423–432, 2009.
- [85] Afshari , E., Jazayeri, S.A., "Effects of The Cell Thermal Behavior and Water Phase Change on a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance". *Energy Conversion and Management*, Vol. 51, pp. 655–662, 2010.
- [86] Singh, D., Lu, D.M., Djilali, N., " A Two-Dimensional Analysis of Mass Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Int. J. Eng. Sci.*, Vol. 37 , No.4 , pp. 431–452, 1999.
- [87] Nguyen, T.V., White, R.E., "A water and heat management model for proton exchange membrane fuel cell", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 140, pp. 2178-2186, 1993.
- [88] Yuan, J., Sunden, B., "Two-Phase Flow Analysis in a Cathode duct of PEFCs", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, pp. 677-683, 2004.

- [89] Wang, Y., Basu, S., Wang, C.Y., "Modeling two-Phase Flow in PEM Fuel cell Channels, journal of Power Source, Vol.179 , pp. 603-617, 2008.
- [90] Siegel, N.P., Ellis, M.W., Nelson, D.J., Von Spakovsky , M.R., "A Two-Dimensionnal Computational Model of a PEMFC with Liquid Water Transport", *Jouranal of Power Sources*, Vol.128,No.2 , pp.173-184, 2004.
- [91] Yu, L.J., Ren, G.P., Qin, M.J., Jiang, X.M., " Transport Mechanisms and performance Simulations of a PEM Fuel Cell with Interdigitated Flow Field", *Renewable Energy*, Vol, 34 , No. 3, pp. 530–543, 2009.
- [92] El hannach, M., *Simulation et Analyse des Mécanismes de Transfert Diphasique dans les Couches Actives des Piles à Combustible PEMFC*, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2011.
- [93] Erdey-Gruz, T., Volmer, M. Z. "Zur theorie der wasserstoff überspannung" *Phys. Chem. (A)* Vol. 150, pp. 203-213, 1930.
- [94] Mann, R.F., Amphlett, J.C., Peppley, B.A., Thurgood, C.P., "Application of Butler–Volmer Equations in the Modelling of Activation Polarization for PEM Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol, 161, pp. 775–781, 2006.
- [95] Nielsen, M. P., Kaer, S. K., *Modelling A PEM Fuel Cell Natural Gas Reformer*, ECOS conferenc, DTU, Copenhagen, 2003.
- [96] Fluent 6.3, *Fuel cell Modules Manual*, from [http:// www.fluent.com](http://www.fluent.com), 2006.
- [97] Hsu, C.-Y., Weng, F.-B., Su, A., Wang, C.-Y., Hussaini, I. S., Feng, T.-L., "Transient Phenomenon of Step Switching for Current or Voltage in PEMFC", *Renewable Energy*, Vol. 34, No. 8, pp. 1979-1985, 2009.
- [98] Sandeep,S., PEM Fuel Cell Modeling with ANSYS-Fluent , Global Automotive Industry, April 8, 2014.
- [99] Wei, Y.; Yong, T.; Pan, M.; Li, Z. L.; Tang, B., Model prediction of effects of operating parameters on proton exchange membrane fuel cell performance, *Renewable Energy*, Vol.35 pp. 656–666, 2010.
- [100] FLUENT 12.0 © ANSYS, Inc., 2009
- [101] Carcadea, E., Ingham, D.B., Stefanescu, I., Ionete, R., Ene, H., "The Influence of Permeability Changes for a 7-Serpentine Channel PEM Fuel Cell Performance", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.36 , Issue 16, pp. 10376 -10383, 2011.
- [102] Wang, Y., Wang, C-Y., "Ultra large-scale simulation of polymer electrolyte fuel cells". *Journal of Power Sources*, Vol. 153, Issue1, pp.130-135, 2006.

- [103] Berning, T., Djilali, N., "A 3D, Multiphase, Multicomponent Model of the Cathode and Anode of a PEM Fuel Cell", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.150, No.12, pp.1589-98, 2003.
- [104] JM. Terriez - *Cours de mécanique des fluides* - Chap.1
- [105] ANSYS FLUENT, *Fuel Cell Module Manual*, 2010.
- [106] Maasdorp, L. C., *Three dimensional thermal modelling of high temperature proton exchange membrane fuel cells in a serpentine design* , Mémoire de Magister, Université de Westrn caps, 2010.
- [107] Marchesse, Y., *Mécanique des fluides : Modélisation de la turbulence*, Département de Mécanique et Energétique, Ecole Catholique d'Arts et Métiers – Lyon, 2009-2010.
- [108] Andersson, M., Yuan, J., Sundén, B., "Review on Modeling Development for Multiscale Chemical Reactions Coupled Transport Phenomena in Solid Oxide Fuel Cells, *Applied Energy*, Vol, 87 pp. 1461–1476, 2010.
- [109] Yuan, W., Tang, Y., Pan, M. , Li, Z., Tang, B., "Model Prediction Of Effects Of Operating Parameters on Proton Exchange membrane Fuel Cell Performance", *Renewable energy*, Vol. 35,pp. 656-666, 2010.
- [110] Patankar, S., *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemispher, PA, New York , 1980.
- [111] Ryming Lennart, I., *Dynamique des Fluides*, 2éd.rev.et augm , 1991.
- [112] A. Bonnet et J. Luneau, *Aérodynamique : Théories de la Dynamique des Fluides*, Éditions Cépaduès, septembre, 544 p, 1989.
- [113] M'batna, J.-P., *Contribution à la modélisation tridimensionnelle du comportement thermo fluidique d'une cellule de pile à combustible à membrane échangeuse de protons*, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard et de l'Université de Franche-Comté, 2009.
- [114] Dutta, S., Shimpalee, S., and Van Zee, J.W., "Three-Dimensional Numerical Simulation of Straight Channel PEM Fuel Cells", *J. Appl. Electrochem.*, Vol.30, pp. 135–146, 2000.
- [115] Ticianelli, E.A., Derouin, C.R., Redondo, A., Srinivasan, S., "Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cell", *J. Electrochem.Soc.*, Vol.135, No.9, pp.2209-2214, 1988.
- [116] Ramos-Alvarado, B.; Hernandez-Guerrero, A.; Elizalde-Blancas, F.; Ellis, M., "Constructal flow Distribution as a Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, Issue 20, pp.12965 -12976, 2011.

- [117] Lum, K. W.; McGuirk, J.J., "Three-Dimensional Model of a Complete Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell – Model Formulation, Validation and Parametric Studies". *Journal of Power Sources*, Vol.143, Issue1-2, pp. 103–124, 2005.
- [118] Liu, H.; Li, P.; Wang, K., "Optimization of PEM Fuel Cell Flow Channel Dimensions, Mathematic Modelling Analysis and Experimental Verification", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, Issue 23, pp. 9835-9846, 2013.
- [119] Chiang, M.S; Chu, H.S., "Numerical Investigation of Transport Component Design Effect on a Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, Vol. 160, Issue 1, pp.340-352, 2006.
- [120] Nguyen, V.D.; Lee, J.K.; Kim, K.C.; Ahn, J.W.; Park, S.H.; Kim, T.U.; Kim, H.M. "Dynamic Simulations of Under-rib Convection-Driven Flow-field Configurations and Comparison with Experiment in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 293, pp. 447–457, 2015.
- [121] Choi, K.S.; Kim, H.M.; Moon, S.M. "Numerical Studies on the Geometrical Characterization of Serpentine Flow-Field for Efficient PEMFC", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, Issue 2, pp. 1613–1627, 2011.
- [122] Dutta, S., Shimpalee, S., Van Zee J.W., "Numerical Prediction of Mass-Exchange Between Cathode and Anode Channels in a PEM Fuel Cell", *International Journal of Heat Mass Transfer*, Vol, 44, Issue, pp. 2029- 2042, 2001.
- [123] Lum, K.W., McGuirk, J. J., "Three-dimensional Model of a Complete Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell – Model Formulation, Validation and Parametric Studies", *Journal of Power Sources* , Vol.143, Issue 1-2, pp. 103–124, 2005.
- [124] Falcão, D.S.; Oliveira, V.B.; Rangel, C.M.; Pinho, C.; Pinto, M.F.R. "Water Transport Through a PEM Fuel Cell: A one-dimensional Model with Heat Transfer Effects", *Chemical Engineering Science*, Vol.64, Issue 9, pp. 2216–2225, 2009.
- [125] Choi, K.S.; Kim, B.G.; Park, K.; Kim, H.M. "Flow control of Under-Rib Convection Enhancing the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *Computers & Fluids*, Vol. 69, pp.81–92, 2012.
- [126] Bednarek, T., Tsotridis, G., "Issues Associated with Modelling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell by Computational Fluid Dynamics", *Journal of Power Sources*, Vol.343, pp.550-563, 2017.

- [127] Hua, M., "Numerical studies of liquid water behaviors in PEM fuel cell cathode considering transport across different porous layers", *International journal of Hydrogen Energy*, Vol.35, Issue 11, pp. 5569-5579, 2010.
- [128] Wahdame, B., *Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expérience*, thèse de doctorat, Université de technologie de Belfort Montbéliard et de l'université de Franche-Comet, 2006.
- [129] Cussler, E.L., *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Third Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [130] Owejan, J. P., Trabold, T. A., Gagliardo, J. J., Jacobson, D. L., Carter, RN., Hussey, D. S., Arif, M., "Voltage Instability In a Simulated Fuel Cell Stack Correlated to Cathode Water Accumulation", *Journal of Power Sources*, Vol.171, Issue 2 , pp. 626-633, 2007.

RESUME

Dans le contexte actuel de réchauffement climatique et d'épuisement des réserves en pétrole, l'utilisation des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est amenée à se développer. Dans ce travail, deux modèles numériques 3D ont été élaborés, destinés respectivement aux transports monophasique et diphasique de l'eau couplés au transfert thermique et à la cinétique électrochimique dans une pile de type PEMFC à géométrie planaire avec des canaux parallèles, rectilignes et caractérisés par trois formes différentes: rectangulaire, triangulaire et elliptique. Le modèle monophasique décrit le transport couplé des espèces gazeuses dans les électrodes de la pile et le transport de l'eau dans la membrane. Le modèle diphasique tient compte de l'eau liquide dans les diffuseurs poreux. Les équations régissant le fluide et les phénomènes de transfert varient entre l'échelle du milieu continu dans les canaux de gaz à l'échelle du milieu poreux dans les couches de diffusion et catalytiques. Les modèles sont implémentés dans le logiciel commercial Fluent®6.3 de la dynamique numérique des fluides (CFD), avec ses fonctions UDF (Used Defined Functions). L'utilisation des modèles permet d'étudier l'influence des paramètres géométriques et l'impact de la tension et l'humidification des réactifs sur la performance de la pile. Il est montré, sur la base du modèle monophasique, que la géométrie des canaux à gaz et les dimensions du canal ont une grande influence sur les phénomènes de transfert de masse et de chaleur. Une consommation élevée de réactifs est obtenue pour le canal de forme triangulaire de 0.1mm de largeur. Les performances de la cellule peuvent être considérablement améliorées à basse tension et à humidité relative élevée. Le modèle diphasique indique une bonne hydratation de la membrane aux basses tensions. La saturation en eau liquide dans la couche poreuse la plus élevée se trouve dans le canal rectangulaire et qui engendre une faible densité de courant. Les simulations révèlent que la consommation d'oxygène à la surface catalytique est beaucoup plus faible dans le modèle diphasique en raison de l'accumulation d'eau liquide qui bloque l'accès d'O₂ aux sites actifs de la couche catalytique. La considération de l'eau liquide engendre un courant limite plus faible que dans le cas monophasique. Au vu des résultats obtenus, la prise en compte de l'eau liquide dans la modélisation d'une PEMFC est primordiale. Les paramètres géométriques et de fonctionnement influent la performance de la pile à combustible.

Mots-clés: PEMFC, CFD, écoulement de fluide, transfert de masse, transfert de chaleur, forme des canaux, humidité relative.

Abstract

In the current situation of global warming and depletion of oil reserves, the use of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) needs further improvements. In this work, two numerical 3D models have been developed; single-phasic and two-phase water transport coupled with heat transfer and electrochemical kinetics in a PEMFC with parallel, straight channels, characterized by three different shapes: rectangular, triangular and elliptical. The single-phase model describes the coupled transport of gaseous species in the electrodes of the cell and the transport of water in the membrane. The two-phase model considers liquid water in porous diffusers. The equations governing fluid and transfer phenomena vary between the continuous medium in the gas channels and the porous medium in the diffusion and catalytic layers. The models are implemented into the commercial computational fluid dynamics (CFD) software package Fluent®6.3, with its user-defined functions (UDFs). The use of the models makes it possible to study the influence of the geometrical parameters and the impact of the cell potential and the humidification of the reactants on the performance of the cell. It is shown, on the basis of the monophasic model, that the geometry of the gas channels and the dimensions of the channel have a great influence on mass and heat transfer phenomena. The best performance is obtained for a triangular channel with 0.1 mm width. The performance of the cell can be greatly improved at low voltage and high relative humidity. The two-phase model indicates good hydration of the membrane at high current density. The liquid water saturation in the porous layer is the highest in the rectangular channel which generates a low current density. The simulations reveal that oxygen consumption at the catalytic surface is much lower in the two-phase model due to the accumulation of liquid water that blocks O₂ access to the catalytic layer active sites. The consideration of the liquid water generates a lower limit current than in the monophasic case. In view of the results obtained, taking into account liquid water in the modelling of a PEMFC is essential. The geometrical and operating parameters in the different parts of an elementary cell affect greatly the performance of the fuel cell.

Keywords: PEMFC, CFD, fluid flow, mass transfer, heat transfer, channels shape, relative humidity.

ملخص

في ظل استنزاف احتياطيات النفط وظاهرة الاحتباس الحراري، من المرجح أن يتطور استخدام خلايا الوقود ذات الغشاء النفوذ للبروتونات (PEMFC) من خلال عدة دراسات منها ما هو تجريبي ومنها ما هو نظري.

في هذا العمل، تم تطوير نموذجين رقمين ثلاثي الأبعاد (3D) مواجهان لتفسير ظاهرة نقل الماء عن طريق فرضيتان: أحادي وثنائي الطور. تتميز خلية الوحدة بثلاثة أشكال مختلفة من تصميم موزعات الغاز ذات مجال التدفق المستقيم للأنود والكاثود، مستطيلة، مثلثية وبيضاوية الشكل. يتم نمذجة ومحاكاة تدفق الموائع ونقل الكتلة الغازية في الخلية بواسطة المعادلات التفاضلية: الكتلة، كمية التحرك (Navier-Stokes)، انتقال الأنواع الكيميائية بالإضافة إلى انخفاض الطاقة والشحنة، تختلف المعادلات التي تسيطر المائع من الأبعاد المتوسطة في قنوات الغاز إلى الأبعاد الصغيرة في الوسط المسامي في طبقات الانتشار والحفز. وقد تم حل معادلات النمذجة عددياً في قنوات الأنود والكاثود وطبقات الأغشية المسامية (MEA) بواسطة شيفرة البرمجيات "ديناميكية الموائع الحسابية (CFD-FLUENT 6.3) مع استخدام طريقة الحجم المتناهية ومع وظائفها المعرفة من قبل المستخدم (UDFs). يصف النموذج أحادي الطور نقل الأنواع الكيميائية الغازية في أقطاب الخلية ونقل الماء في الغشاء. بينما يبين النموذج ثنائي الطور الماء السائل في الناشر المسامي (GDL). يجعل استخدام النماذج المقترحة إمكانية دراسة تأثير مختلف العوامل منها الهندسية والفيزيائية مثل تأثير كل من هندسة القنوات، الجهد ونسبة الرطوبة على توزيع كل من: الغازات، كثافة التيار، درجة الحرارة في مختلف مكونات الخلية.

يظهر أولاً النموذج أحادي الطور أن هندسة قنوات الغاز وأبعاد القناة لها تأثير كبير على ظاهرة نقل الكتلة والحرارة حيث يتم الحصول على استهلاك عالي للمتفاعلات في القناة المثلثية بعرض 0.1 مم ويمكن تحسين أداء الخلية بشكل كبير في الجهد المنخفض والرطوبة النسبية العالية. يشير النموذج ثنائي الطور إلى أن الترطيب الجيد للغشاء يكون عند جهد كهربائي منخفض ويكون التشبع في الماء السائل الأعلى في الطبقة المسامية للقناة المستطيلة وبالتالي يولد كثافة تيار منخفضة. تكشف عمليات المحاكاة أن استهلاك الأكسجين عند السطح التحفيزي المسامي الأقل بكثير في نموذج ثنائي الطور بسبب تراكم الماء السائل الذي يمنع وصول O_2 إلى المواقع النشطة للطبقة المحفزة. إن الأخذ بعين الاعتبار الماء السائل يولد تيار حدي أدنى من حالة الطور أحادي الطور. في ضوء النتائج التي تم الحصول عليها، مراعاة المياه السائلة في نمذجة PEMFC أمر ضروري. تؤثر المعلمات الهندسية والتشغيلية على أداء خلية الوقود.

كلمات المفاتيح: خلية وقود ذات غشاء نفوذ للبروتونات، أشكال قنوات الغاز، ديناميكية الموائع الحسابية، نقل الكتلة، نقل الحرارة، الرطوبة النسبية.