

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère De l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique
Université Constantine 1
Faculté des Sciences Exactes
Département De Physique

N° d'ordre :.....

N° Série :.....

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE
OPTION: ENERGIES RENOUVELABLES

Thème :

ETUDE NUMERIQUE DES PHENOMENES DE
TRANSFERTS DE CHALEUR ET DE MASSE DANS UNE PILE A
COMBUSTIBLE DE TYPE PEMFC.

Par :

M^{lle} Hassiba Bekkouche

Soutenu le : 11/ 02 /2014

Devant le jury :

| | | | |
|---------------------|------------------|--------------|---------------------------------|
| Président : | N.BELLEL | Prof. | Université Constantine 1 |
| Rapporteur : | A.CHAKER | Prof. | Université Constantine 1 |
| Examineurs : | A.ZAATRI | Prof. | Université Constantine 1 |
| | M.DJEZZAR | Prof. | Université Constantine 1 |

Remerciements

Après les louanges à Dieu miséricordieux, guide de l'univers, que son salut et sa bénédiction soient portés sur son prophète Mohamed.

Tous mes remerciements vont à Dieu tout puissant pour la puissance, l'énergie et l'aide qu'il m'a toujours apporté.

Je suis extrêmement honorée que madame *A.CHAKER*, Professeur au département de Physique, directrice du laboratoire de physique énergétique, ait accepté de diriger ce travail, Je la remercie pour la qualité de sujet qu'elle m'a proposé, pour m'avoir fait bénéficier de ses conseils et pour son énorme aide. Je la remercie également pour son extrême gentillesse ainsi que pour sa bonne humeur.

J'exprime toute ma reconnaissance à monsieur *N.BELLEL*, Professeur au département de Physique, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury de mémoire.

Je tiens également à remercier monsieur *A.ZAATRI*, Professeur au département de Génie Mécanique et monsieur *M.DJESSAR*, Professeur au département de Physique, pour avoir accepté d'être membres du jury.

Que le Docteur *M.ZEROUAL*, maître de conférences au département de Physique que son âme repose en paix et *H.BEN MOUSSA* Professeur au département de Génie Mécanique de l'Université Hadj Lakhdar de Batna trouvent toute notre gratitude, pour leur aide précieuse et tous leurs conseils.

Au terme des années de préparation de ce mémoire, je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie également *HADDAD DJAMEL* docteur au département de Génie Mécanique à l'université de Batna pour tout son support et ses orientations durant toute la réalisation de ce mémoire, pour le temps et les conseils qu'il n'a pas comptés.

Je ne saurais terminer sans remercier également toutes les personnes qui m'ont accompagné et soutenu chacun à sa manière au cours de la réalisation de ce travail.

Dédicace



*Que ce modeste travail vienne récompenser,
Mes parents pour leur soutien et leur compréhension,
Mes frères et sœurs,
Mes amis,
Ainsi que mes respectueux professeurs.
Enfin à ma machine à café sans elle, rien n'aurait été possible.*

Hassiba

Sommaire

Nomenclature

Introduction Générale

Chapitre I : l'Hydrogène

| | | |
|--------------|--|-----------|
| I.1. | Introduction..... | 3 |
| I.2. | L'hydrogène..... | 3 |
| I.3. | Caractéristiques de l'hydrogène..... | 4 |
| I.4. | Réactivité..... | 4 |
| I.5. | La production d'hydrogène..... | 5 |
| I.6. | Les technologies thermochimiques de production..... | 5 |
| I.6.1. | Le vaporeformage..... | 5 |
| I.6.1.1. | Le vaporeformage du gaz naturel..... | 5 |
| I.6.2. | Oxydation partielle..... | 9 |
| I.6.3. | Auto thermal reforming..... | 11 |
| I.6.4. | La gazéification du charbon | 11 |
| I.6.5. | La gazéification et la pyrolyse de la biomasse | 12 |
| I.7. | Les technologies nucléaires..... | 13 |
| I.7.1. | Procédés électrolytiques..... | 13 |
| I.7.2. | Procédés thermochimiques..... | 13 |
| I.8. | Les technologies électrolytiques..... | 14 |
| I.8.1. | Les différentes technologies d'électrolyseurs..... | 14 |
| I.8.1.1. | Electrolyseurs alcalins..... | 14 |
| I.8.1.2. | Electrolyseur PEM..... | 15 |
| I.8.1.3. | Electrolyseurs à haute température..... | 16 |
| I.9. | Les technologies photo électrochimiques..... | 16 |
| I.10. | Transport de l'hydrogène..... | 17 |
| I.11. | Utilisation de l'hydrogène..... | 18 |

Chapitre II : La Pile à Combustible

| | | |
|--------------|---|-----------|
| II.1. | Introduction..... | 19 |
| II.2. | La découverte des piles..... | 19 |
| II.3. | Principe de fonctionnement des piles à combustible..... | 21 |
| II.4. | Différents types de piles à combustible..... | 23 |
| II.5. | Applications..... | 24 |
| II.5.1. | Les applications transport..... | 25 |
| II.5.2. | Les applications stationnaires..... | 25 |
| II.5.3. | Les applications portables..... | 25 |
| II.6. | Pile à membrane échangeuse de protons..... | 26 |
| II.6.1. | Principe de fonctionnement..... | 26 |
| II.6.2. | Domaines d'applications des piles PEM..... | 27 |
| II.6.3. | Architecture du stack PEM..... | 27 |
| II.6.4. | Construction d'une pile à combustible de type PEM..... | 28 |
| II.6.4.1. | Assemblage membrane-électrodes..... | 28 |
| II.6.4.1.a. | Electrodes..... | 29 |
| II.6.4.1.b. | Electrolyte..... | 30 |
| II.6.4.2. | Couches de diffusion (backings)..... | 31 |
| II.6.4.3. | Plaque bipolaire..... | 31 |
| II.6.6. | Système pile à combustible..... | 33 |
| II.6.7. | Les acteurs industriels de la pile à combustible de type PEM..... | 33 |
| II.7. | Phénomènes de transport existant dans la pile PEMFC..... | 33 |
| II.7.1. | Transport de l'eau..... | 33 |
| II.7.2. | Phénomènes thermiques..... | 34 |
| II.7.3. | Phénomènes électrochimiques..... | 34 |

Chapitre III : Modélisation Mathématique et Résolution Numérique

| | | |
|---------------|---------------------------------|-----------|
| III.1. | Introduction..... | 38 |
| III.2. | Le modèle physique..... | 38 |
| III.3. | Hypothèses..... | 39 |
| III.4. | Modèle mathématique..... | 39 |

| | | |
|---------------|---|-----------|
| III.4.1. | Modèle dynamique..... | 39 |
| III.4.1.1. | Les termes sources..... | 41 |
| III.4.1.2. | Les coefficients de diffusion..... | 44 |
| III.4.2. | Modèle électrochimique..... | 46 |
| III.5. | Résolution des équations par la méthode des volumes finis..... | 49 |
| III.5.1. | Principe de la Méthode des Volumes Finis..... | 49 |
| III.5.1.1. | Maillage..... | 50 |
| III.5.1.2. | Discrétisation..... | 50 |
| III.5.2. | Discrétisation des différents termes..... | 51 |
| III.5.3. | Schéma de discrétisation..... | 53 |
| III.5.4. | Equation de pression..... | 54 |
| III.5.5. | Discrétisation de l'équation de pression..... | 56 |
| III.6. | Résolution du système d'équations..... | 57 |
| III.6.1. | Schéma Implicite ADI..... | 57 |
| III.7. | Application..... | 58 |
| III.7.1. | Présentation de maillage et des conditions aux limites..... | 58 |
| III.7.2. | Résolution de l'équation de pression..... | 60 |

Chapitre IV : Résultats et Discussions

| | | |
|--------------|---|-----------|
| IV.1. | Introduction..... | 62 |
| IV.2. | Effet de la perméabilité..... | 62 |
| IV.3. | Effet de l'installation d'un obstacle..... | 69 |
| IV.4. | Effet de la perméabilité de la membrane..... | 72 |
| IV.5. | Effet du nombre de Schmidt..... | 75 |
| IV.6. | Effet de la densité de courant..... | 79 |
| IV.7. | Performances de la pile..... | 80 |

Conclusion Générale

Nomenclature

| <i>Symbole</i> | <i>Description</i> | <i>Unité</i> |
|-----------------------|---|-----------------------|
| a | Activité de l'eau | [-] |
| aj_0^{ref} | Densité de courant volumique de référence | [A/m ³] |
| A | Surface des côtés du volume de contrôle | [m ²] |
| A_a | Surface active de la pile | [m ²] |
| b_s | Coefficient stœchiométrique | [-] |
| b | Coefficient d'extension de la membrane | [-] |
| B | Composé chimique | [-] |
| C_{O_2} | Concentration de l'oxygène | [mol/m ³] |
| C_{H_2O} | Concentration de l'eau | [mol/m ³] |
| C_{H_2} | Concentration d'hydrogène | [mol/m ³] |
| C^{ref} | Concentration molaire de référence | [mol/m ³] |
| C_p | Chaleur spécifique | [J/kg.K] |
| D | Coefficient de diffusion | [m ² /s] |
| e | Epaisseur de la membrane | [m] |
| E_{Nernst} | Potentiel de Nernst | [V] |
| F | Débit massique convectif | [kg/s] |
| F_r | Constante de Faraday | [C/mol] |
| h | Hauteur | [m] |
| i_{H^+} | Courant protonique | [A] |
| i | Courant de fonctionnement | [A] |
| I | Densité de courant de fonctionnement | [A/m ²] |
| J | Densité volumique de courant | [A/m ³] |
| k | Perméabilité | [m ²] |
| k^{eff} | Conductivité thermique effective | [W/m.K] |
| M | Masse molaire | [kg/mol] |
| n_{e^-} | Nombre d'électrons transférés | [-] |

| | | |
|---------------|---|---------------------|
| n | Coefficient de transfert de l'eau | [-] |
| P | Pression | [N/m ²] |
| P^* | pression partielle | [N/m ²] |
| Pe | Nombre de Peclet | [-] |
| Pr | Nombre de Prandtl | [-] |
| R | Constant des gaz parfait | [J/mol.K] |
| R_{ohm} | Résistance spécifique de la membrane | [Ω.m ²] |
| Re | Nombre de Reynolds | [-] |
| r | Facteur de correction du milieu poreux | [-] |
| $S_{\bar{u}}$ | Terme source de l'équation de mouvement | [-] |
| S_{C_k} | Terme source de l'équation de l'espèce | [-] |
| S_T | Terme source de l'équation d'énergie | [-] |
| Sc | Nombre de Schmidt | [-] |
| T | Température | [K] |
| t | Temps | [s] |
| U | Composante longitudinale de la vitesse | [m/s] |
| U_{∞} | Vitesse de référence | [m/s] |
| V | Composante transversale de la vitesse | [m/s] |
| V_{pile} | Tension réelle d'une pile unitaire | [V] |
| x | Abscisse | [m] |
| X | Fraction massique | [-] |
| y | Ordonné | [m] |

ABREVIATIONS

| | |
|--------------|---|
| PAC | Pile à Combustible. |
| PEMFC | Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Proton. |
| MEA | Assemblage Membrane Electrodes. |
| GDL | Couches de Diffusion de Gaz. |

SYMBOLES GREC

| <i>Symbole</i> | <i>Description</i> | <i>Unité</i> |
|-----------------------|---|------------------------------|
| η | Polarisation | [V] |
| ξ | Coefficient paramétrique pour chaque modèle de pile | [-] |
| σ | Conductivité électrique | $[\Omega^{-1} \cdot m^{-1}]$ |
| μ | Viscosité dynamique | [kg/m.s] |
| α | Diffusivité thermique | $[m^2/s]$ |
| ε | Porosité | [-] |
| ζ | Critère de convergence | [-] |
| λ_{H_2O/SO_3} | Teneur en eau de la membrane | $[mol_{H_2O} / mol_{SO_3}]$ |
| ϕ | Grandeur physique | [-] |
| Γ | Coefficient de diffusion | $[m^2/s]$ |
| ρ | Masse volumique | $[kg/m^3]$ |
| α^c | Coefficient de transfert de charge | [-] |

INDICES ET EXPOSANTS

| | | | |
|-------------|---------------------|------------|--|
| <i>act</i> | Activation | <i>cat</i> | Couche de catalyseur côté anode ou cathode |
| <i>ohm</i> | Ohmique | <i>a</i> | Anode |
| <i>conc</i> | Concentration | <i>c</i> | Cathode |
| <i>eff</i> | Effectif | <i>sat</i> | Saturation |
| <i>ref</i> | Référence | <i>sec</i> | Sèche |
| <i>max</i> | Maximale | <i>k</i> | Espèce |
| * | Adimensionnalité | <i>m</i> | Membrane |
| <i>d</i> | Couche de diffusion | | |



« ... Oui, mes amis, je crois que l'eau sera employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, utilisés isolément ou simultanément fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisable et d'une intensité que la houille ne saurait avoir... L'eau est le charbon de l'avenir »

Jules Verne – L'Île Mystérieuse, 1874

Livre de Poche, Edition 2002, page 421

Introduction Générale

Face à la raréfaction des ressources fossiles, à l'explosion de la consommation énergétique mondiale et à la prise de conscience mondiale de l'effet de serre qui contribue, à l'échauffement de la planète, les réflexions sur la maîtrise de l'énergie foisonnent. La récente flambée des prix du pétrole ne fait que confirmer ces observations alarmantes.

Le développement des nouvelles énergies est un défi majeur du 21^{ème} siècle pour, d'une part, faire face au réchauffement climatique et, d'autre part, avoir des alternatives aux énergies fossiles. Néanmoins ces sources d'énergie dites renouvelables qui ne conviennent en général que pour les applications stationnaires, sont difficilement envisageables pour les applications transport. Le vecteur électrique est intéressant mais il est fortement handicapé par les dispositifs de stockage d'énergie. Une solution complémentaire est le vecteur hydrogène. L'hydrogène est utilisable dans des moteurs à combustion interne, bien que les problèmes soient loin d'être résolus en raison notamment de l'apparition de gaz NO_x à haute température de combustion. Son utilisation dans les piles à combustible est beaucoup plus efficace par une conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique.

Différents types de piles à combustible existent. Cependant seuls deux sont intéressants pour les applications transport car ils utilisent des électrolytes solides. La pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC) qui fonctionne à basse température (50 à 90°C pour le moment), et utilise de l'hydrogène très pur comme carburant et généralement de l'air comme comburant et la pile à oxyde solide (SOFC) qui fonctionne par contre à très haute température, environ 800°C mais le carburant peut être beaucoup plus varié (hydrogène, monoxyde de carbone, méthane, gaz naturel).

Néanmoins la pile de type PEM reste la solution la plus prometteuse pour le transport terrestre. Ses atouts majeurs sont sa petite taille et son temps de démarrage court. Cependant l'utilisation de cette technologie est particulièrement compliquée, du au grand nombre de paramètres à contrôler en même temps (les flux de gaz, la température de fonctionnement, l'humidification des membranes etc.). L'influence de tous les paramètres intérieurs et

extérieurs de la pile rend la modélisation complexe puisque il faut tenir compte de plusieurs phénomènes, des transferts de chaleur et de masse aussi bien que des effets électriques et électrochimiques qui se produisent dans la pile à combustible. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail qui aura pour objectif une modélisation bidimensionnelle et transitoire des phénomènes de transfert de chaleur et de masse dans un plan parallèle à l'écoulement qui inclut toute les éléments de la pile. Le mémoire comporte quatre chapitres, une introduction et une conclusion générales.

Le premier chapitre est consacré à l'hydrogène (les caractéristiques, les différentes technologies de productions, les utilisations).

Une présentation générale des piles à combustible et particulièrement la pile PEMFC font l'objet du second chapitre. Le lecteur y trouvera également un état de l'art sur les travaux de modélisation des phénomènes de transfert de chaleur et de masse qui se produisent dans la pile.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons le modèle bidimensionnel et transitoire d'une cellule élémentaire de carburant de type PEMFC que nous avons établi pour présenter le couplage entre les modèles électrochimique et dynamique dans le but de déterminer les courbes de polarisation (courant-tension, courant-puissance).

L'ensemble des résultats obtenus et leurs interprétation font l'objet du dernier chapitre.

Chapitre I

l'Hydrogène

I.1. INTRODUCTION

La société contemporaine a appris à vivre avec deux vecteurs énergétiques, l'électricité et le gaz naturel (en remplacement progressif du pétrole). Le second, facile à transporter et à stocker, devra progressivement être remplacé par un autre ayant, au moins, les mêmes qualités. Ce nouveau vecteur est l'hydrogène.

L'hydrogène n'existe sur terre que sous forme de composés, on le trouve essentiellement dans l'eau et dans les hydrocarbures qui sont les sources de l'hydrogène industriel, ce n'est donc pas une source d'énergie primaire.

L'utilisation de l'hydrogène peut donc être un facteur important d'économie d'énergie et de sauvegarde de l'environnement, à la condition qu'il soit produit par des moyens non polluants. En outre, et du fait de sa combustion non polluante, certains le considèrent comme le vecteur énergétique du futur.

I.2. L'HYDROGENE

L'hydrogène fut reconnu comme une substance distincte en 1766 par Henry Cavendish, Antoine Lavoisier qui lui donna son nom hydrogène venant du grec (*hudôr*), « eau » et (*gennen*), « engendrer ».

L'hydrogène est un gaz incolore dans les conditions de température et de pression ordinaires, inodore et inflammable. C'est le gaz le plus léger, de symbole H et de numéro atomique 1, le premier élément de la classification périodique; il possède la structure atomique la plus simple, son noyau se compose d'un unique proton (figure I.1), et son atome ne compte qu'un électron.

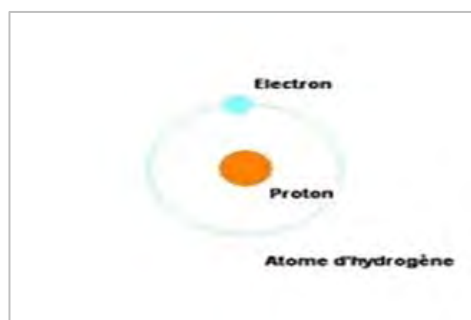


Figure. I.1.L'atome d'hydrogène.

La molécule comporte deux atomes d'hydrogène, (formule chimique, H₂). Il est présent sous forme de traces (0.5 ppm) dans l'air. C'est un gaz léger que la gravité terrestre ne peut d'ailleurs retenir. [1]

I.3. CARACTERISTIQUES DE L'HYDROGENE

À la température ordinaire, l'hydrogène est 14 fois plus léger que l'air, 8 fois plus que le méthane, avec une masse molaire de 2.016 g/mole, d'où un faible pouvoir volumétrique, 10.8 MJ/m³ comparé au méthanol (16 MJ/m³) et au gaz naturel (39.77 MJ/m³), l'hydrogène pose, donc un véritable problème de stockage et de transport. Pour le liquéfier il est nécessaire d'atteindre une température très basse de -253°C.

Les avantages de l'hydrogène sont nombreux, on peut citer :

- ◆ Atome très abondant sur terre (sous forme d'eau)
- ◆ La molécule la plus énergétique (120 MJ/kg)
- ◆ Il n'est ni polluant, ni toxique
- ◆ Sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau
- ◆ C'est le plus léger des gaz, ce qui est un facteur positif vis à vis de la sécurité (grande vitesse de diffusion dans l'air)
- ◆ Son transport est aisé (en particulier par pipes)
- ◆ Ses modes de production sont variées et il est le combustible idéal des piles à combustible.

Il convient aussi de mentionner ses inconvénients, à savoir :

- ◆ Sa légèreté qui implique une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse, que pour le gaz naturel (facteur 4 à 200 bars, par exemple)
- ◆ L'énergie minimale à fournir pour l'enflammer est 10 fois inférieure à celle requise pour les hydrocarbures classiques
- ◆ Sa flamme est presque invisible, et sa combustion en présence d'air, génère des NO_x
- ◆ Son image dans le public n'est pas bonne, il est considéré comme un gaz dangereux et son acceptabilité n'est donc pas encore acquise. [2] [3]

I.4. REACTIVITE

L'atome d'hydrogène, lorsqu'il se lie à un autre élément, peut soit perdre son électron de valence et former un ion H⁺, soit au contraire acquérir un second électron et former alors un ion H⁻ (hydrure). Par ailleurs, l'énergie de liaison des deux atomes de la molécule d'hydrogène est très élevée (436 KJ/mol) ce qui explique la faible réactivité de ce gaz dans les conditions ambiantes et la nécessité, dans la plupart de ses réactions, d'utiliser des températures élevées et des catalyseurs.

L'hydrogène réagit avec les halogènes avec formation d'acides halohydriques. Avec le fluor, la réaction est très violente dès la température ordinaire, même à l'obscurité. Avec l'oxygène, l'hydrogène réagit de façon explosive en présence de catalyseurs, d'une étincelle ou d'une élévation de température. La combustion de l'hydrogène dans l'oxygène produit de la vapeur d'eau et une grande quantité de chaleur. [1]

I.5. LA PRODUCTION D'HYDROGENE

Les chercheurs et les industriels développent un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économique et écologique satisfaisantes. Le choix des méthodes de production est selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité d'hydrogène exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène. Ces processus peuvent être séparés en cinq groupes :

- ◆ les technologies thermochimiques.
- ◆ les technologies nucléaires.
- ◆ les technologies électrolytiques.
- ◆ les technologies photo électrochimiques. [4]

I.6. LES TECHNOLOGIES THERMOCHIMIQUES DE PRODUCTION

On distingue cinq processus. [4]

I.6.1.LE VAPOREFORMAGE (SMR)

Le reformage à la vapeur consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en gaz de synthèse (mélange H_2 , CO , CO_2 , CH_4 et H_2O) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel. La charge d'une unité de vaporeformage peut être du gaz naturel, du méthane, voire du naphta.

I.6.1.1. Le vaporeformage du gaz naturel

C'est le procédé qui aujourd'hui est le plus utilisé au niveau industriel, (40 % de la production mondiale). Son principe (figure I.2) est basé sur la dissociation de molécules carbonées (méthane, monoxyde de carbone) en présence de vapeur d'eau et de chaleur. On obtient un rendement énergétique de l'ordre 40 à 45 % dans certaines installations.

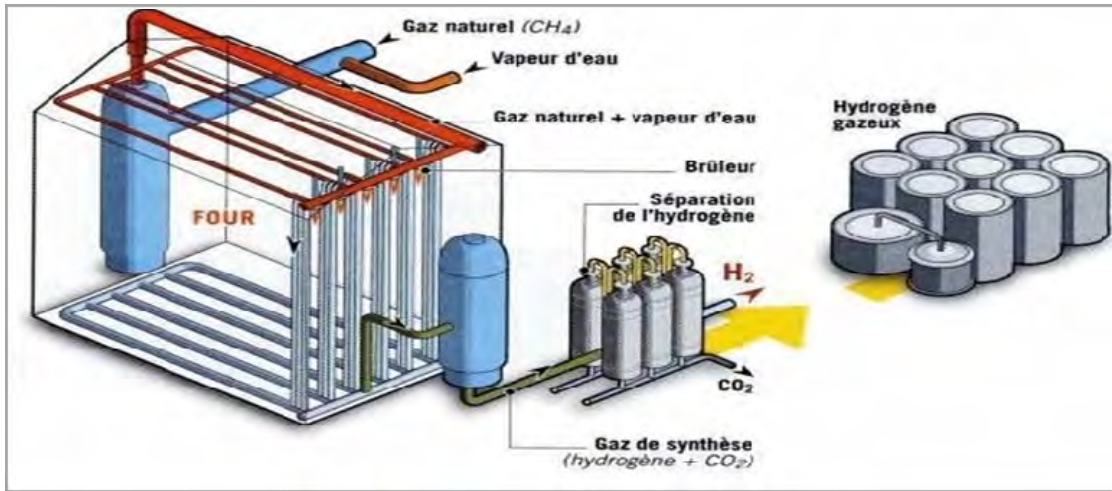


Figure .I.2. Schéma représentant le fonctionnement du vaporeformage.

❖ le procédé avec absorption du CO_2

La figure (I.3) illustre les étapes de vaporeformage avec absorption du CO_2 . [3][5]

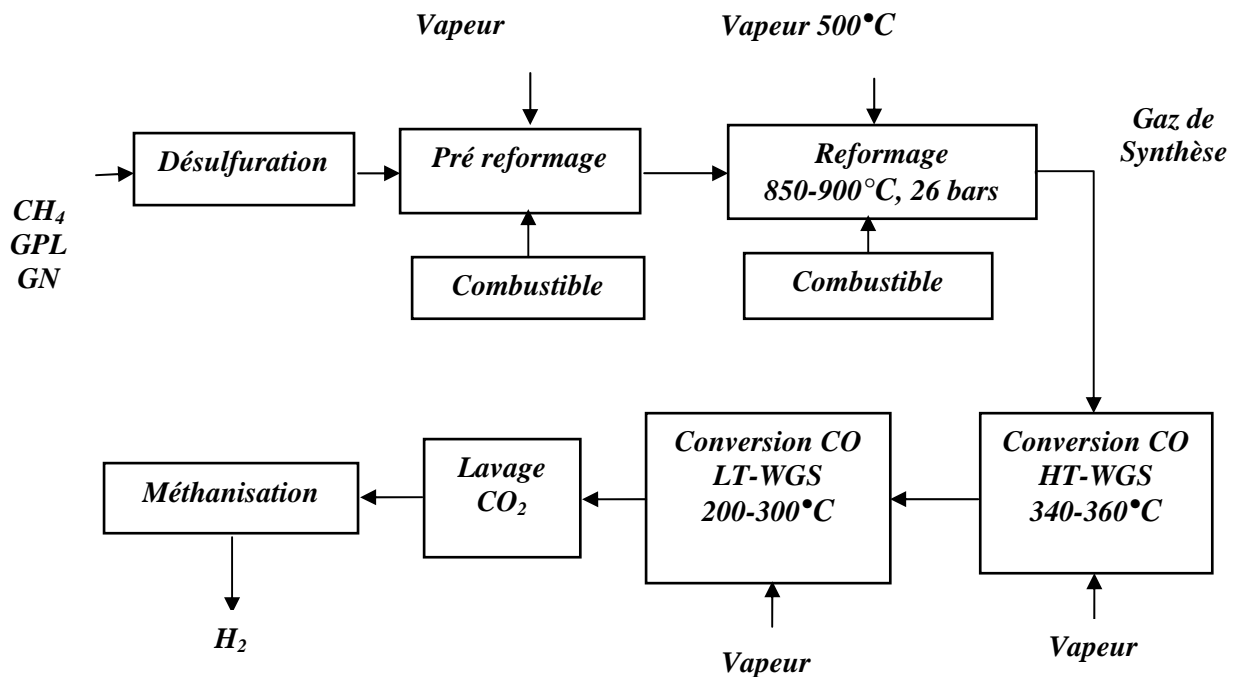


Figure .I.3. Vaporeformage avec absorption du CO_2 .

Le gaz naturel contient en majorité du méthane, du CO_2 et du soufre. Ce dernier doit être d'abord éliminé avec l'un des procédés suivants : [3][5]

✓ **La désulfuration**

Elle est due à la sensibilité des catalyseurs au soufre et au produit sulfure par combinaison irréversible du sulfure de dihydrogène avec de l'oxyde de zinc selon la réaction :

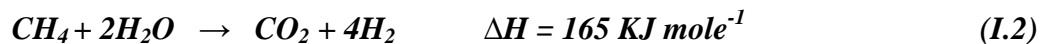


✓ **Le prereforming**

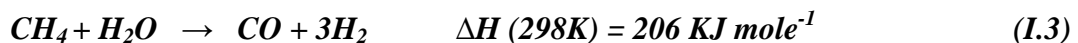
Il est conçu pour enlever les chaînes de plus de 2 carbone qui représente 10 % du gaz naturel et de les convertir en méthane. Le processus se fait dans un réacteur adiabatique à une température de 300 à 525 °C, et utilise l'alumine comme support.

✓ **Le vaporeformage**

On introduit une vapeur préchauffée à 500°C et 26 bars, la réaction a lieu à 850-900°C et 21 bars selon :



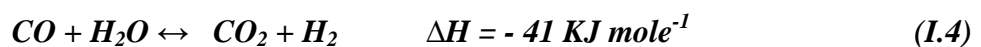
Cette réaction est favorisée par une baisse de la pression ou une augmentation de la température. Pour maximiser la production d'hydrogène, les deux principales réactions chimiques à mettre en œuvre sont la production de gaz de synthèse et la conversion du CO.



✓ **Conversion du CO par la vapeur d'eau**

Elle constitue une étape essentielle de la production d'hydrogène à partir de sources carbonées (charbon) ou hydrocarbonées (pétrole, gaz naturel) préalablement transformées par oxydation en gaz de synthèse (CO + H₂), l'agent oxydant étant soit de l'oxygène (craquage auto thermique), soit de la vapeur d'eau (reformage catalytique).

La conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau s'effectue en phase gazeuse par la réaction chimique réversible :

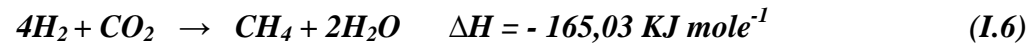
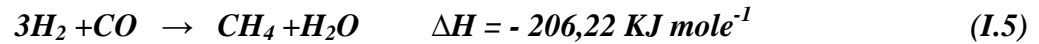


✓ **Adsorption de CO₂**

Elle se fait à l'aide de solvants, l'eau (le plus utilisé), les solutions d'ammoniac, du potassium, les solutions carbonate et méthanol. Cette opération permet la réduction de concentration dans les gaz, à 100 ppm CO₂.

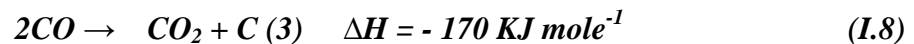
✓ **Méthanisation**

Le terme méthanisation s'applique aux réactions des oxydes de carbone (CO, CO₂) avec l'hydrogène pour former du méthane et de l'eau. C'est la réaction inverse du reformage du méthane par la vapeur d'eau. Les deux réactions entre les oxydes de carbone et l'hydrogène sont exothermiques :



✓ **Dépôt de carbone dans les réactions**

Dans la pratique, on cherchera à éviter le dépôt de carbone produit par craquage de méthane et de CO suivant les réactions :



En respectant les conditions suivantes :

- ◆ Rapport molaire H₂O/C supérieur à 2.
- ◆ Pression de 20 à 40 bars.
- ◆ Température de préchauffage des réactants de 350 à 540°C.
- ◆ Température de sortie du gaz reformé de 750 à 830°C.

❖ **Le procédé PSA**

Le procédé PSA (figure I.4) a les mêmes étapes que le précédent, à la différence qu'il ne nécessite qu'un réacteur HT-WGS. [3][5]

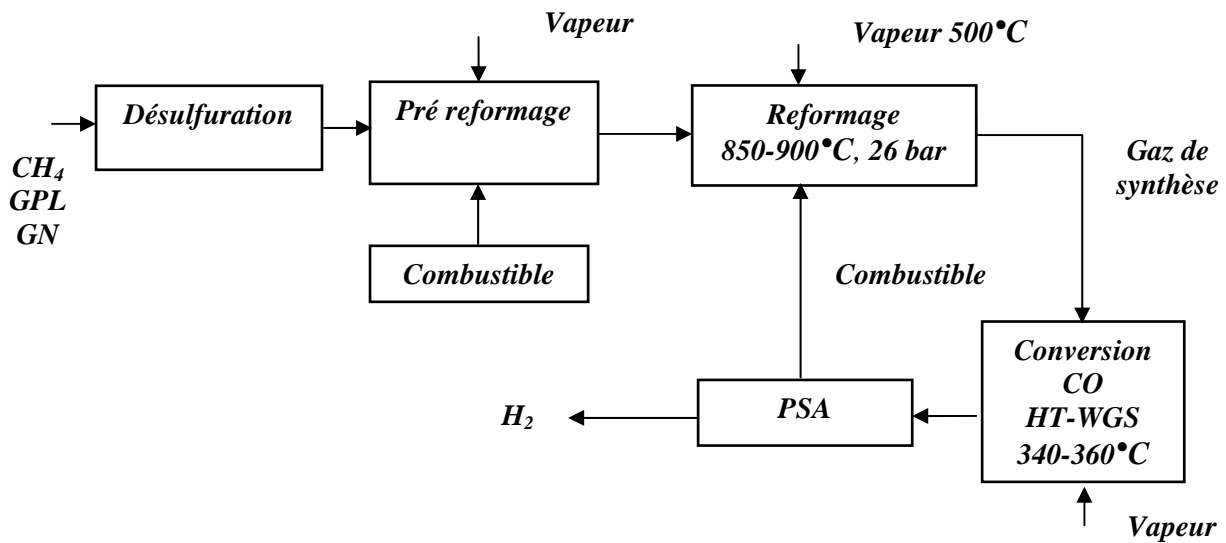


Figure. I.4. Procédé de vaporeformage avec PSA.

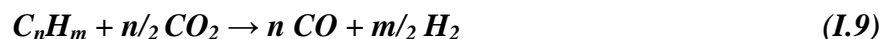
I.6.2. OXYDATION PARTIELLE (POX)

Le procédé d'oxydation partielle est coûteux car il emploie comme oxydant l'oxygène qui nécessite la séparation de l'air, mais comme charge tous les hydrocarbures lourds et non traités donc il bénéficie du faible coût de la charge. Deux procédés sont utilisés, catalytique ou non catalytique :

I.6.2.1. Oxydation partielle non catalytique

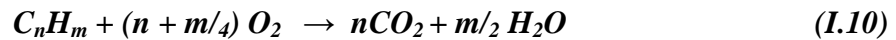
Un avantage clé du procédé non catalytique est d'utiliser toute forme d'hydrocarbure. Il opère à de hautes températures 1100-1500°C, et préfère les résidus lourds pour la production d'hydrogène pour leurs contenus en soufre et métaux lourds, qui sont difficile à transformer à cause de leur émission de SO_x et NO_x (rejets des raffineries).

Le procédé Shell de gazéification (SGP) est un procédé d'oxydation partielle qui consiste à convertir une charge d'hydrocarbures en gaz de synthèse (CO+H₂), suivant la réaction :



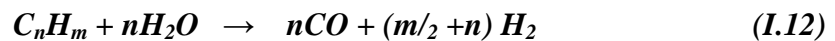
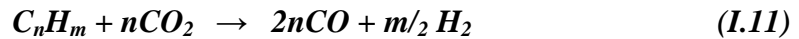
Cette transformation résulte de la mise en œuvre d'un grand nombre de réactions, dont les principales sont décrites dans ce qui suit :

- La combustion complète d'une partie de la charge d'hydrocarbures conduit à la formation de CO₂ et H₂O selon la réaction :



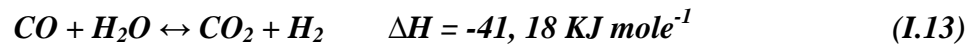
Cette réaction est très exothermique, et permet d'atteindre la température nécessaire à l'opération.

- les molécules de CO₂ et H₂O formées réagissent avec les molécules d'hydrocarbures :



Ces réactions endothermiques absorbent une partie de la chaleur dégagée par la réaction de combustion et permettent d'abaisser la température des gaz vers 1300-1500°C.

- La présence d'eau formée lors de la combustion, ou apportée par injection de vapeur, provoque la réaction d'équilibre du gaz à eau :



D'un point de vue thermodynamique, l'obtention d'une teneur élevée en H₂ dans le gaz de synthèse brut est favorisée à basse température, condition incompatible avec l'opération d'oxydation du fait de la forte exothermicité de celle-ci. En pratique, l'injection de vapeur d'eau permet de corriger cet effet en limitant la température de flamme et de déplacer l'équilibre vers la formation d'hydrogène.

Les étapes précédemment décrites sont suivies d'une étape de méthanisation au cours de laquelle les traces de CO sont transformées en méthane en présence d'un catalyseur à base de nickel (figure I.5). L'hydrogène finalement obtenu a une pureté de 98 % en volume. [3] [5]

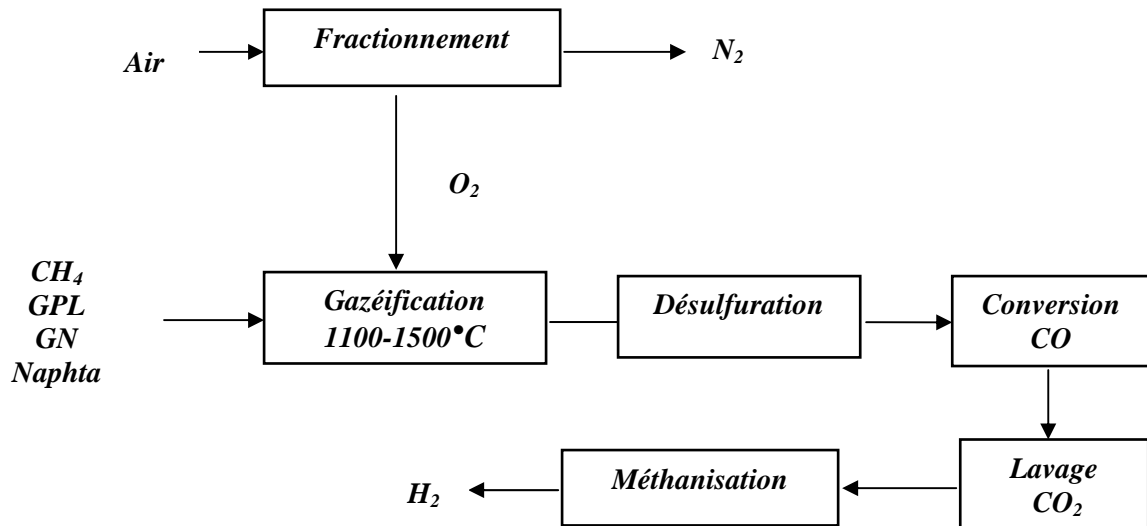


Figure. I.5. Schéma du procédé Shell de gazéification.

I.6.2.2. Oxydation partielle catalytique

Le procédé catalytique est réalisé à des températures de 600-900°C, et utilise des résidus légers, le GN ou du naphta catalysé avec du Ni et un métal noble Rh. [5]

I.6.3. REFORMAGE AUTOTHERMIQUE (ATR)

Le procédé ATR est une combinaison SMR / POX. L'énergie thermique nécessaire pour la production des gaz de synthèse dans le procédé SMR est fournie par le POX. Le reformeur est constitué de trois zones de combustion, thermique et catalytique. La stoechiométrie de la réaction est:



Dans la zone thermique une combustion partielle fournit la chaleur pour le vaporeformage qui a lieu dans la zone catalytique, catalysé avec du nickel sous une pression 18-67 bar à 1200°C. [1] [3]

I.6.4. LA GAZEIFICATION DU CHARBON

C'est un procédé (figure I.6) permettant de transformer le charbon en gaz combustible riche en hydrogène et en monoxyde de carbone. Ce procédé mis au point vers 1780 a été largement commercialisé au début du XX^e siècle. Le combustible finement divisé est introduit sous forme de pulpe dans un gazéificateur, à une pression variant de 20 à 80 bars et à une température de 1300 à 1600°C, et produit du gaz de synthèse suivant les réactions :

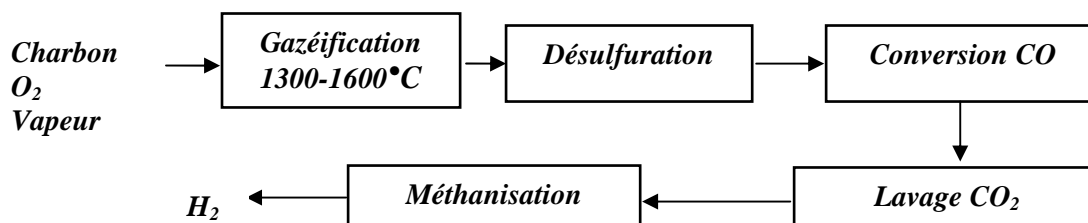


Figure.I.6. Etapes de gazéification du charbon pour la production de l'hydrogène.

Les gazéificateurs sont de plusieurs types, à lit fixe, fluide, ou bouillonnant. L'avantage du procédé est sa capacité à brûler tout type de combustible, en particulier la biomasse. La dépollution effectuée en phase gazeuse est particulièrement efficace et constitue le deuxième avantage du procédé. Le rendement de conversion (charbon-gaz de synthèse) est de 70%, mais le rendement global des centrales est de l'ordre de 42 à 43 % pour la production d'électricité. [1]

I.6.5. LA GAZEIFICATION ET LA PYROLYSE DE LA BIOMASSE

Les techniques de traitement de la matière végétale sont semblables à celles qui sont utilisées pour les combustibles fossiles. En utilisant les résidus et les pertes agricoles, où la biomasse spécifiquement développée pour des usages d'énergie, l'hydrogène peut être produit par l'intermédiaire de la pyrolyse ou de la gazéification.

La pyrolyse de la biomasse permet d'obtenir un produit liquide appelé bio-huile, qui, comme le pétrole, contient une gamme étendue de composants pouvant être séparés en produits chimiques et carburants utilisables et à la différence du pétrole, la bio-huile contient un nombre significatif de composants oxygénés fortement réactifs dérivés principalement des hydrates de carbone et de la lignine. Ces composants peuvent être transformés en produits, y compris l'hydrogène. [4]

I.7. LES TECHNOLOGIES NUCLEAIRES

Depuis quelques années, des chercheurs étudient des réacteurs nucléaires dits de 4^{em} génération. Plus sûrs, ils permettront non seulement une moindre consommation de combustible nucléaire, une production plus faible de déchets mais également la fourniture d'électricité et la production d'hydrogène. [4]

Les procédés de production d'hydrogène faisant appel à l'énergie nucléaire se partagent en deux familles, les procédés électrolytiques et les procédés thermochimiques (certains procédés hybrides font appel aux deux techniques).

I.7.1. Procédés électrolytiques

Plusieurs types de réacteurs nucléaires peuvent être en couplage avec les électrolyseurs à haute température (EHT), les réacteurs à haute température (RHT) présentant l'avantage de pouvoir fournir la chaleur à plus haute température que les autres.

Le principe de l'EHT est d'électrolyser la vapeur d'eau le long d'un électrolyte solide à des températures élevées 500-1000°C suivant la technologie retenue. Ceci permet d'obtenir de meilleurs rendements que par électrolyse de l'eau. Une partie de l'énergie nécessaire est fournie sous forme d'électricité et le reste sous forme de chaleur.

Deux types d'électrolyse à haute température, actuellement encore au stade de la recherche, sont envisageables à savoir :

- L'électrolyse à conduction ionique O^{2-} , opérant entre 850 et 1000°C,
- L'électrolyse à conduction protonique H^+ , opérant entre 400 et 600°C.

Cependant la tenue des matériaux des différents éléments de l'électrolyseur constitue l'un des principaux problèmes. [3] [5]

I.7.2. Procédés thermochimiques

Plusieurs cycles thermochimiques ont été développés par l'industrie nucléaire à des températures élevées pour les réacteurs HTR (réacteurs nucléaires à haute température) et VHTR (réacteurs nucléaires à très haute température). Dans les centrales solaires thermiques qui nous permettent d'atteindre des températures très élevées, plusieurs cycles sont devenus réalisables tels que le cycle Iode Soufre qui a été étudié en Europe et au Japon dès les années 70. [3] [5]

I.8. LES TECHNOLOGIES ELECTROLYTIQUES

L'électrolyse de l'eau est effectuée depuis plus de 100 ans mais son marché reste faible. Avec les crises pétrolières de 1975 et 1985 des programmes ont été lancés pour le développement de nouvelles technologies d'électrolyse. Environ 4 % de l'hydrogène gazeux produit dans le monde est obtenu par électrolyse. [5]

L'électrolyse de l'eau est une réaction électrochimique de décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène. Elle est rendue possible par le passage d'un courant continu à travers deux électrodes immergées dans un électrolyte liquide ou solide (figure I.7).



Figure I.7. Principe de l'électrolyse de l'eau.

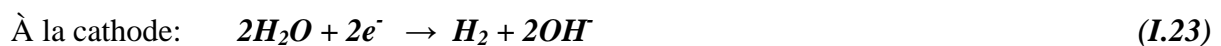
Selon la nature de l'électrolyte, trois types de procédés ont été développés pour l'électrolyse de l'eau. [6]

I.8.1. LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES D'ELECTROLYSEURS

I.8.1.1. Electrolyseur alcalin

L'électrolyse alcaline est la technologie la plus répandue pour la production d'hydrogène électrolytique ainsi que pour la production de nombreux composés chimiques dont le chlore. Elle bénéficie ainsi d'une très grande maturité industrielle. Pour augmenter la conductivité de l'électrolyte on peut ajouter un acide. Néanmoins, il est préférable d'ajouter une base telle que la potasse KOH.

Les réactions anodiques et cathodiques sont:



Actuellement les électrolyseurs à technologie alcaline commercialement disponibles ont des températures de fonctionnement comprises entre 80 et 90°C. La pression de fonctionnement de la plupart des électrolyseurs industriels à technologie alcaline s'échelonne de 1 à 30 bars. Une unité de compression est ainsi nécessaire en sortie d'électrolyseur si l'on veut stocker l'hydrogène produit à plus haute pression. Des recherches sont actuellement en cours pour optimiser cette filière. Le rendement énergétique de tels électrolyseurs est de l'ordre de 75 à 90 %, pour une durée de vie supérieure à 80 000 heures de fonctionnement, pouvant même aller jusqu'à 160 000 heures. [5] [6]

I.8.1.2. Electrolyseurs PEM

Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM, illustré par la figure(I.8) est fondé sur le même concept qu'une pile à combustible PEM. La principale caractéristique de l'électrolyseur PEM est son électrolyte solide, constitué d'une membrane polymère. Il assure ainsi la conduction des ions hydronium (H_3O^+) produits à l'anode et permet la séparation des gaz produits (H_2 et O_2), selon les réactions:

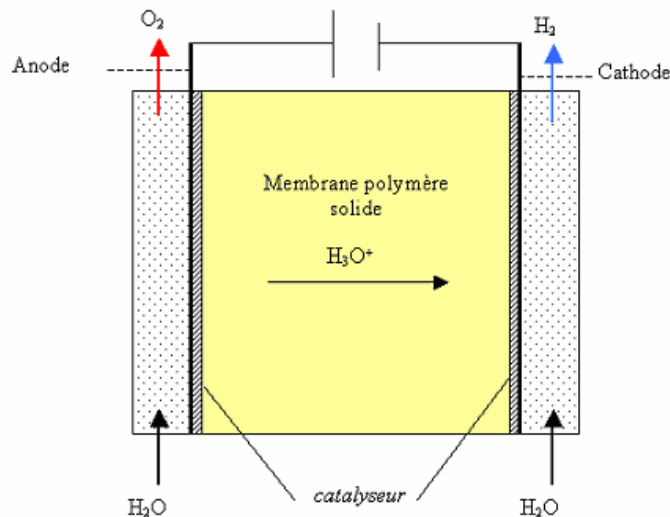
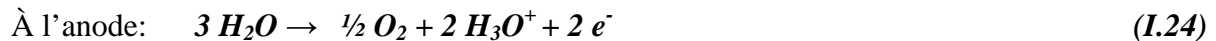


Figure. I.8. Principe de l'électrolyse PEM.

Les performances de l'électrolyseur PEM dépendent essentiellement des caractéristiques de la membrane et des catalyseurs utilisés. Les températures pratiques de fonctionnement varient

entre 80 et 120°C pour des pressions comprises entre 1 et 7 bars (surface d'électrodes jusqu'à 2500 cm²). [5]

I.8.1.3. Electrolyseurs à haute température

Le principe de l'électrolyse à haute température repose sur la décomposition des molécules d'eau sous forme vapeur au niveau de la cathode. Cette décomposition dépend de la nature de l'électrolyte. Celui-ci peut assurer soit une conduction protonique soit une conduction d'ions superoxydes O²⁻. Les réactions mises en jeu au niveau des électrodes sont en fonction du type d'électrolyte :

- Electrolyte à conduction d'ions superoxydes :



- Electrolyte à conduction protonique:



La chaleur requise pour chauffer l'eau augmente, il faut donc coupler le cycle de l'eau avec une source de chaleur. C'est ici que le nucléaire dit de 4^{ème} génération pourrait intervenir, puisqu'il permettrait de fournir à la fois l'électricité et la chaleur requise. Néanmoins on peut utiliser de l'électricité venant d'autres sources; dans ce cas l'eau est amenée dans l'électrolyseur à une température inférieure à celle requise mais y est réchauffée par l'énergie dissipée par effet Joule, ce fonctionnement est dit auto thermique. L'électrolyse à haute température s'effectue dans une gamme de températures comprises entre 700 et 1000°C. La tension d'une cellule varie entre 0.8 et 0.9 V à courant nul. Au niveau du cœur de l'électrolyseur; le rendement énergétique est de l'ordre de 80 à 90 %. [5] [6]

I.9. LES TECHNOLOGIES PHOTO ELECTROCHIMIQUES

En utilisant des panneaux photovoltaïques, il est possible de convertir le rayonnement solaire en électricité puis, de décomposer l'eau en hydrogène et oxygène par électrolyse. La photo-électrolyse de l'eau ou la photo-électrochimie est un autre procédé de production d'hydrogène, dont le principe réside dans l'utilisation du rayonnement solaire

comme source d'énergie et de l'eau comme source de protons et d'électrons pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène.

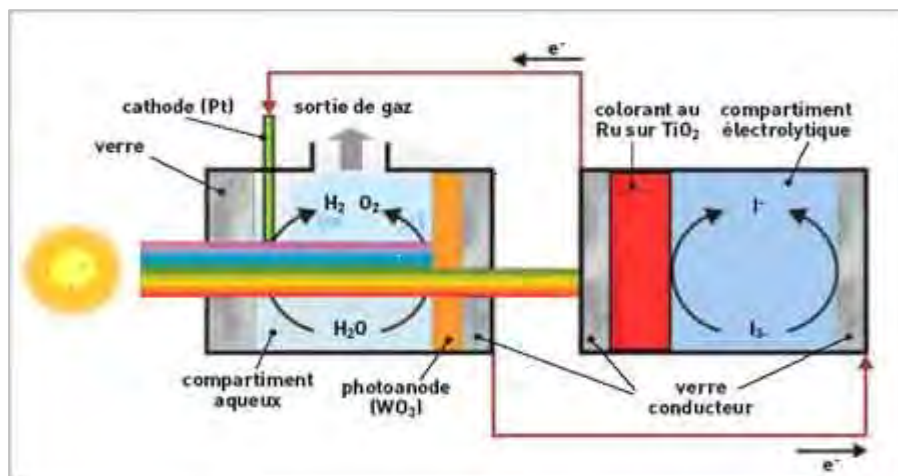


Figure. I.9. schéma d'une cellule photoélectrochimique à deux étapes.

Le système (figure I.9) est composé de deux cellules en série, la première contient un film nanocristallin d'un semi conducteur (oxyde métallique) qui va absorber la partie hautement énergétique du spectre solaire UV et la lumière bleue visible. Cette absorption va créer une paire électrons-trous qui va générer un potentiel électrique dans cette cellule. L'autre partie du spectre solaire (les lumières verte jusqu'à rouge) traverse la première cellule sans encombre mais elle est absorbée à son tour par la deuxième cellule appelée cellule de Graetzel, celle-ci génère un potentiel électrique. Ces deux cellules sont reliées électriquement et la différence de potentiel obtenue fournit une énergie suffisante pour permettre l'électrolyse de l'eau. Le rendement de ce procédé est d'environ 12.4 %. [5]

I.10. TRANSPORT DE L'HYDROGENE

Les besoins de transport de l'hydrogène varient avec son mode de production. Une production décentralisée, sur le lieu d'utilisation, ne demande que peu de transport. Il pourra prendre la forme d'un transfert sous forme gazeuse par gazoduc. Au contraire, une production centralisée en grande quantité nécessite un acheminement vers le lieu d'utilisation. Ainsi, l'hydrogène est acheminé vers les stations services comme les produits pétroliers provenant des raffineries. Dans ce dernier cas, l'état liquide est mieux adapté au transport par la route, ou par chemin de fer. Dans tous les cas, le transport de l'hydrogène entraîne une dépense d'énergie significative.

À température ordinaire, l'hydrogène n'est pas corrosif, mais à haute température, on observe une fragilisation, en particulier au niveau des cordons de soudure. Par ailleurs, la volatilité élevée de l'hydrogène exclut l'utilisation de fonte.

L'hydrogène est donc stocké et transporté dans des bouteilles et des récipients sous pression en acier. Par ailleurs des systèmes de pipelines, réseaux type mille-pattes ou type araignée peuvent relier un producteur à différents utilisateurs d'une région (figure I.10). Il existe actuellement dans le monde près de 2000 Km de réseaux hydrogène pour le transport de gaz de très haute pureté (99,9 % en volume), sous pression élevée (100 bars) :

- En France et en Belgique, 810 Km de pipes sont exploités (sous 100 bars) par Air Liquide depuis plus de 50 ans pour certains.
- En Allemagne, 240 Km de pipes sous 22 bars ont été exploités par Huels A.G. depuis 1938, et par Air Liquide, actuellement.
- Aux Etats-Unis, Air Products exploite près de 1000 Km de pipes.

La fiabilité de ce mode de transport est considérée excellente. [1] [3] [4]



Figure. I.10. Réseau de canalisation d'air liquide. [1]

I.11. UTILISATION DE L'HYDROGENE

Actuellement le champ d'application de l'hydrogène peut être élargi, il peut être utilisé comme carburant des moteurs à explosion moyennant quelques adaptations comme il peut être utilisé à l'état liquide comme carburant pour le transport aérien ou encore comme moyen de stockage dans les systèmes de production d'énergie qui fonctionne de manière intermittente, avec néanmoins un rendement relativement faible, approximativement égal à 30%. [7]

Chapitre II
La Pile à
Combustible

II.1. INTRODUCTION

Les batteries électriques peuvent faire fonctionner tout appareil électrique et notamment être capable de produire de l'énergie pour faire rouler un véhicule par exemple. Elles ont le mérite de ne pas engendrer de matières polluantes ni de bruits sonores.

II.2. DECOUVERTE DES PILES

Sir William Grove est considéré comme l'inventeur de la pile à combustible, bien que, d'autres chercheurs aient déjà travaillé dans le domaine tels que Sir Humphry Davy, qui en 1806 avait réalisé l'électrolyse de l'eau distillée obtenant l'hydrogène et l'oxygène, ainsi que Christian Friedrich Schönbein qui, en 1838 fut, le premier à observer le principe des piles, et parvint grâce à un courant électrique à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène (électrolyse) en utilisant un tube en U avec deux électrodes en platine. En outre il constata qu'en coupant le courant, les gaz obtenus donnaient lieu à un courant électrique en sens inverse.

En 1839, Grove réalisa sa célèbre expérience avec une pile à combustible. Il enferma deux bandes de platine dans deux bouteilles séparées, l'une contenant de l'hydrogène, l'autre de l'oxygène (figure II.1). Il note alors qu'un courant électrique a commencé à s'établir lorsque les récipients ont été immergés dans de l'acide sulfurique dilué et de l'eau se former dans les bouteilles de gaz. Pour augmenter la tension produite, il plaça plusieurs de ces dispositifs en série et produit ce qu'il appela une « batterie à gaz », le précurseur de la pile à combustible moderne.

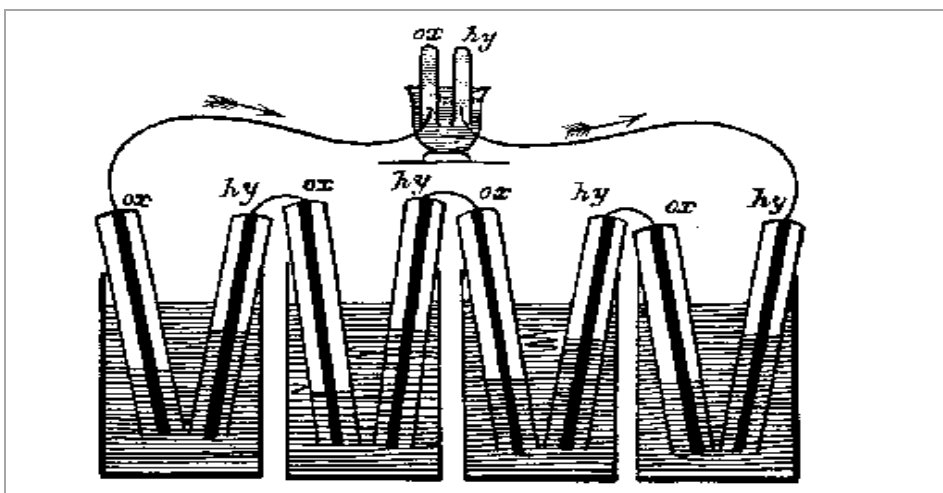


Figure .II.1. Expérience de William Grove en 1839.

Cependant, cette technique resta ensuite plus ou moins dans l'oubli tandis que se développaient les machines thermiques, les accumulateurs et les piles électriques. Néanmoins d'autres chercheurs continuèrent à s'intéresser à cette technologie, tels que L. Mond et C. Langer qui introduisent en 1889 les catalyseurs (platine) et perfectionnent l'électrolyte, E. Baur qui découvrit l'importance de la cinétique en 1921 et construit une cellule fonctionnant à haute température (1000°C). Par la suite l'électrolyte fut amélioré grâce à l'introduction de nouveaux matériaux, carbonates fondus, oxydes solides, acide phosphorique qui sont la base des différents types de piles d'aujourd'hui. Néanmoins des progrès réels ont été réalisés par Francis T. Bacon qui a construit en 1953 une pile hydrogène-oxygène ayant un électrolyte alcalin et des électrodes poreuses de nickel et d'oxydes de nickel et fonctionnant entre 80 et 200°C. Ce prototype a mené aux piles utilisées dans les programmes spatiaux.

La pile à combustible a connu une renaissance au début des années 60 lorsqu'un nouvel organisme gouvernemental des USA «the National Aeronautics and Space Administration, NASA» s'est intéressé à la production de l'énergie pour les vols spatiaux. A ce moment les batteries étaient trop lourdes, l'énergie solaire trop chère et l'énergie nucléaire trop risquée, la pile à combustible est alors apparue comme une solution possible, qu'il fallait développer.

Ces recherches ont mené ainsi au développement de la première membrane échangeuse de protons ou « membrane d'électrolyte polymère ». [8] [9]

Une pile à combustible fabriquée par General Electric d'une puissance de 1kW a été embarquée dans les missions Gemini de la NASA de 1962 à 1966. [9] (figure II.2)

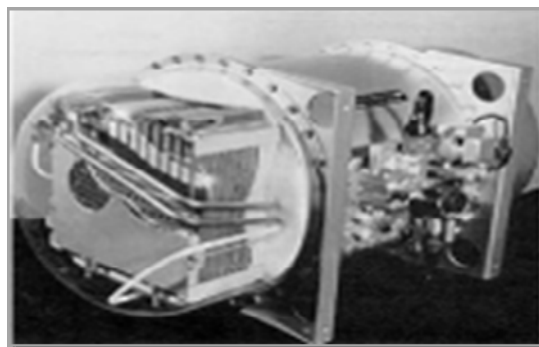


Figure .II.2.La PAC embarquée dans les missions Gemini de la NASA.

II.3. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES PILES A COMBUSTIBLE

Le principe de la pile à combustible est généralement décrit comme l'inverse de celui de l'électrolyse. Plus précisément, il s'agit d'une combustion électrochimique d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur. Une pile élémentaire est constituée de deux électrodes en contact avec un électrolyte, l'une des électrodes est alimentée en combustible (hydrogène, méthanol ou hydrocarbure par exemple) et l'autre en comburant (oxygène ou air le plus souvent).

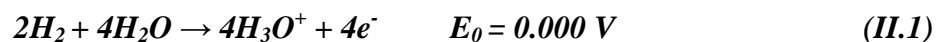
Une pile à combustible peut fonctionner en utilisant une variété de carburants et d'oxydants. L'hydrogène a été reconnu comme le carburant le plus efficace parce qu'il a une plus haute réactivité électrochimique que les autres carburants, tels que les hydrocarbures ou les alcools. L'oxygène est l'oxydant par excellence en raison de sa haute réactivité et son abondance dans l'air.

Les électrolytes peuvent être liquides ou solides, certains fonctionnent à haute température, d'autres à basse température. Les piles à combustible fonctionnant à basse température tendent à exiger des catalyseurs en métal noble, typiquement du platine, destiné à améliorer les réactions aux électrodes. La plupart des piles à combustible destinées aux applications automobiles emploient un électrolyte solide à basse température qui conduit des ions d'hydrogène.

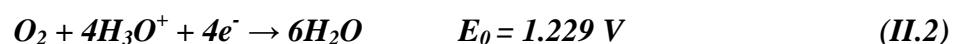
Le principe de base de la technologie de la pile à combustible repose sur la séparation de la demi-réaction d'oxydation de l'hydrogène et de celle de la réduction de l'oxygène. Selon le type d'électrolyte acide ou basique (alcalin), la réaction chimique conduisant à la production d'électricité et de chaleur diffère.

Dans un électrolyte acide (figure II.3), ce sont les ions positifs qui se déplacent de l'anode à la cathode. L'eau est produite à la cathode.

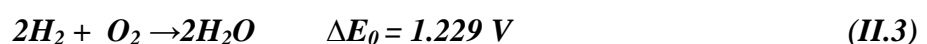
L'oxydation du combustible produit des électrons qui sont collectés à l'anode :



A la cathode, des électrons sont au contraire prélevés pour la réduction du comburant :



Ainsi, on obtient une réaction globale universellement connue :



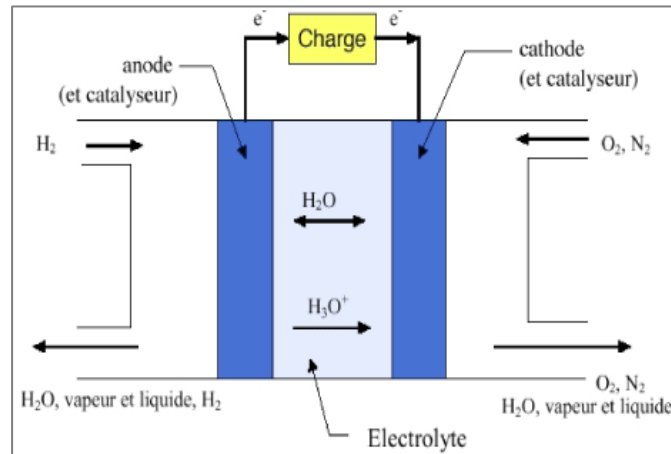


Figure II.3. Principe de fonctionnement d'une PAC H_2/O_2 en milieu acide.

Par contre, dans un électrolyte basique (alcalin), ce sont les ions négatifs qui se déplacent de la cathode à l'anode (figure II.4).

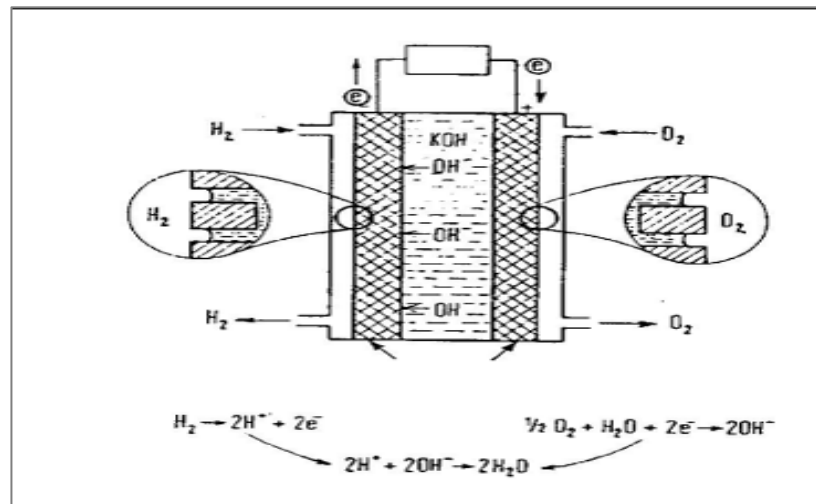


Figure II.4. Principe de fonctionnement d'une PAC H_2/O_2 en milieu basique.

L'électrolyte assure la diffusion d'un ion intermédiaire de la réaction (OH^-). Il empêche également le passage des électrons ainsi que le mélange de l'hydrogène et l'oxygène contenus respectivement dans l'anode et dans la cathode. [8] [9] [10] [11]

II.4. DIFFERENTS TYPES DE PILES À COMBUSTIBLE

C'est l'électrolyte utilisé qui différencie les piles à combustible et qui donne leur nom aux grandes familles de piles. La température de fonctionnement est aussi un facteur de différenciation et l'on parle de piles à combustible à basse ou à haute températures. On recense différents types de piles à combustibles dont les principaux sont :

- ◆ pile à méthanol direct DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*)
- ◆ pile à acide phosphorique PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)
- ◆ pile alcaline AFC (*Alkaline fuel Cell*)
- ◆ pile à carbonate fondu MCFC (*Molten carbonate Fuel Cell*)
- ◆ pile à électrolyte solide SOFC (*Solid Oxid Fuel Cell*)
- ◆ pile à membrane échangeuse de protons PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)

Il existe également d'autres piles à combustible, telles que [9] [11]

- ◆ Regenerative or Reversible Fuel Cells (RFC).
- ◆ Zinc-Air Fuel Cells (ZAFC)
- ◆ Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFC).

Les principales réactions, caractéristiques et propriétés de ces différentes piles sont regroupées dans les tableaux (II.1) et (II.2). [9]

| <i>Pile à combustible</i> | <i>Réaction à l'anode</i> | <i>Réaction à la cathode</i> |
|---------------------------|---|--|
| <i>AFC</i> | $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ | $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ |
| <i>DMFC</i> | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}^+ + \text{CO}_2 + 6\text{e}^-$ | $3\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$ |
| <i>PAFC</i> | $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ |
| <i>MCFC</i> | $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ | $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ |
| <i>SOFC</i> | $\text{H}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ | $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ |

Tableau. II.1. Les réactions de base de différentes piles.

| Type | AFC | PEMFC | DMFC | PAFC | MCFC | SOFC |
|-------------------------------|----------------------|--|--|---------------------------------|---|---|
| Température de fonctionnement | 80°C | 80°C | 60-100°C | 200°C | 650°C | 700-1000°C |
| Domaine de puissance | 1W-10kW | 1W-300kW | 1W-300kW | 1W-300kW | 10Kw-100kW | 1kW-500kW |
| Rendement | 55-60% | 32-40% | 40% | 36-45% | 50-60% | 45-50% 70% en cogénération |
| Electrolyte | Solution KOH | Membrane polymère conductrice de protons | Membrane polymère conductrice de protons | Acide phosphorique | Li ₂ CO ₃ et KCO ₃ fondu dans une matrice LiAlO ₂ | ZrO ₂ et Y ₂ O ₃ |
| Catalyseur | Platine | Platine | Platine | Platine | Nickel et oxyde de Nickel | Céramique et Nickel Zircon |
| Charge mobile | OH ⁻ | H ⁺ | H ⁺ | H ⁺ | CO ₃ ⁻² | O ⁻² |
| Combustible le plus probable | H ₂ | H ₂ (pur ou reformé) | Méthanol | H ₂ (pur ou reformé) | H ₂ (pur ou reformé) | H ₂ (pur ou reformé) |
| Oxydants | O ₂ (pur) | Air | Air | Air | Air | Air |
| Applications | spatial, transport | portable, transport, stationnaire | Portable | transport, stationnaire | stationnaire | transport (APU), stationnaire |
| Niveau de développement | Utilisée | Prototypes | Prototypes | Technologie mûre | Prototypes | Prototypes |
| Pression | 1-10 | 1-5 | - | 1-8 | 1-3 | 1 |
| Stack | 60-70% | 50-70% | 20-30% | 55% | 55% | 60-65% |
| Système | 62% | 30-50% | - | 40% | 47% | 55-60% |
| CO | poison | Poison 50 ppm | | Poison (< 0.5 ppm) | inerte | |
| Sulfure | poison | - | - | Poison (50 ppm) | Poison (< 0.5 ppm) | Poison (< 1.0 ppm) |

Tableau .II.2.Caractéristiques des différentes piles à combustible.

II.5. APPLICATIONS

Les marchés potentiels des piles à combustible sont multiples, et sont généralement classés en trois grandes familles :

- ◆ les applications transport
- ◆ les applications stationnaires
- ◆ les applications portables.

II.5.1. Les applications transport

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible à partir du début des années 90.

On distingue deux applications des piles dans le domaine de l'automobile, la propulsion du véhicule (20 à 50 kW) et l'alimentation en électricité des appareils de bord (climatisation, appareils électroniques).

La pile à combustible utilisée pour la propulsion est la PEMFC qui satisfait aux critères de rapidité, de niveau de température, etc. [10]

A l'horizon 2030, ce sera le marché mondial qui sera visé, avec une production annuelle supérieure à 50 millions de véhicules, soit 10 % du marché global. [9]

II.5.2. Les applications stationnaires

Les applications stationnaires sont diverses, résultant du large spectre de puissance de ce type de pile (quelques kW à plusieurs MW) ainsi que la diversité du carburant utilisable pour son fonctionnement.

Dans les applications stationnaires, on distingue :

- ◆ la production individuelle ou domestique (2 à 7 kW)
- ◆ la production collective (200 kW à quelques MW)

Pour cette application, le marché mondial potentiel est estimé à 45 milliards d'euros à l'horizon 2030. A noter que l'implantation de piles à combustibles destinés à cette application a déjà débuté en Europe et aux Etats-Unis. En plus de la production d'électricité, un autre intérêt de la pile à combustible est la génération de chaleur qui peut permettre d'assurer le chauffage ou la production d'eau chaude, appelé cogénération. [9]

II.5.3. Les applications portables

Tous les appareils portables souffrent actuellement de leur faible autonomie (il est nécessaire de les recharger régulièrement). Avec une pile à combustible, l'autonomie ne dépendra que de la taille du réservoir de carburant (hydrogène ou méthanol), il sera ainsi possible de recharger une batterie assurant la fourniture d'électricité.

Parmi les différents types de piles, deux seulement sont susceptibles d'avoir des applications portables, il s'agit des PEMFC et DMFC. Ces deux piles sont caractérisées par leur faible température de fonctionnement (entre 60 et 80°C), ce qui diminue les problèmes de gestion thermique et fonctionnent à température ambiante. [10] [12]

II.6. PILE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS

Les piles PEMFC (Proton Exchange Membrane fuel Cell) (figure II.5) sont actuellement le type de pile le plus étudié. Elles portent également d'autres noms, SPEFC (Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell), SEFC (Solid Electrolyte Fuel Cell) ou encore IEMFC (Ion Exchange Membrane Fuel Cell). Si elles sont si populaires par rapport aux autres types de piles, c'est grâce à leur faible température de fonctionnement qui permet un démarrage rapide, leur plus grande souplesse de fonctionnement avec le moins de chaleur à évacuer et un large spectre de puissance qui présentent leurs principaux avantages. [10]



Figure .II.5. Pile à membrane échangeuse de protons.

II.6.1. Principe de fonctionnement

La pile à membrane échangeuse de protons (figure II.6) contient comme électrolyte acide une membrane. A l'anode, l'hydrogène se décompose en électrons et en protons. La membrane, qui est imperméable aux gaz, ne laisse passer que les protons, selon la réaction suivante :



Les électrons sont conduits de l'anode à la cathode par un circuit extérieur à travers une charge électrique. A la cathode, l'oxygène se combine avec les protons et les électrons pour produire de l'eau, selon la réaction :



Le bilan des réactions (II.4) et (II.5) conduit à :



La réaction (II.6) est exothermique (production de la chaleur), un schéma de principe est illustré par la figure (II.6). [10]

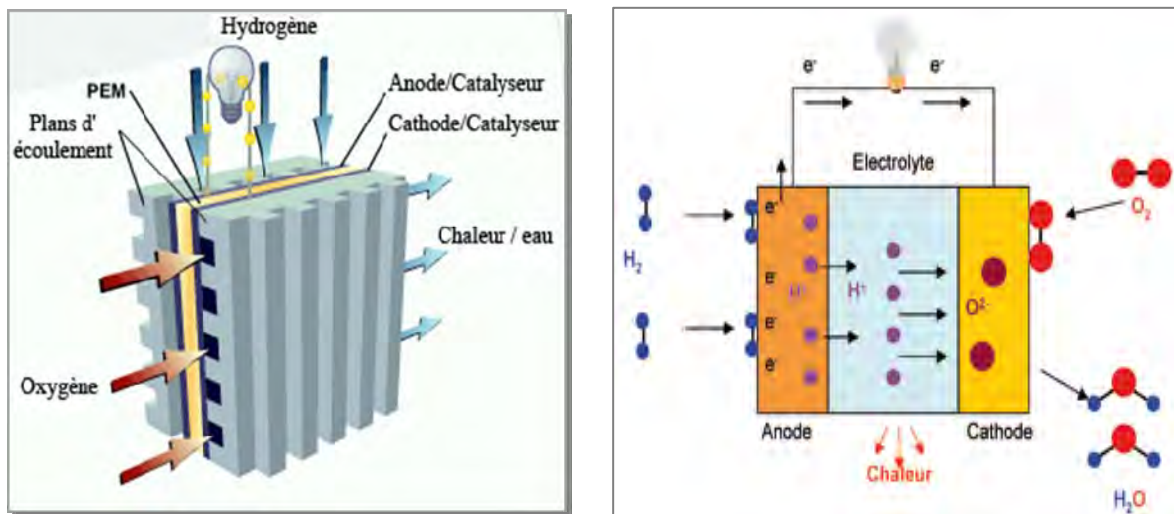


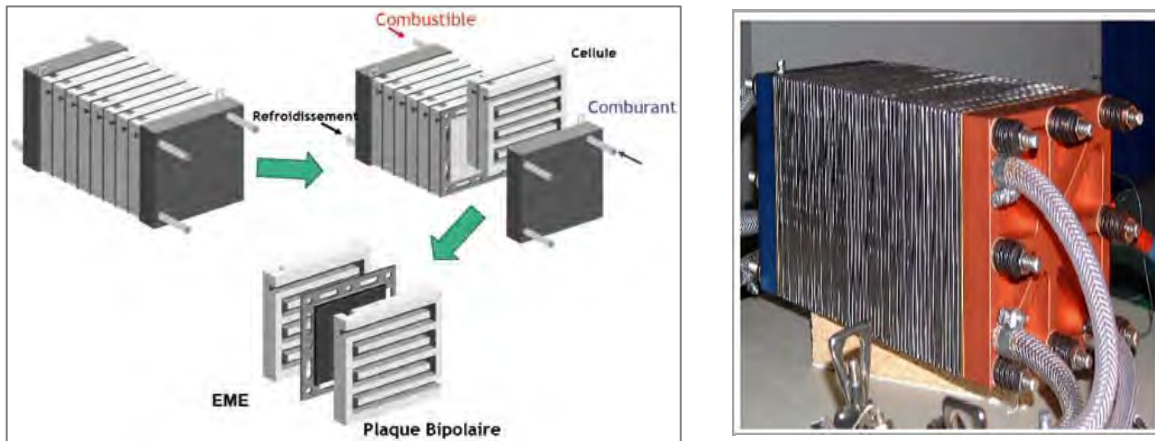
Figure II.6. Principe de fonctionnement d'une pile PEM.

II.6.2. Domaines d'applications des piles PEM

Pour les applications portables, la pile PEM alimentée en hydrogène pur est destinée à remplacer les batteries afin de donner une autonomie supérieure et un rechargement instantané par remplacement du réservoir de carburant. Dans le domaine des transports, la pile PEM présente l'avantage de n'émettre aucun polluant au niveau du véhicule si elle utilise de l'hydrogène pur et peut aider au développement des véhicules hybrides. Les applications stationnaires sont également concernées par les piles PEM, essentiellement en petite et moyenne puissances où la basse température de fonctionnement et les possibilités de fonctionner en régime variable sont des avantages. Elles sont alors généralement alimentées en gaz naturel, l'hydrogène étant produit par reformage. [10]

II.6.3. Architecture du stack PEM

La tension théorique à vide d'une cellule élémentaire de pile à combustible idéale est de 1,23V aux conditions standard. Dans une pile à combustible réelle, la tension mesurée à vide est de l'ordre de 1V, à peine charge elle est de 0,5 à 0,7 V. Pour obtenir une tension élevée, il est donc nécessaire de mettre en série plusieurs cellules en formant un stack. Aujourd'hui on rencontre des stacks comportant jusqu'à 100 à 120 cellules. [11]



*Figure II.7. Schéma du principe d'assemblage d'un « stack »,
Exemple de stack chez ZSW (23 cellules). [8]*

Aux extrémités du stack (figure II.7), se trouvent la connexion électrique, les bornes d'alimentation des gaz et de départ des gaz non utilisés ainsi que les bornes d'arrivée et de départ du fluide de refroidissement. Soit au total huit bornes où circulent constamment des fluides. [8]

II.6.4. CONSTRUCTION D'UNE PILE A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM

II.6.4.1. Assemblage membrane-électrodes

L'assemblage membrane-électrodes, MEA (*Membrane Electrode Assembly*) est le cœur de la pile à combustible. Il se compose d'une membrane d'électrolyte de polymère solide serrée entre deux électrodes de carbone poreuses (figure. II.8). [8]. Les électrodes sont à base d'un matériau carboné sur lequel sont déposés des grains de platine jouant le rôle de catalyseur. Leur épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres.

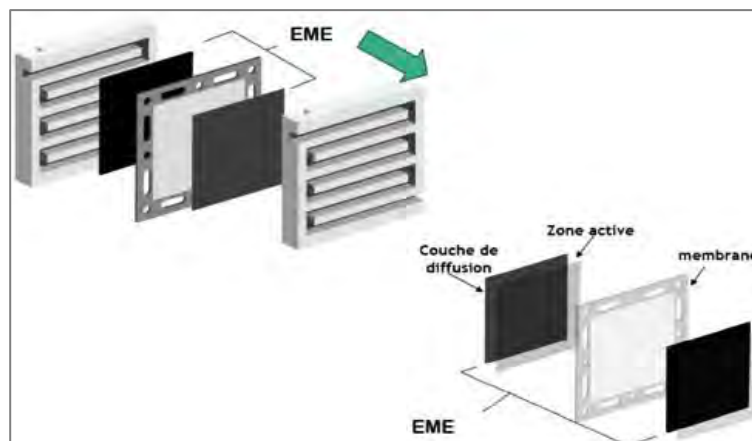


Figure. II.8. Composants élémentaires d'une pile PEMFC.

II.6.4.1.a. Electrodes

Les électrodes sont le siège de réactions chimiques d'oxydoréduction qui mettent en jeu à la fois l'oxygène, les protons en solution (H^+) et le platine (catalyseur solide). Elles créent ainsi une zone de triple contact au niveau du site réactionnel.

On subdivise généralement les électrodes en trois couches (figure. II.9), la couche catalytique, la couche de diffusion et le support carboné (backing).

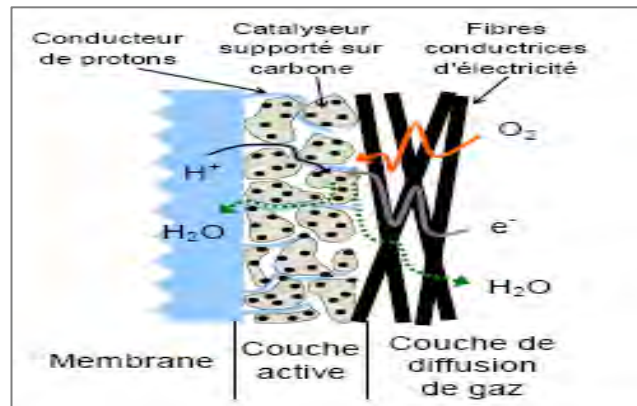


Figure. II.9. Structure des électrodes.

Afin de favoriser la création de la zone du triple contact, les électrodes doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- Être poreuses pour permettre la diffusion des gaz jusqu'aux sites des réactions. Elles sont généralement en feutre de carbone ou en papier carbone.
- Être imprégnées d'une pâte constituée de catalyseur contenant du carbone platiné sur la face en contact avec l'électrolyte. La partie de l'électrode imprégnée de pâte constitue la zone active, elle doit présenter une grande surface spécifique pour augmenter les vitesses de réaction électrochimique, et la partie non imprégnée constitue la zone diffusionnelle.
- Avoir un caractère hydrophobe pour faciliter l'évacuation de l'eau. Un matériau de type PTFE (Téflon) est généralement ajouté.
- Être de bons conducteurs électroniques pour assurer la collecte des électrons et leur conduction vers les plaques bipolaires.

Le platine est typiquement utilisé en raison de sa haute activité, sa stabilité et sa conductivité électrique. Le platine était onéreux, la quantité utilisée (exprimée en $mg.cm^{-2}$) est un facteur significatif dans le coût d'une pile à combustible. [9] [11] [16]

II.6.4.1.b. Electrolyte

L'électrolyte en polymère solide est la caractéristique distinctive d'une pile à combustible de type PEM. L'électrolyte est une membrane mince d'une épaisseur de 50 à 175 μm . Les membranes doivent être conductrices pour les protons, isolantes pour les électrons et imperméables aux gaz. De plus elles doivent être stables et avoir une bonne tenue mécanique. Un certain nombre de membranes commerciales comme le Nafion est disponible. Ces membranes ont été développées dans le milieu des années 60 pour les applications spatiales de la NASA. Plus précisément, il s'agissait du Nafion 117 pour les piles PEM. Aujourd'hui, on parle de Nafion 115, et même de Nafion 112, qui présentent des épaisseurs plus petites, donc des résistances plus faibles.

Le Nafion (figure II.10) se compose de chaînes d'atomes de carbone, de fluor et d'oxygène avec des groupes d'acide sulfonique ($\text{SO}_3^- \text{H}^+$), dont la dissociation en présence d'eau rend les ions hydrogène H^+ mobiles et libres de transporter la charge positive à travers la membrane, de l'anode vers la cathode. C'est ce mouvement associé à la circulation des électrons qui est à l'origine du courant produit, tandis que les ions négatifs sont retenus dans la structure de la membrane.

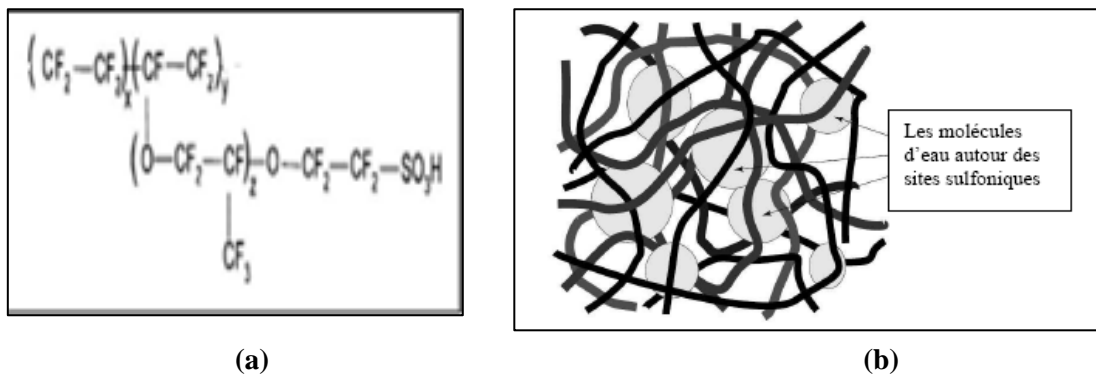


Figure. II.10. Membrane de type Nafion.

(a) Formule chimique.

(b) Structure interne.

La conductivité ionique de la membrane dépend de la température, de la concentration en groupe acide et de l'hydratation de la membrane, celle-ci doit toujours rester saturée d'eau pour permettre le déplacement des ions H^+ . [9] [11] [16]

II.6.4.2. Couches de diffusion (backings)

Dans les piles à combustible, les couches de diffusion ou GDL ont quatre fonctions principales :

- Permettre la conduction électrique vers le circuit externe.
- Permettre le passage de l'eau. D'une part l'eau accompagnant les réactifs est acheminée jusqu'aux électrodes via les GDL, mais d'autre part l'eau produite par la réaction électrochimique ne peut être évacuée qu'en passant au travers de ce matériau. Des particules hydrophobes de polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont ajoutées aux diffuseurs poreux pour faciliter le transport de l'eau.
- Assurer une répartition uniforme des gaz sur l'ensemble de l'électrode. Elles sont classiquement en carbone qui assure la conductivité électronique et thermique du matériau.
- Participer à l'évacuation de la chaleur produite par la réaction électrochimique au niveau des électrodes et par effet Joule lors du passage des protons dans la membrane.

L'épaisseur des diffuseurs poreux est de quelques centaines de micromètres (généralement 100 micromètres). [9] [11] [16]

II.6.4.3. Plaque bipolaire

Les plaques bipolaires dirigent le carburant et l'oxydant des deux côtés opposés des AME. Pour les piles PEM, les plaques les plus utilisées sont réalisées en graphite qui est le matériau préféré en raison de son excellente conductivité, sa neutralité et son coût relativement bas. Les gaz sont acheminés par des canaux usinés dans ces plaques, dont le rôle est d'assurer une répartition homogène des gaz sur les électrodes. [13]

Les plaques bipolaires doivent être :

- Un bon conducteur électronique pour que le courant issu de la réaction électrochimique puisse passer d'une cellule à l'autre.
- Résistantes à la corrosion qui est favorisée par une concentration d'oxygène.
- Un bon conducteur thermique pour évacuer la chaleur de réaction.
- Mécaniquement rigide. [8] [16]

Quelques types de plaques bipolaires sont représentées sur la figure (II.11).

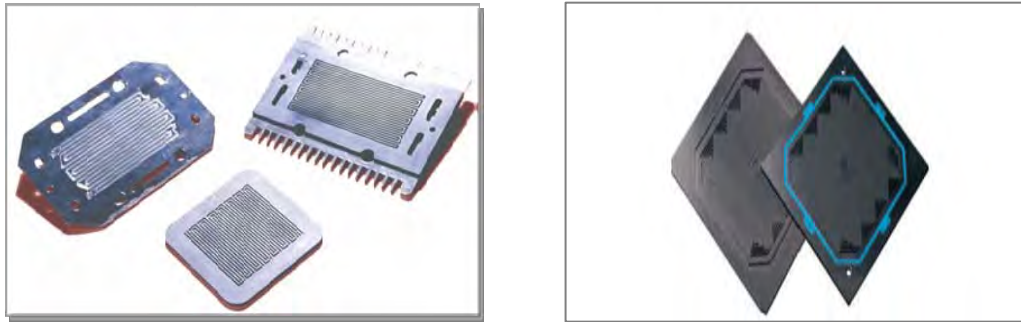


Figure. II.11. Plaques bipolaires de différentes technologies en graphite.

La géométrie habituellement adaptée dans les piles PEM est une mise en parallèle de plusieurs canaux de section rectangulaire serpentant sur la surface de la plaque. Les figures (II.12) illustrent des exemples de structure de canaux.

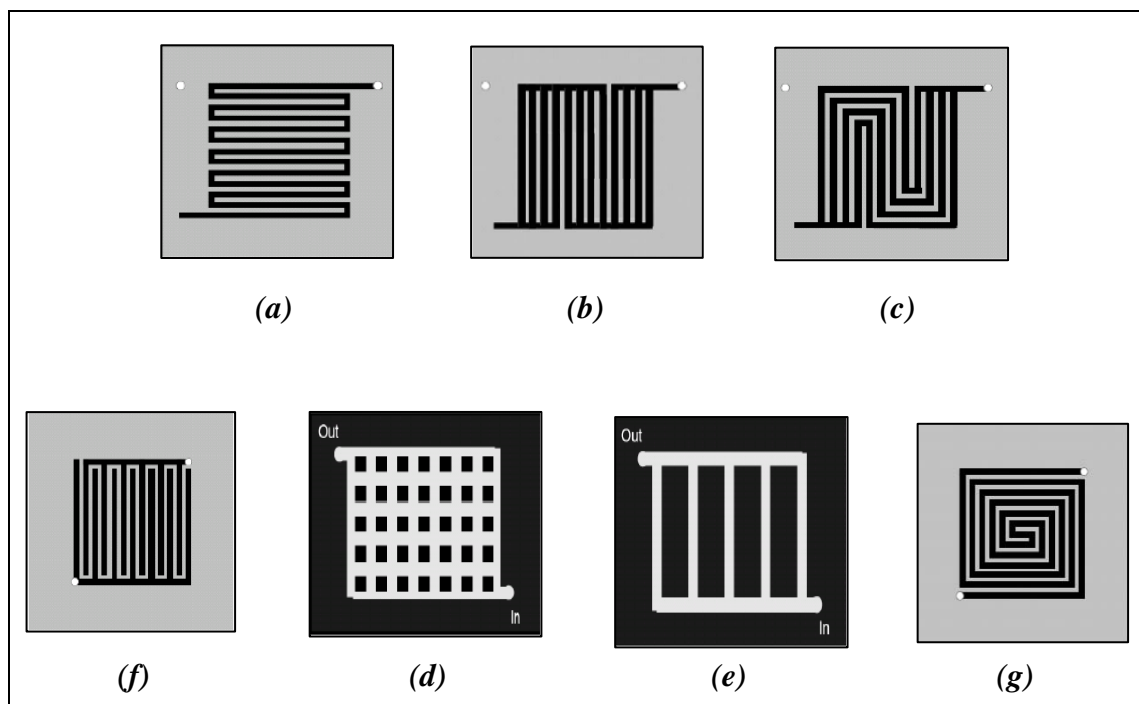


Figure. II.12. Structure des canaux : (a) Canal serpentin, (b) Canal Serpentin Parallèle, (c) Canal mixte Serpentin Parallèle, (d) Plot en carré ou grille, (e) Structure Parallèle, (f) Canal en spirale, (g) Canaux discontinus.

II.6.6. SYSTEME PILE À COMBUSTIBLE

Un système pile à combustible se compose de six sous-systèmes fondamentaux, le stack présenté précédemment, la production du carburant, la gestion de l'air, la gestion de l'eau, la gestion thermique et le système de conditionnement de l'énergie électrique produite. La conception de chaque sous-système est une partie de la conception du système complet et un élément fondamental de la réalisation des systèmes pile à combustible performants. [8]

II.6.7. LES ACTEURS INDUSTRIELS DE LA PILE A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM

Les principaux industriels des piles à combustible de type PEM, dans le monde, sont :

- ✓ Areva /Héliion; Paxitech; Pragma Industries (France)
- ✓ Ballard Power Systems (Canada)
- ✓ Nuvera Fuel Cells (Italy)
- ✓ UTC Power (USA)
- ✓ Hydrogenics (Canada)
- ✓ Siemens (Allemagne)
- ✓ Intelligent Energy (Grande Bretagne)
- ✓ General Motors, Honda, Nissan, Toyota, Hyundai, des constructeurs automobiles qui fabriquent leurs propres piles. [14]

II.7. PHENOMENES DE TRANSPORT EXISTANT DANS LA PILE PEMFC

II.7.1.Transport de l'eau

Plusieurs phénomènes coexistent au niveau d'une membrane et influencent son hydratation.

Par effet du champ électrique, des molécules d'eau sont entraînées par les ions H^+ quand ils se déplacent de l'anode à la cathode. Entre une et cinq molécules d'eau sont traînées pour chaque proton. Ce phénomène a tendance à dessécher la membrane côté anode, même si la cathode est bien hydratée. Son effet augmente avec la densité de courant et l'augmentation du courant est causée par l'accroissement de la diffusion des protons d'hydrogène H^+ .

La production de l'eau fait que sa concentration côté cathode, est plus grande que celle côté anode. Comme le transport d'eau est dû au gradient de concentration entre la cathode et l'anode, 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 réduit 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.

Dans la membrane, la convection est un autre mécanisme de transport de l'eau produite par le gradient de pression dans les pores de la PEMFC.

Bien que l'électrolyte doit rester bien hydratée pour permettre le déplacement des protons H^+ , une sur-humidification de la membrane conduit à son noyage et bloque par conséquent la diffusion des protons. En revanche, son assèchement augmente sa résistance électrique et provoque une chute de rendement. Le contrôle de l'assèchement du côté anodique de la membrane peut donc s'effectuer par un choix judicieux des membranes (faible épaisseur, coefficient de diffusion chimique de l'eau élevé), pour la même raison aux températures supérieures à $60^\circ C$, l'air desséchera les électrodes plus rapidement que l'eau est produite par la réaction H_2 / O_2 . L'air et les autres réactifs doivent donc être humidifiés avant de démarrer la réaction. [15] [16] [17]

II.7.2. Phénomènes thermiques

La source principale de la chaleur est la réaction exothermique entre l'hydrogène et l'oxygène. D'autres éléments participent à l'échauffement interne de la pile comme le courant électrique qui réchauffe les composants conducteurs de la cellule, l'effet Joule dans la membrane qui est provoqué par la résistance au transfert protonique et se traduit par une source de chaleur volumique répartie uniformément dans son épaisseur, et la sorption ou la désorption d'eau.

La chaleur produite au niveau des couches actives se décompose en un flux de chaleur traversant les électrodes et un autre traversant la membrane par les phénomènes de conduction et de transport de matière. [15] [16] [17]

II.7.3. Phénomènes électrochimiques

Les gaz qui traversent la couche de diffusion atteignent une zone appelée zone active ou zone de catalyse. C'est dans celle-ci que le mécanisme réactionnel des deux demi-réactions d'oxydoréduction s'applique réalisant ainsi la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. Lors de cette transformation, des pertes dues à la cinétique chimique des réactions apparaissent. [15] [16] [17]

La pile à combustible de type PEMFC, a fait l'objet de plusieurs modélisations mathématiques. La première approche inclut les modèles structuraux, qui visent à simuler le transfert de chaleur, le transport de masse et les phénomènes électrochimiques produits dans

les piles à combustible, se concentrant sur la modélisation des éléments spécifiques de la pile, telle que les électrodes et la membrane, alors que d'autres visent à présenter une simulation complète de la pile à combustible. La deuxième approche inclut les modèles basés sur les équations empiriques ou semi empiriques appliqués, afin de prévoir l'effet de différents paramètres opératoires sur les caractéristiques courant-tension de la pile à combustible.

Dans ce qui suit, une revue bibliographique non exhaustive et une analyse des modèles existants de la pile à combustible PEMFC seront présentées.

Mahmah et al. [18], ont développé un modèle numérique unidimensionnel d'une PEMFC, 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 utilisés une équation de type Darcy pour une membrane poreuse isotrope. L'influence de différents paramètres sur le profil interne de température et de concentration d'eau dans la membrane ont été étudié. Les résultats ont montré que :

- ✓ La pression augmente d'autant plus que la concentration d'eau croît dans la membrane.
- ✓ Plus le courant augmente, plus la concentration diminue, et la température a une influence moindre.
- ✓ Pour un bon fonctionnement de la membrane il est donc nécessaire d'augmenter la pression si le courant est important.
- ✓ Une pression cathodique plus importante que la pression anodique est préférable.
- ✓ La membrane fonctionne mieux à haute température si le courant est élevé.

Lixin You et al. [19], ont mis au point un modèle mathématique incluant tous les éléments d'une cellule PEMFC, en supposant que l'écoulement est laminaire, incompressible et diphasique dans les canaux et les couches de diffusion et en considérant un régime transitoire, et en utilisant les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement, des espèces, ainsi que l'équation de Butler-Volmer. Le modèle élaboré décrit le potentiel électrique, la distribution de la densité de courant dans les électrodes, et le processus de diffusion des gaz. Les résultats de ce modèle montrent les distributions des concentrations en utilisant un couplage (concentration d'oxygène-densité de courant), et permet de prédire les

différentes courbes de polarisation cathodiques comparées par la suite avec des données expérimentales.

Ces résultats ont montré que dans la couche de catalyseur, la fraction de l'oxygène diminue le long du sens de l'écoulement en raison de sa consommation, et que le gradient de la fraction d'oxygène dans le catalyseur est beaucoup plus haut que ceux dans la GDL et le canal. Les auteurs ont conclu en outre qu'à des densités de courant basses dans la cathode, aucune eau liquide n'est formée tandis qu'à des densités plus grandes la quantité d'eau produite est élevée.

Shiang-Wuu Perng et al.[20][21], présentent une étude numérique bidimensionnelle isotherme dans le canal, la couche de diffusion, et le catalyseur côté cathodique d'une pile à combustible, à membrane échangeuse de protons en considérant un régime transitoire, un écoulement laminaire et incompressible et en supposant que l'eau existe seulement à la phase vapeur. L'effet de la position d'un obstacle rectangulaire ainsi que l'installation d'une chicane transversale dans le canal d'écoulement, sur la consommation d'oxygène, la production du courant et la performance d'une PEMFC ont été étudiés. Les résultats représentant les champs de distribution de vitesse, de pression, et de concentration d'oxygène ainsi que le profil de la densité de courant local, indiquent que les meilleures performances sont obtenues quand l'obstacle est installé au milieu du canal et que la présence d'une chicane transversale ou d'un obstacle dans le canal d'écoulement peut efficacement augmenter la performance locale (autour de la chicane) d'une PEMFC.

Haddad et al. [22], ont présenté un modèle unidirectionnel, transitoire d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons. L'outil numérique utilisé pour résoudre le système d'équations est la méthode des éléments finis. Les résultats de simulation obtenus ont éclairci l'effet de nombreux paramètres tels que le courant électrique, le gradient de pression et l'épaisseur de la membrane sur le transport d'eau dans l'assemblage membrane électrodes, le transfert d'eau par différents modes, diffusion et convection, a été également examiné. Les résultats obtenus ont montré que :

- ✓ La concentration de l'eau sur le côté anodique est plus élevée, lorsque le gradient de pression appliqué est important.
- ✓ Un gradient de pression établi entre l'anode et la cathode peut être utilisé pour éviter le dessèchement de la membrane.

- ✓ Le transfert de masse à travers la membrane influe sur la performance de la pile à combustible, PEMFC.
- ✓ Dans les PEMFC, le flux de protons provoque un flux électro osmotique de l'eau de l'anode vers la cathode. Ce flux est plus important pour des densités de courant élevées.
- ✓ La contribution de la convection au transfert d'eau est plus importante que la diffusion.
- ✓ La performance d'une PEMFC est meilleure pour des membranes à faible épaisseur.

Chapitre III
Modélisation Mathématique
et
Résolution Numérique

III.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'établir un modèle bidimensionnel et transitoire d'une cellule élémentaire de carburant de type PEMFC pour présenter le couplage entre les modèles électrochimique et dynamique, dans le but de déterminer les courbes de polarisation (courant-tension, courant-puissance). Nous considérons que les canaux des gaz sont des milieux continus, tandis que les couches de diffusion, de catalyseur et la membrane sont des milieux poreux. La forme des équations mathématiques de transport et les termes sources peuvent changer d'un composant à un autre de la pile, ce qui signifie que chaque élément de la pile possède sa propre équation.

III.2. LE MODELE PHYSIQUE

Un schéma en 3D, d'une cellule de carburant est illustré par la figure III.1(A). Une coupe longitudinale dans le sens de l'écoulement du modèle physique bidimensionnel à étudier est représentée par la figure III.1(B).

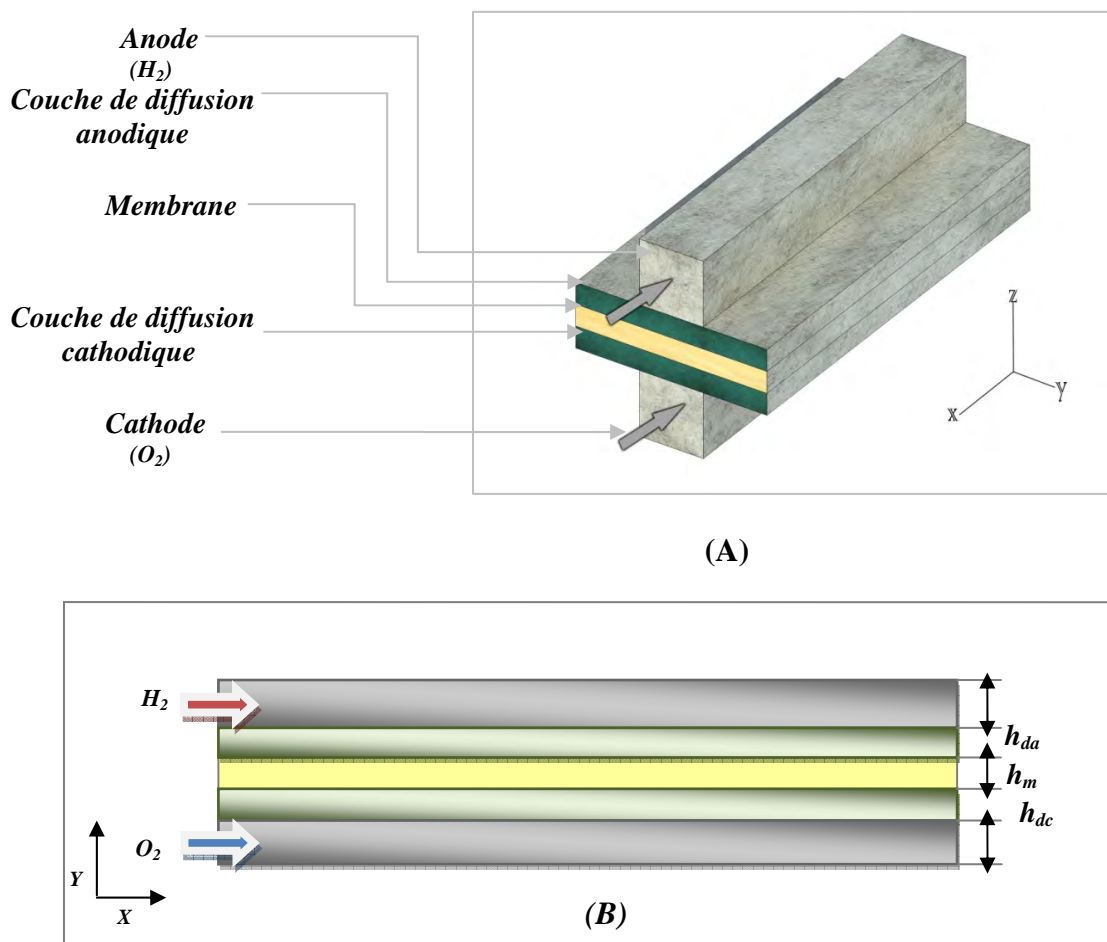


Figure. III.1. Présentation du domaine d'étude de la pile à combustible
(A): 3D, (B): coupe longitudinale.

III.3. HYPOTHESES

Les hypothèses adoptées pour la modélisation sont :

- L'écoulement dans les canaux est considéré laminaire.
- Le fluide est incompressible.
- Le régime est instationnaire.
- Les pertes de charge dans les canaux de distribution des gaz sont négligeables (les pressions des gaz sont considérées uniformes dans les conduites d'alimentation).
- L'eau dans les canaux d'écoulement de gaz et les couches de diffusion est considérée à la phase vapeur et dans la membrane, à la phase liquide.
- Les électrodes, les couches catalytiques et la membrane sont homogènes et isotropes.
- Les couches de catalyseur anodique et cathodique sont considérées comme interfaces minces (de l'ordre de 10 μm).
- La membrane est entièrement humidifiée de telle sorte que la conductivité ionique soit constante.
- La température des différents points de la pile est constante.
- Les deux côtés de gaz (O_2 et H_2) sont humidifiés avant leur entrée dans la pile afin de réduire la résistance protonique de la membrane.

III.4. MODELE MATHEMATIQUE

III.4.1. Modèle dynamique

Dans la pile, les équations de continuité, de mouvement, d'énergie et de conservation d'espèces régissant les processus physiques peuvent être transformées à la forme adimensionnelle en utilisant les paramètres de référence suivants :

h : Longueur de référence (hauteur du canal).

U_∞ : Vitesse de référence (vitesse d'entrée dans les canaux).

h/U_∞ : Temps de référence.

ρU_∞^2 : Pression de référence.

C^{ref} : Concentration de référence.

Les variables adimensionnelles sont :

$$X^* = \frac{x}{h} ; \quad Y^* = \frac{y}{h} ; \quad U^* = \frac{U}{U_\infty} ; \quad V^* = \frac{V}{U_\infty} ; \quad t^* = \frac{tU_\infty}{h} ; \quad p^* = \frac{p}{\rho U_\infty^2} ; \quad C^* = \frac{C}{C^{ref}}$$

❖ Equation de Continuité

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho U}{\partial x} + \frac{\partial \rho V}{\partial y} = 0 \quad (\text{III.1})$$

Sous forme adimensionnelle :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t^*} + \frac{\partial \rho U^*}{\partial X^*} + \frac{\partial \rho V^*}{\partial Y^*} = 0 \quad (\text{III.2})$$

❖ Equation de Mouvement

$$\frac{\partial \rho U}{\partial t} + U \frac{\partial \rho U}{\partial x} + V \frac{\partial \rho U}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial y} \right) + S_U \quad (\text{III.3})$$

$$\frac{\partial \rho V}{\partial t} + U \frac{\partial \rho V}{\partial x} + V \frac{\partial \rho V}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu^{eff} \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu^{eff} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + S_V \quad (\text{III.4})$$

Sous forme adimensionnelle :

$$\frac{\partial U^*}{\partial t^*} + U^* \frac{\partial U^*}{\partial X^*} + V^* \frac{\partial U^*}{\partial Y^*} = -\frac{\partial P^*}{\partial X^*} + \frac{1}{\varepsilon \text{Re}} \left(\frac{\partial^2 U^*}{\partial X^{*2}} + \frac{\partial^2 U^*}{\partial Y^{*2}} \right) - \frac{h}{\rho U_\infty} S_U \quad (\text{III.5})$$

$$\frac{\partial V^*}{\partial t^*} + U^* \frac{\partial V^*}{\partial X^*} + V^* \frac{\partial V^*}{\partial Y^*} = -\frac{\partial P^*}{\partial Y^*} + \frac{1}{\varepsilon \text{Re}} \left(\frac{\partial^2 V^*}{\partial X^{*2}} + \frac{\partial^2 V^*}{\partial Y^{*2}} \right) - \frac{h}{\rho U_\infty} S_V \quad (\text{III.6})$$

❖ Equation d'Energie

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial x} + V \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha^{eff} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha^{eff} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + S_T \quad (\text{III.7})$$

❖ Equation de conservation d'espèces

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + U \frac{\partial C_k}{\partial x} + V \frac{\partial C_k}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial y} \right) + S_{C_k} \quad (\text{III.8})$$

Sous forme adimensionnelle :

$$\frac{\partial C_k^*}{\partial t^*} + U^* \frac{\partial C_k^*}{\partial X^*} + V^* \frac{\partial C_k^*}{\partial Y^*} = \frac{1}{\varepsilon \text{Re} Sc} \left(\frac{\partial^2 C_k^*}{\partial X^{*2}} + \frac{\partial^2 C_k^*}{\partial Y^{*2}} \right) + \frac{h}{U_\infty C^{ref}} S_{C_k} \quad (\text{III.9})$$

L'indice k indique respectivement l'oxygène dans la cathode, l'hydrogène dans l'anode et la vapeur d'eau sur les deux côtés anodique et cathodique.

III.4.1.1. Les termes sources

Le flux de distribution des gaz dans les électrodes est modélisé par la loi de Darcy avec le gradient de pression comme force d'entraînement. Cette loi qui n'exige pas une description géométrique détaillée de structure de pore, considère que le vecteur vitesse est déterminé en fonction du gradient de pression, de la viscosité du fluide, et de la structure des milieux poreux. [23]

$$S_{\bar{v}} = -\varepsilon \frac{\mu}{k} \bar{U} \quad (\text{III.10})$$

Avec :

ε : Porosité.

k : Perméabilité de chaque milieu de la pile.

μ : Viscosité dynamique.

Le terme source $S_{\bar{v}}$ de l'équation de mouvement qui représente le terme de Darcy explique donc la résistance de l'écoulement.

| | GDL | Catalyseur | Membrane | Catalyseur | GDL |
|-------|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| | Côté anode | | | Côté cathode | |
| S_U | $-\varepsilon_{da} \frac{\mu}{k_{da}} U$ | $-\varepsilon_a \frac{\mu}{k_a} U$ | $-\varepsilon_m \frac{\mu}{k_m} U$ | $-\varepsilon_c \frac{\mu}{k_c} U$ | $-\varepsilon_{dc} \frac{\mu}{k_{dc}} U$ |
| S_V | $-\varepsilon_{da} \frac{\mu}{k_{da}} V$ | $-\varepsilon_a \frac{\mu}{k_a} V$ | $-\varepsilon_m \frac{\mu}{k_m} V$ | $-\varepsilon_c \frac{\mu}{k_c} V$ | $-\varepsilon_{dc} \frac{\mu}{k_{dc}} V$ |

Tableau III.1. Les termes sources dans l'équation de mouvement.

Le terme source S_T de l'équation d'énergie est exprimé par :

$$S_T = i \eta + \frac{i^2}{\sigma} \quad (\text{III.11})$$

$i \eta$ représente la chaleur produite par la surtension d'activation.

$\frac{i^2}{\sigma}$ est la chaleur produite par effet joule dans la membrane ou dans le catalyseur côté anode

ou cathode.

| | Catalyseur | Membrane | Catalyseur |
|-------|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| | Côté anode | | Côté cathode |
| S_T | $i.\eta + \frac{i^2}{\sigma_{ct}}$ | $\frac{i^2}{\sigma_m}$ | $i.\eta + \frac{i^2}{\sigma_{ct}}$ |

Tableau III.2. Les termes sources dans l'équation d'énergie.

Dans ce qui suit les termes source des espèces dans la couche de catalyseur tels que le taux de consommation de l'espèce k lié à la densité volumique du courant J sont définis par la relation [24]:

$$S_k = -\frac{b_{s_k}}{n_e F_r} J \quad (\text{III.12})$$

Où

b_{s_k} : Coefficient stœchiométrique d'espèce k .

n_e : Nombre d'électrons transférés.

Les termes source de l'hydrogène du côté anode et de l'oxygène et l'eau du côté cathode sont donnés respectivement par:

$$S_{H_2} = -\frac{1}{2F_r} J_a \quad (\text{III.13})$$

$$S_{O_2} = -\frac{-1/2}{2F_r} J_c = \frac{1}{4F_r} J_c \quad (\text{III.14})$$

$$S_{H_2O} = -\frac{1}{2F_r} J_c = -\frac{1}{2F_r} J_c \quad (\text{III.15})$$

La cinétique de la réaction électrochimique est exprimée par l'équation de Butler-Volmer qui nous permet de définir la densité de courant volumique J_a, J_c comme suit :

$$J_a = a j_{0,a}^{ref} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}} \right) \left[e^{\frac{\alpha_a^c F_r}{RT} \eta_a} - \frac{1}{e^{\frac{\alpha_a^c F_r}{RT} \eta_a}} \right] \quad (\text{III.16})$$

$$J_c = aj_{0,c}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right) \left[e^{\frac{\alpha_c F_r \eta_c}{RT}} - \frac{1}{e^{\frac{\alpha_c F_r \eta_c}{RT}}} \right] \quad (III.17)$$

Où :

aj_0^{ref} : Densité de courant volumique de référence.

α^c : Coefficient de transfert de charge.

C^{ref} : Concentration molaire de référence.

η : Surtension.

R : Constante des gaz parfait.

F_r : Constante de Faraday.

Le terme source de l'eau dans la membrane qui est due à la force de frottement par les H^+ est donné par :

$$S_{H_2O} = -\frac{\partial(n.i_{H^+})}{\partial x} - \frac{\partial(n.i_{H^+})}{\partial y} \quad (III.18)$$

n : Coefficient de résistance mesuré appelé aussi coefficient de transfert de l'eau.

On suppose que le coefficient de résistance est une fonction linéaire de la teneur en eau. Il est déterminé par l'équation de corrélation donné par Springer et al. [25] :

$$n = 2.5 \frac{\lambda_{H_2O/SO_3^-}}{22} \quad (III.19)$$

$$\lambda_{H_2O/SO_3^-} = \frac{C_{H_2O}}{\frac{\rho_{sec}^m}{M_m} - bC_{H_2O}} \quad (III.20)$$

Avec :

i_{H^+} : Courant protonique.

λ_{H_2O/SO_3^-} : Teneur en eau.

ρ_{sec}^m : Densité de la membrane sèche.

M^m : Masse moléculaire de la membrane.

b : Coefficient d'extension de la membrane est égal à 0.0126.

2.5 : Nombre de molécules d'eau traînées par les ions H^+ déplacés par le champ électrique pour une membrane entièrement hydratée.

22 : Teneur en eau maximum mesurée à l'intérieur de la membrane, une fois immergée dans l'eau bouillante.

III.4.1.2. Les coefficients de diffusion

❖ La viscosité effective μ^{eff}

Le tableau (III.3) regroupe la viscosité effective des gaz dans la pile.

| | Canal | GDL | Catalyseur | Membrane | Catalyseur | GDL | Canal |
|-------------|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------|
| | Côté anode | | | | Côté cathode | | |
| μ^{eff} | μ | $r \cdot \mu$ | $r \cdot \mu$ | $r \cdot \mu$ | $r \cdot \mu$ | $r \cdot \mu$ | μ |

Tableau III.3. Viscosité effective dans l'équation de mouvement.

Le facteur de correction du milieu poreux r en utilisant la corrélation de [Dagan, 1979], a pour expression :

$$r = 2.25 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2} \quad (III.21)$$

❖ Le coefficient de diffusion des espèces D_k^{eff}

Les coefficients de diffusion des espèces figurent dans le tableau (III.4).

| | Canal | GDL | Catalyseur | Membrane | Catalyseur | GDL | Canal |
|------------------|------------|---|--------------------------------------|--|--------------------------------------|---|------------|
| | Côté anode | | | | Côté cathode | | |
| $D_{O_2}^{eff}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\varepsilon_c^{1.5} \cdot D_{O_2}$ | $\varepsilon_{dc}^{1.5} \cdot D_{O_2}$ | D_{O_2} |
| $D_{H_2}^{eff}$ | D_{H_2} | $\varepsilon_{da}^{1.5} \cdot D_{H_2}$ | $\varepsilon_a^{1.5} \cdot D_{H_2}$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $D_{H_2O}^{eff}$ | D_{H_2O} | $\varepsilon_{da}^{1.5} \cdot D_{H_2O}$ | $\varepsilon_a^{1.5} \cdot D_{H_2O}$ | $\varepsilon_m^{1.5} \cdot D_{H_2O}^m$ | $\varepsilon_c^{1.5} \cdot D_{H_2O}$ | $\varepsilon_{dc}^{1.5} \cdot D_{H_2O}$ | D_{H_2O} |

Tableau III.4. Coefficient de diffusion dans l'équation de conservation d'espèces.

Pour calculer les différents termes du tableau (III.4) en utilisant la correction de [Bernardi et Verbrugge, 1991], le coefficient de diffusion des espèces est corrigé afin d'expliquer les contraintes géométriques du milieu poreux.

$$D_k^{eff} = D_k \cdot \varepsilon^{1.5} \quad (III.22)$$

D_k , Coefficient de diffusion des gaz, est fonction de la température et de la pression, et a pour expression [26]:

$$D_k = D_k^0 \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.5} \cdot \left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (III.23)$$

$D_{H_2O}^m$: Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane. Il est donné par la relation [27]:

$$D_{H_2O}^m = D' \cdot \exp\left[2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot \frac{\lambda_{H_2O/SO_3^-}}{a \cdot (17.81 - 78.9a + 108a^2)} \quad (III.24)$$

a : l'activité de l'eau.

D' : Coefficient de diffusion mesuré à température constante (30°C). Son expression est [27]:

$$D' = 2.642276e(-13)\lambda_{H_2O/SO_3^-} \quad \text{Pour } \lambda_{H_2O/SO_3^-} \leq 1.23 \quad (III.25)$$

$$D' = 7.75e(-11)\lambda_{H_2O/SO_3^-} - 9.5e(-11) \quad \text{Pour } 1.23 \leq \lambda_{H_2O/SO_3^-} \leq 6 \quad (III.26)$$

$$D' = 2.5625e(-11)\lambda_{H_2O/SO_3^-} + 2.1625e(-10) \quad \text{Pour } 6 \leq \lambda_{H_2O/SO_3^-} \leq 14 \quad (III.27)$$

❖ La diffusivité thermique α_k^{eff}

Le tableau (III.5) donne la diffusivité thermique effective des gaz dans la pile.

| | Canal | GDL | Catalyseur | Membrane | Catalyseur | GDL | Canal |
|----------------|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------|
| | Côté anode | | | | Côté cathode | | |
| α^{eff} | α | k_{eff}/C_P | k_{eff}/C_P | k_{eff}/C_P | k_{eff}/C_P | k_{eff}/C_P | α |

Tableau III.5. Diffusivité thermique dans l'équation d'énergie.

k^{eff} : Conductivité thermique effective du milieu poreux.

III.4.2. Modèle électrochimique

L'utilisation du modèle électrochimique pour déterminer les performances de la pile présente des difficultés relatives d'une part, à la connaissance des champs de température et des concentrations des espèces (l'hydrogène, l'oxygène et l'eau), et d'autre part de l'effet des paramètres de la pile tels que la perméabilité, la porosité et le régime d'écoulement. Pour palier à ces difficultés, l'introduction du modèle dynamique est nécessaire. Lorsqu'un courant circule dans le circuit extérieur, le potentiel de la pile est plus faible que le potentiel idéal (de Nernst), ceci est dû aux différentes chutes de tension appelées souvent polarisation. Ce potentiel est donné par la relation:

$$V_{pile} = E_{Nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (III.28)$$

V_{pile} : Tension réelle d'une pile unitaire.

E_{Nernst} : Potentiel idéal ou de Nernst; sa valeur est 1.23V dans les conditions standards de température (25°C), et de pression partielle des gaz (1 bar). Cette valeur est 1V dans les conditions de fonctionnement de la pile. [28]

η_{act} : Polarisation d'activation de l'anode et de la cathode.

η_{ohm} : Polarisation ohmique de l'anode et de la cathode.

η_{conc} : Polarisation de concentration de l'anode et de la cathode.

L'expression de l'équation de Nernst d'après [J.C.Amphlett et al, 1995] dans le cas de la production de l'eau liquide dans la PEMFC est :

$$E_{Nernst} = 1.229 - 0.85 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298.15) + 4.31 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \left[\ln(P_{H_2}^*) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}^*) \right] \quad (III.29)$$

T : Température opératoire absolue de la pile.

$P_{H_2}^*$ et $P_{O_2}^*$: Pressions partielles à l'interface respectivement de l'hydrogène et de l'oxygène, dans le cas de la production de l'eau liquide pour la PEMFC.

Etant donné que nous utiliserons de l'oxygène pur, nous avons alors :

$$P_{O_2}^* = P_{c.cat} \cdot \left[1 - \chi_{H_2O}^{sat} \right] \quad (III.30)$$

$P_{c.cat}$: Pression de l'oxygène dans l'interface de la surface catalytique de la cathode.

$\chi_{H_2O}^{sat}$: Fraction molaire de saturation d'eau dans le gaz humidifié.

De l'hydrogène pur qui ne contient pas du monoxyde de carbone à l'anode étant utilisé, nous retenons l'expression suivante :

$$P_{H_2}^* = P_{a.cat} \cdot \left[1 - \frac{1}{2} \chi_{H_2O}^{sat} \right] \quad (III.31)$$

$P_{a.cat}$: Pression de l'hydrogène dans la surface catalytique côté anode. L'expression de Nernst prend alors la forme :

$$E_{Nernst} = 1.229 - 0.85 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298.15) + 4.31 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \left[\ln \left(P_c \left(1 - \chi_{H_2O}^{sat} \right) \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{2} P_a \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \chi_{H_2O}^{sat} \right) \right) \right] \quad (III.32)$$

❖ Polarisation d'Activation

Les pertes d'activation sont dues au démarrage des réactions chimiques à l'anode et à la cathode. Une partie de l'énergie disponible est utilisée pour briser et reformer les liaisons chimiques aux électrodes; cette polarisation qui augmente avec la densité de courant, peut être écrite sous la forme :

$$\eta_{act} = - \left[\xi_1 + \xi_2 \cdot T + \xi_3 \cdot T \cdot \ln(C_{O_2}) + \xi_4 \cdot T \cdot \ln(i) \right] \quad (III.33)$$

i : Courant de fonctionnement de la pile.

$\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4$: Coefficients paramétriques pour chaque modèle de pile.

Avec :

$$\xi_1 = -0.948$$

$$\xi_2 = 0.00286 + 0.0002 \cdot \ln(A_a) + (4.3 \cdot 10^{-5}) \ln(C_{H_2})$$

$$\xi_3 = 7.6 \cdot 10^{-5}$$

$$\xi_4 = -1.93 \cdot 10^{-4}$$

A_a : Surface active de la pile.

C_{O_2} : Concentration de l'oxygène à l'interface de la surface catalytique de la cathode.

C_{H_2} : Concentration de l'hydrogène à l'interface de la surface catalytique de l'anode.

Ces paramètres sont déterminés par les équations de transport (modèle dynamique). [29]

❖ Polarisation Ohmique

Les pertes ohmiques sont dues aux résistances que rencontre, d'une part le flux de protons en traversant l'électrolyte et d'autre part les électrons dans les autres éléments de l'assemblage d'une cellule qui sont généralement élaborés à partir du carbone qui lui donne des conductivités électriques élevées, ce qui implique que la résistance de la membrane est supérieure à toutes les autres.

Les pertes ohmiques dans l'électrolyte obéissent à la loi d'ohm :

$$\eta_{ohm} = R_m \cdot i \quad (\text{III.34})$$

R_m : Résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons, calculée à partir de la relation :

$$\begin{aligned} R_m &= R_{ohm} \cdot e_m \\ R_{ohm} &= \frac{e_m}{\sigma_m} \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

R_{ohm} : Résistance spécifique de la membrane.

e_m et σ_m étant respectivement l'épaisseur et la conductivité de la membrane.

La conductivité est fonction de la température et de la teneur en eau [30] :

$$\sigma_m = \varepsilon_m \sigma_{m303} \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (\text{III.36})$$

σ_{m303} : Conductivité de la membrane à 303 K.

$$\sigma_{m303} = 0.5139 \lambda_{H_2O/SO_3^-} - 0.326 \quad (\text{III.37})$$

❖ Polarisation de Concentration

Dans les piles à combustible, l'appel de courant se traduit par une diminution des concentrations des réactifs et la diffusion des gaz qui se produit à travers les électrodes pour atteindre les zones de réactions appauvrit les mélanges gazeux et diminue la pression partielle des gaz. Ces pertes sont données par la relation :

$$\eta_{con} = -\frac{RT}{2.F} \left(1 - \frac{I}{I_{max}} \right) \quad (\text{III.38})$$

I et I_{max} , respectivement densité de courant de fonctionnement et densité maximale.

III.5. RESOLUTION DES EQUATIONS PAR LA METHODE DES VOLUMES FINIS

La méthode des volumes finis a été décrite pour la première fois en 1971 par Patankar et Spalding et publiée en 1980 par Patankar. [31]

III.5.1.Principe de la Méthode des Volumes Finis

La méthode des volumes finis est une technique de discrétisation qui convertit les équations de conservation aux dérivées partielles en équations algébriques qui peuvent être résolues numériquement. Le résultat de l'intégration exprime la conservation exacte de la grandeur physique sur chaque volume de contrôle (figure III.2). Cette relation entre l'algorithme numérique et le principe de conservation physique détermine la principale attraction de la méthode des volumes finis et son concept devient plus facile à comprendre.

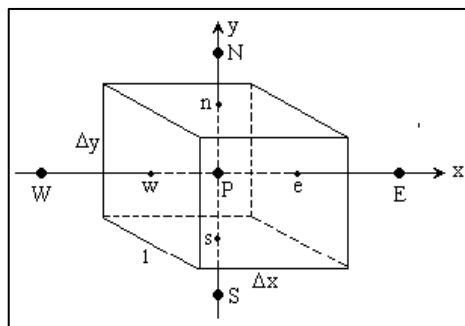


Figure. III.2. Volume de contrôle en deux dimensions.

III.5.1.1. Maillage

Le maillage est la subdivision du domaine d'étude en grilles longitudinales et transversales dont l'intersection représente un nœud. La discrétisation du domaine est obtenue par un maillage constitué d'un réseau de points (nœuds). Ainsi un élément de volume (volume de contrôle) est défini autour de chaque nœud.

Pour un nœud principal (P), les points E (Est), et W (West) sont des voisins dans la direction X, tandis que N (North), et S (South) sont ceux dans la direction Y. Le volume de contrôle entourant le point (P) est montré par les lignes discontinues. Les faces de volume de contrôle sont localisées aux points (e) et (w) dans la direction X, (n) et (s) dans la direction Y. (figure.III.3)

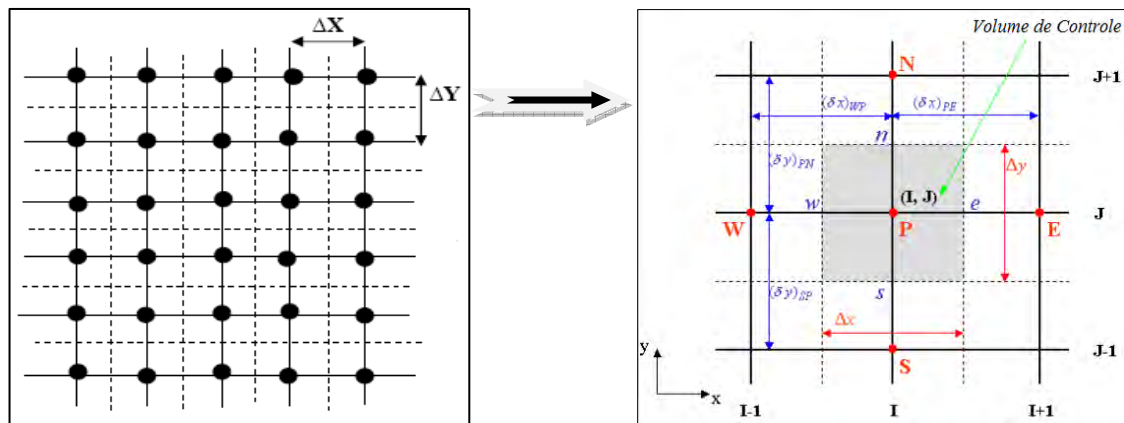


Figure. III.3. Discretisation du domaine de calcul.

Les grandeurs scalaires sont stockées dans le nœud (P) du maillage, tandis que les grandeurs vectorielles sont stockées aux milieux des segments reliant les nœuds.

III.5.1.2. Discrétisation

Les équations de conservation peuvent être écrites sous une forme commune, cette formulation permet de ne pas répéter le travail de discrétisation pour chaque équation. Si on note ϕ la variable étudiée, chacune des équations peut être réduite à une seule équation générale selon la forme:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi)}_1 + \underbrace{div(\rho\vec{U}\phi)}_2 = \underbrace{div(\Gamma.grad(\phi))}_3 + \underbrace{S_\phi}_4 \quad (III.39)$$

Avec :

Γ : Coefficient de diffusion, ρ : masse volumique, \vec{U} : Vecteur vitesse.

Les différents termes de l'équation (III.39) sont :

1. Le taux d'accumulation de ϕ dans le domaine.
2. Le transport de ϕ par convection.
3. Le transport de ϕ par diffusion.
4. Le terme source de ϕ (production ou destruction).

L'équation de transport (III.39) est intégrée sur un volume de contrôle et un pas de temps (équation III.40) afin d'obtenir un système d'équations linéaires liant les valeurs de la fonction ϕ aux points du maillage P .

$$\int_{VC} \int_t^{t+\Delta t} \left(\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U\phi)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho V\phi)}{\partial y} \right) dv dt = \int_{VC} \int_t^{t+\Delta t} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial y} \right) + S_p \cdot \phi + S_u \right) dv dt \quad (\text{III.40})$$

Avec : $dv = dx \cdot dy$

III.5.2. Discrétisation des différents termes

a. Terme de stockage

$$\int_{VC} \int_t^{t+\Delta t} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho\phi) \right) dt \cdot dx \cdot dy = (\rho\phi)_t^{t+\Delta t} \cdot \Delta x \cdot \Delta y = \left((\rho\phi_p)^{t+\Delta t} - (\rho\phi_p)^t \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \quad (\text{III.41})$$

b. Terme convectif suivant x

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial \rho U \phi}{\partial x} \right) dx \cdot dy \cdot dt = (\rho U \phi)_w^e \cdot \Delta y \cdot \Delta t = \left((\rho U \phi)_e - (\rho U \phi)_w \right) \cdot \Delta y \cdot \Delta t$$

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial \rho U \phi}{\partial x} \right) dx \cdot dy \cdot dt = (F_e \phi_e - F_w \phi_w) \cdot \Delta t \quad (\text{III.42})$$

$$\text{Avec:} \quad F_e = \rho \cdot U_e \cdot \Delta y \quad (\text{III.43})$$

$$F_w = \rho \cdot U_w \cdot \Delta y \quad (\text{III.44})$$

c. Terme convectif suivant y

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial \rho V \phi}{\partial y} \right) dy dx dt = (\rho V \phi)_s^n \cdot \Delta x \cdot \Delta t = \left((\rho V \phi)_n - (\rho V \phi)_s \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta t = (F_n \phi_n - F_s \phi_s) \cdot \Delta t \quad (\text{III.45})$$

$$\text{Avec:} \quad F_n = \rho \cdot V_n \cdot \Delta x \quad (\text{III.46})$$

$$F_s = \rho \cdot V_s \cdot \Delta x \quad (\text{III.47})$$

Où :

F_e, F_w, F_n et F_s , sont les débits massiques convectif à travers les surfaces du volume de contrôle.

d. Terme diffusif suivant x

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \right) dx dy dt &= \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w^e \cdot \Delta y \cdot \Delta t = \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_e - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_w \right) \cdot \Delta y \cdot \Delta t \\ &= \left(\Gamma_e \frac{\phi_E - \phi_P}{\delta x_{PE}} - \Gamma_w \frac{\phi_P - \phi_W}{\delta x_{WP}} \right) \cdot \Delta y \cdot \Delta t \\ &= \left(\frac{\Gamma_e \cdot \Delta y}{\delta x_{PE}} \cdot (\phi_E - \phi_P) - \frac{\Gamma_w \cdot \Delta y}{\delta x_{WP}} \cdot (\phi_P - \phi_W) \right) \cdot \Delta t \\ &= \left[D_e \cdot (\phi_E - \phi_P) - D_w \cdot (\phi_P - \phi_W) \right] \cdot \Delta t \end{aligned} \quad (\text{III.48})$$

$$\text{Avec:} \quad D_e = \frac{\Gamma_e \cdot \Delta y}{\delta x_{PE}} \quad (\text{III.49})$$

$$D_w = \frac{\Gamma_w \cdot \Delta y}{\delta x_{WP}} \quad (\text{III.50})$$

e. Terme diffusif suivant y

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \right) dx dy dt &= \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s^n \cdot \Delta x \cdot \Delta t = \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \Big|_n - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \Big|_s \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta t \\ &= \left(\Gamma_n \frac{\phi_N - \phi_P}{\delta y_{PN}} - \Gamma_s \frac{\phi_P - \phi_S}{\delta y_{SP}} \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta t \\ &= \left(\frac{\Gamma_n \cdot \Delta x}{\delta y_{PN}} \cdot (\phi_N - \phi_P) - \frac{\Gamma_s \cdot \Delta x}{\delta y_{SP}} \cdot (\phi_P - \phi_S) \right) \cdot \Delta t = \left(D_n \cdot (\phi_N - \phi_P) - D_s \cdot (\phi_P - \phi_S) \right) \cdot \Delta t \end{aligned} \quad (\text{III.51})$$

$$\text{Avec :} \quad D_n = \frac{\Gamma_n \cdot \Delta x}{\delta y_{NP}} \quad (\text{III.52})$$

$$D_s = \frac{\Gamma_s \cdot \Delta x}{\delta y_{SP}} \quad (\text{III.53})$$

f. Terme source

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} (S_p \cdot \phi_p + S_u) dv \cdot dt = (S_p \cdot \phi_p + S_u) \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta t \quad (\text{III.54})$$

On considère que le terme source S_ϕ est linéaire par rapport à (ϕ) . Après une substitution dans l'équation de transport et en appliquant un schéma implicite pour le temps, on obtient la forme discrétisée suivante :

$$\begin{aligned} a_p^0 (\phi_p^{t+\Delta t} - \phi_p^t) + (F_e \phi_e^{t+\Delta t} - F_w \phi_w^{t+\Delta t}) + (F_n \phi_n^{t+\Delta t} - F_s \phi_s^{t+\Delta t}) = \\ [D_e (\phi_e^{t+\Delta t} - \phi_p^{t+\Delta t})] + [D_w (\phi_p^{t+\Delta t} - \phi_w^{t+\Delta t})] + [D_n (\phi_n^{t+\Delta t} - \phi_p^{t+\Delta t})] \\ - [D_s (\phi_p^{t+\Delta t} - \phi_s^{t+\Delta t})] + (S_p \cdot \phi_p^{t+\Delta t} + S_u) \Delta x \cdot \Delta y \end{aligned} \quad (\text{III.55})$$

Avec :

$$a_p^0 = \rho \frac{\Delta x \cdot \Delta y}{\Delta t} \quad (\text{III.56})$$

III.5.3. Schéma de discrétisation

Le schéma employé pour la discrétisation des termes convectifs est le schéma hybride afin d'obtenir une forme finale. Ce schéma dont la précision spatiale est réduite au premier ordre, possède les propriétés de transport et de conservation. Le schéma hybride se réduit à l'approximation du schéma centrée CSD lorsque le nombre de Peclet $|Pe_m| < 2$, mais il devient identique au schéma Upwind UDS1 lorsque $|Pe_m| > 2$.

Après un réarrangement on aura :

$$a_p \cdot \phi_p^{t+\Delta t} = a_w \cdot \phi_w^{t+\Delta t} + a_e \cdot \phi_e^{t+\Delta t} + a_s \cdot \phi_s^{t+\Delta t} + a_n \cdot \phi_n^{t+\Delta t} + S_u \cdot \Delta x \cdot \Delta y \quad (\text{III.57})$$

Les coefficients a_m ($m = w, e, s, n$) sont donnés par:

$$a_w = \max \left(F_w, D_w + \frac{F_w}{2}, 0 \right) \quad (\text{III.58})$$

$$a_e = \max\left(-F_e, D_e - \frac{F_e}{2}, 0\right) \quad (\text{III.59})$$

$$a_s = \max\left(F_s, D_s + \frac{F_s}{2}, 0\right) \quad (\text{III.60})$$

$$a_n = \max\left(-F_n, D_n - \frac{F_n}{2}, 0\right) \quad (\text{III.61})$$

$$a_p = a_p^0 + a_w + a_e + a_s + a_n - S_p \Delta x \Delta y \quad (\text{III.62})$$

III.5.4. Equation de pression

Le champ de pression qui n'est pas connu car il n'existe pas d'équation qui gouverne ce champ, ainsi que la vérification de l'équation de continuité à chaque pas de temps rend la résolution des équations de Navier-Stokes difficile. L'astuce numérique pour pallier à cette difficulté repose sur l'utilisation des algorithmes de type couplage pression-vitesse, cette méthode développée par (Cf. Peyret R. & Taylor T.D ; 1983) [32], est basée sur le fractionnement du terme de temps. L'équation de conservation de la quantité de mouvement est réécrite comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \bar{U}) = -\bar{U} \cdot \bar{\nabla}(\rho \bar{U}) + \bar{\nabla} \cdot (\mu^{eff} \bar{\nabla}(U)) + S_{\bar{U}} - \bar{\nabla} P \quad (\text{III.63})$$

On introduit un temps arbitraire t^* dans l'intervalle $[t, t + \Delta t]$, et on trouve :

$$\frac{\rho \bar{U}^{\bar{t}+\Delta t} - \rho \bar{U}^*}{\Delta t} + \frac{\rho \bar{U}^* - \rho \bar{U}^{\bar{t}}}{\Delta t} = -\bar{U} \cdot \bar{\nabla}(\rho \bar{U}) + \bar{\nabla} \cdot (\mu^{eff} \bar{\nabla}(U)) + S_{\bar{U}} - \bar{\nabla} P \quad (\text{III.64})$$

On pose :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\rho \bar{U}^* - \rho \bar{U}^{\bar{t}}}{\Delta t} &= -\bar{U} \cdot \bar{\nabla}(\rho \bar{U}) + \bar{\nabla} \cdot (\mu^{eff} \bar{\nabla}(U)) + S_{\bar{U}} & (a) \\ \frac{\rho \bar{U}^{\bar{t}+\Delta t} - \rho \bar{U}^*}{\Delta t} &= -\bar{\nabla} P & (b) \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.65})$$

La résolution de la première équation (a) représente l'étape dite de prédiction, elle permet l'obtention d'un champ provisoire de vitesse \bar{U}^* calculé uniquement à partir du champ $\bar{U}^{\bar{t}}$. Ce champ provisoire ne vérifie a priori pas l'équation de continuité.

On introduit l'opérateur $\bar{\nabla}$ dans (b) et en faisant la somme, on trouve

$$\bar{\nabla} \left(\frac{\rho \bar{U}^{t+\Delta t}}{\Delta t} \right) - \bar{\nabla} \left(\frac{\rho \bar{U}^*}{\Delta t} \right) = -\bar{\nabla} \cdot (\bar{\nabla} P) \quad (\text{III. 66})$$

$$\bar{\nabla} \left(\frac{\rho \bar{U}^{t+\Delta t}}{\Delta t} \right) = 0 \quad (\text{Équation de continuité}). \quad (\text{III.67})$$

Alors on aura :

$$\bar{\nabla} \left(\frac{\rho \bar{U}^*}{\Delta t} \right) = \bar{\nabla} \cdot (\bar{\nabla} P) \quad (\text{III.68})$$

Il en résulte que l'équation de pression sera :

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} = \left(\frac{\partial(\rho U^*)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho V^*)}{\partial y} \right) / \Delta t \quad (\text{III.69})$$

La résolution de l'équation de pression (III.69) nécessite évidemment de fixer des conditions aux limites. La dernière étape de la méthode consiste à réinjecter le champ de pression, calculé (eq.III.69), dans l'équation (III.65.b), ce qui permet d'obtenir le champ de vitesse $\bar{U}^{t+\Delta t}$, celui-ci satisfaisant aussi bien à l'équation de quantité de mouvement qu'à l'équation de continuité. C'est l'étape de projection qui a donné son nom à la méthode :

$$\bar{U}^{t+\Delta t} = \bar{U}^* - \Delta t \cdot \bar{\nabla} P / \rho \quad (\text{III. 70})$$

Sa projection sur les deux axes donne :

$$U_{IJ}^{t+\Delta t} = U_{IJ}^* - \Delta t \cdot (P_{I+1J} - P_{IJ}) / (\rho \cdot \Delta x) \quad (\text{III.72})$$

$$V_{IJ}^{t+\Delta t} = V_{IJ}^* - \Delta t \cdot (P_{IJ+1} - P_{IJ}) / (\rho \cdot \Delta y) \quad (\text{III.73})$$

Il existe d'autres algorithmes qui résolvent le problème de couplage pression-vitesse comme Simple, Simplec, Piso.

III.5.5. Discrétisation de l'équation de pression

L'équation de pression est une équation de transport dont le terme de stockage et les termes convectifs sont nuls, elle a donc la forme de l'équation de poisson:

$$\nabla(\Gamma \cdot \nabla(\phi)) + S_\phi = 0 \quad (\text{III.74})$$

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

$$\int_{VC} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + S_\phi \right) \cdot dv = 0 \quad (\text{III.75})$$

D'où sa forme discrétisée:

$$a_p \cdot \phi_p = a_w \cdot \phi_w + a_e \cdot \phi_e + a_s \cdot \phi_s + a_n \cdot \phi_n + s_\phi \cdot \Delta V \quad (\text{III.76})$$

Où :

$$a_e = \frac{\Gamma_e \cdot \Delta y}{\delta x_{PE}} \quad (\text{III.77})$$

$$a_w = \frac{\Gamma_w \cdot \Delta y}{\delta x_{WP}} \quad (\text{III.78})$$

$$a_n = \frac{\Gamma_n \cdot \Delta x}{\delta x_{NP}} \quad (\text{III.79})$$

$$a_s = \frac{\Gamma_s \cdot \Delta x}{\delta x_{SP}} \quad (\text{III.80})$$

$$a_p = a_w + a_e + a_s + a_n \quad (\text{III.81})$$

Les coefficients de couplage convection-diffusion sont :

$$a_p = a_p^0 + a_w + a_e + a_s + a_n - S_p \Delta x \Delta y \quad (\text{III.82})$$

$$a_w = \max \left(F_w, D_w + \frac{F_w}{2}, 0 \right)$$

$$a_e = \max \left(-F_e, D_e - \frac{F_e}{2}, 0 \right)$$

$$a_s = \max \left(F_s, D_s + \frac{F_s}{2}, 0 \right)$$

$$a_n = \max \left(-F_n, D_n - \frac{F_n}{2}, 0 \right)$$

Dans les expressions (III.82) les valeurs de F et D sont calculées à l'aide des formules présentées au tableau (III.6).

| Face | w | e | s | n |
|------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| F | $(\rho u)_w A_w$ | $(\rho u)_e A_e$ | $(\rho v)_s A_s$ | $(\rho v)_n A_n$ |
| D | $\frac{\Gamma_w}{\delta x_{WP}} A_w$ | $\frac{\Gamma_e}{\delta x_{PE}} A_e$ | $\frac{\Gamma_s}{\delta x_{SP}} A_s$ | $\frac{\Gamma_n}{\delta x_{PN}} A_n$ |

Tableau III.6. Les formules de F et D.

$A_w, A_e, A_s,$ et A_n : Surfaces des côtés du volume de contrôle.

III.6. RESOLUTION DU SYSTEME D'EQUATIONS

Le système d'équations algébriques linéaires résultant de la discrétisation de l'équation de transport est résolu par la méthode ADI. Pour l'équation de pression, la méthode itérative de Gauss-Seidel est utilisée.

III.6.1. La méthode ADI

Cette méthode inconditionnellement stable est proposée par Peaceman et Rachford en 1955 son nom ADI (alternative-direction-implicite) signifie alterner la direction après chaque traversée, et implicite parce que nous n'obtenons pas les valeurs de ϕ directement, mais après la résolution d'un ensemble d'équations. Le domaine de calcul est discrétisé selon un maillage uniforme suivant les deux directions de l'espace. Pour chaque pas de temps l'ADI donne lieu à deux systèmes matriciels tridiagonaux, l'un résultant de la discrétisation implicite selon x et l'autre de la discrétisation explicite selon y; autrement dit, pour chaque étape de temps, la solution est obtenue en balayant le domaine de calcul dans la direction des x puis dans celle des y. Cette méthode consiste donc à diviser le pas de temps Δt en deux :

Le premier pas $t \rightarrow t + \Delta t / 2$ noté $(0 \rightarrow 1/2)$ en prenant l'implicite suivant x au temps $(t + \Delta t / 2)$ et l'explicite suivant y au temps (t) .

Le deuxième pas $t + \Delta t / 2 \rightarrow t + \Delta t$ noté $(1/2 \rightarrow 1)$ en prenant l'implicite suivant y au temps $(t + \Delta t)$ et l'explicite suivant x au temps $(t + \Delta t / 2)$, on obtient :

$$-a_w \cdot \phi_{I-1,J}^{1/2} + a_p \cdot \phi_{I,J}^{1/2} - a_e \cdot \phi_{I+1,J}^{1/2} = a_s \cdot \phi_{I,J-1}^0 + a_n \cdot \phi_{I,J+1}^0 + a_p^0 \cdot \phi_{I,J}^0 + S_u \Delta V \quad (\text{III.83})$$

$$-a_s \cdot \phi_{I,J-1}^1 + a_p \cdot \phi_{I,J}^1 - a_n \cdot \phi_{I,J+1}^1 = a_w \cdot \phi_{I-1,J}^{1/2} + a_e \cdot \phi_{I+1,J}^{1/2} + a_p^0 \cdot \phi_{I,J}^{1/2} + S_u \Delta V \quad (\text{III.84})$$

III.7. APPLICATION

Dans cette partie on s'intéresse à la résolution du modèle mathématique relatif aux différentes équations de transport dans toutes les parties de la pile à combustible PEMFC, qui ont tous la même forme:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho U\phi) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho V\phi) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial y}\right) + S_\phi \quad (\text{III.85})$$

Ces équations sont:

- Equation de mouvement pour déterminer les composantes de vitesses U, V.
- Equation de l'énergie pour déterminer la température T.
- Equations de conservation d'espèces pour déterminer les concentrations C_{H_2} , C_{O_2} , C_{H_2O} .

III.7.1. Maillage et conditions aux limites

Le maillage et les conditions aux limites schématisés par la figure (III.4) sont regroupés dans le tableau (III.7).

✓ conditions initiales

Tous les paramètres ont été initialisés dans les conditions ambiantes.

✓ conditions aux limites

Les conditions aux limites sont exprimées pour toutes les variables par deux types, la condition de Dirichlet sous la forme $\phi = \phi_0$ et la condition de Neumann sous la forme $\frac{\partial\phi}{\partial n} = 0$

où n représente la normale aux surfaces.

- À l'entrée des canaux et à la sortie du domaine la condition de Dirichlet est choisie.
- Aux surfaces externes c.à.d. sur les parois des canaux et les extrémités de MEA, la condition de Dirichlet est choisie.

| | Côté cathode | Côté anode | Surfaces externes (III) | Sortie du domaine (II) |
|------------|------------------------|--------------|-------------------------------------|--|
| | Entrée du canal (I) | | | |
| U | $U = f(y)$ | $U = f(y)$ | 0 | $\frac{\partial U}{\partial n} = 0$ |
| V | 0 | 0 | 0 | $\frac{\partial V}{\partial n} = 0$ |
| P | P_0 | P_0 | $\frac{\partial P}{\partial n} = 0$ | $\frac{\partial P}{\partial n} = 0$ |
| T | T_0 | T_0 | $\frac{\partial T}{\partial n} = 0$ | $\frac{\partial T}{\partial n} = 0$ |
| C_{O_2} | $C_{O_2}^0$ | 0 | 0 | $\frac{\partial C_{O_2}}{\partial n} = 0$ |
| C_{H_2} | 0 | $C_{H_2}^0$ | 0 | $\frac{\partial C_{H_2}}{\partial n} = 0$ |
| C_{H_2O} | $C_{H_2O}^0$ | $C_{H_2O}^0$ | 0 | $\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial n} = 0$ |

Tableau III.7. Conditions aux limites.

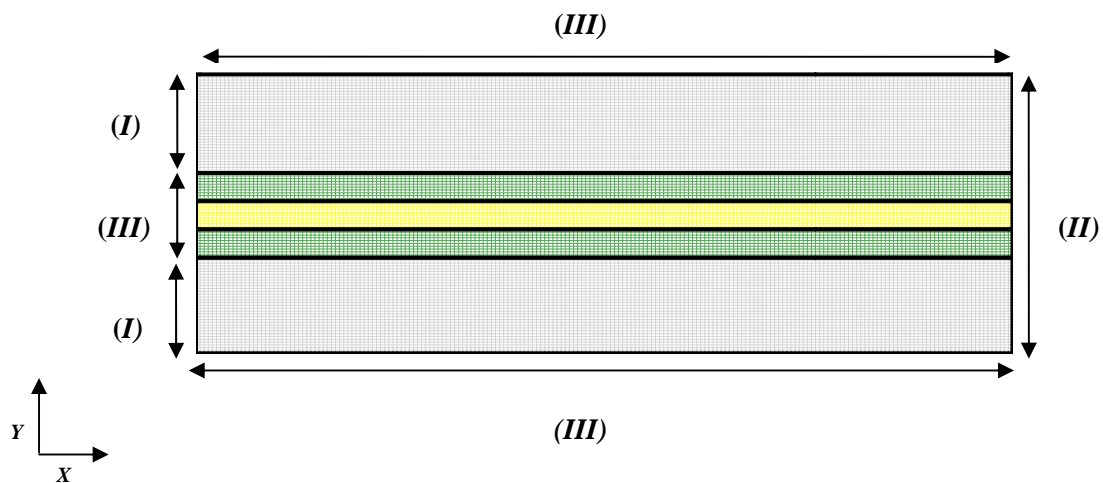


Figure. III.4. Présentation du maillage et des conditions aux limites.

III.7.2. Résolution de l'équation de pression

La relation générale obtenue dans le but de discrétiser l'équation de pression a la forme suivante:

$$a_p \cdot \phi_{I,J} = (a_w \cdot \phi_{I-1,J} + a_e \cdot \phi_{I+1,J} + a_s \cdot \phi_{I,J-1} + a_n \cdot \phi_{I,J+1} + b_{I,J})$$

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

$$\phi_{I,J}^{k+1} = (a_w \cdot \phi_{I-1,J}^{k+1} + a_e \cdot \phi_{I+1,J}^k + a_s \cdot \phi_{I,J-1}^{k+1} + a_n \cdot \phi_{I,J+1}^k + b_{I,J}) / a_p$$

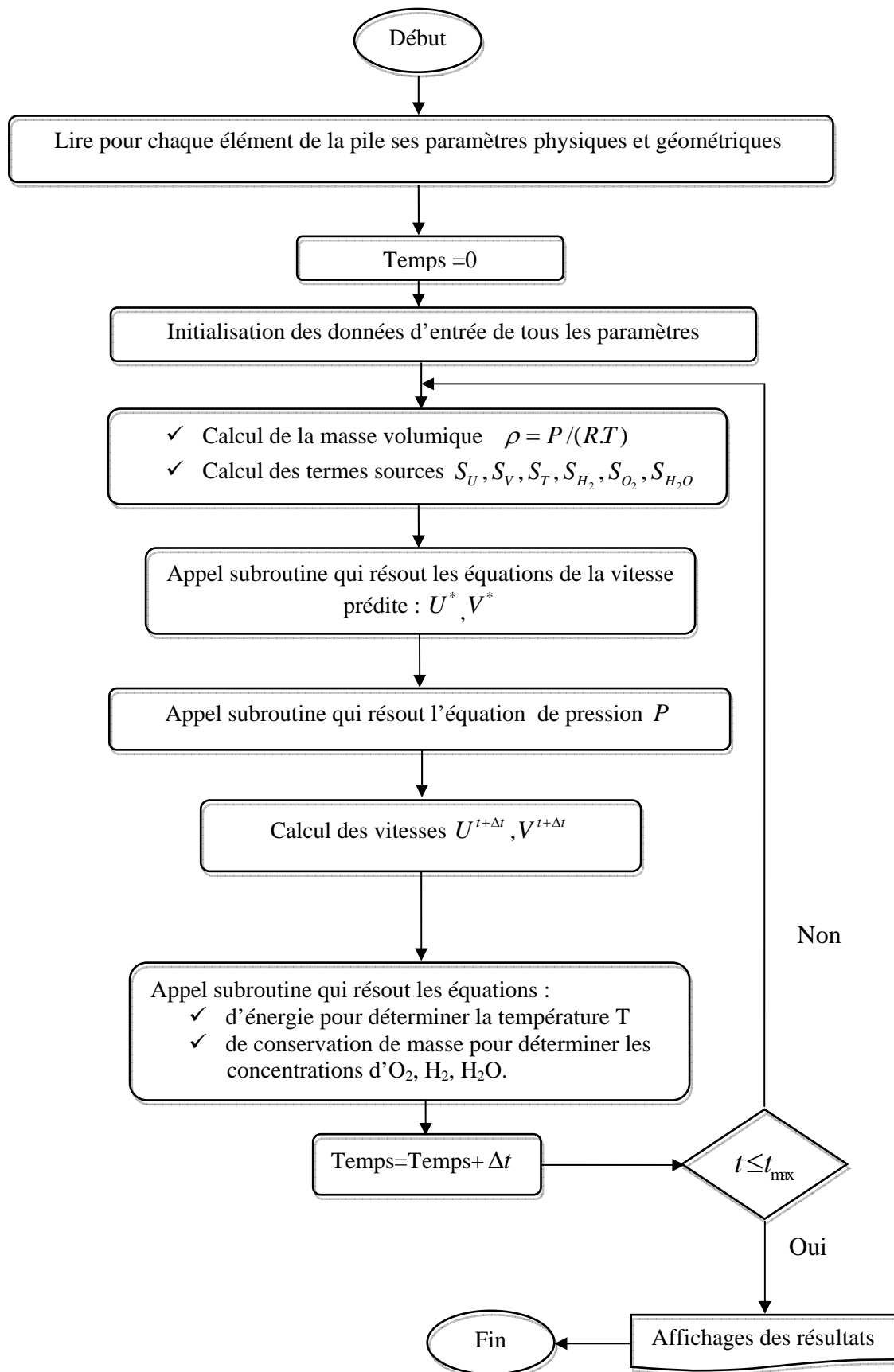
La condition de convergence est:
$$\sum \left| \frac{\phi_{I,J}^{k+1} - \phi_{I,J}^k}{\phi_{I,J}^{k+1}} \right| \leq \zeta$$

ζ : Critère de convergence.

Le choix de ζ dépend de la précision qu'on cherche il est compris généralement entre 10^{-8} et 10^{-9} . Si la condition n'est pas vérifiée, on pose alors $\phi_{I,J}^k = \phi_{I,J}^{k+1}$ et on recalcule jusqu'à la convergence.

Après la discrétisation des équations gouvernantes du problème, un programme en Fortran est réalisé pour calculer tous les champs concernant le modèle de la pile.

Les résultats obtenus seront discutés dans le chapitre suivant, et la structure générale du code de calcul est présentée par l'organigramme suivant:



Chapitre IV
Résultats
et
Discussion

IV.1. INTRODUCTION

La modélisation bidimensionnelle des phénomènes de transfert de chaleur et de masse, dans toutes les parties d'une pile à combustible de type PEMFC, supposé laminaire, incompressible et isotherme a été entreprise dans le cadre de ce travail. L'ensemble des résultats obtenus seront exposés dans ce chapitre.

Notre intérêt portera sur les principaux paramètres physiques et géométriques (perméabilité, nombre de Schmidt, densité de courant et installation d'un obstacle dans le canal d'écoulement), pouvant influencer le fonctionnement de la pile. En outre, l'effet de la température, de la pression, de la teneur en eau, de la perméabilité, ainsi que de l'épaisseur de la membrane sur la performance de la pile sera également examiné.

IV.2. EFFET DE LA PERMEABILITE

Dans cette première partie, l'effet de la perméabilité sur les champs de pression, de vitesse et de concentration, dans les différentes parties de la pile, est étudié.

IV.2.1. Champs et profils de pression

La perméabilité d'un milieu poreux est l'aptitude à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. Une représentation en deux dimensions des champs de pression pour différentes valeurs de la perméabilité permettra de mettre en évidence l'effet de cette dernière.

La figure (IV.1) permet de remarquer que pour de grandes valeurs de perméabilité ($K=6.E-10$) le champ de pression présente une forte perturbation dans toutes les parties de la pile. Cette perturbation s'estompe de plus en plus, quand la perméabilité diminue jusqu'à disparaître quasiment pour de faibles valeurs de perméabilité ($K=0.9.E-10$).

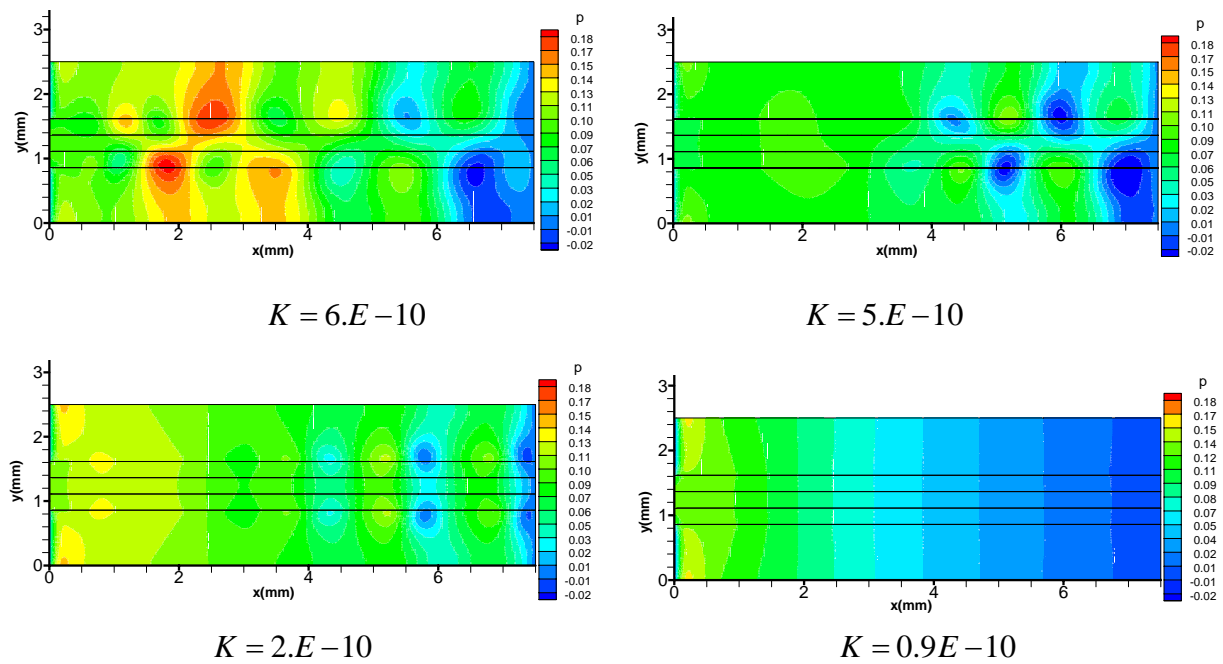


Figure. IV.1. Distribution du champ de pression pour différentes valeurs de perméabilité.

Il est aisé de remarquer sur la figure (IV.2) que le profil de la pile prend une forme aléatoire pour les grandes valeurs de perméabilités, alors qu'il est quasi linéaire pour de faibles valeurs de perméabilité, ce qui conforte les observations précédentes.

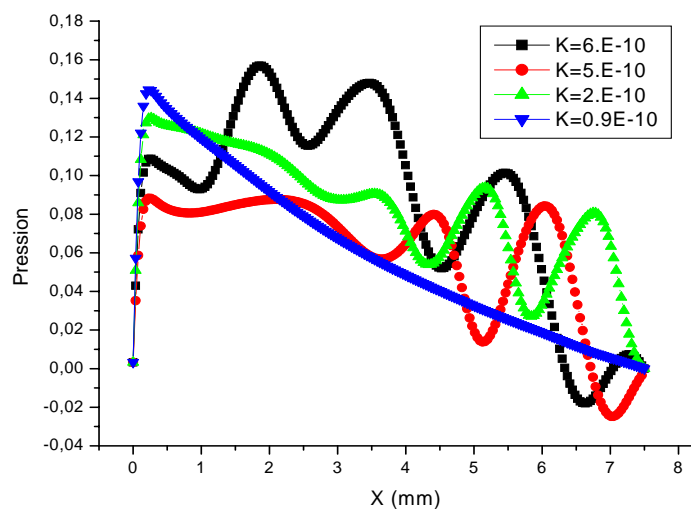


Figure. IV.2. Profil de pression pour différentes valeurs de perméabilité.

IV.2.2. Champ et Profils de la vitesse transversale

Dans le but de voir l'effet de la deuxième direction (y), la seconde composante (vitesse transversale (V)) est présentée sous forme de contours pour différentes valeurs de la perméabilité. On remarque sur la figure (IV.3), que pour de faibles valeurs de la perméabilité la vitesse est nulle alors qu'elle croît avec l'augmentation de la perméabilité.

Une explication peut être avancée, à savoir qu'à l'entrée des canaux, les réactifs entrent avec des vitesses maximales (vitesses d'entrée des réactifs), ces grandes vitesses ne laissent pas les réactifs se diffuser à travers la GDL (les couches de diffusion), d'où l'absence de (V) dans toutes les parties de la pile. Après un certain temps, les vitesses d'entrée diminuent, ce qui permet la diffusion des gaz dans le cœur de la pile d'où l'apparition de (V), qui va augmenter avec l'accroissement de la perméabilité.

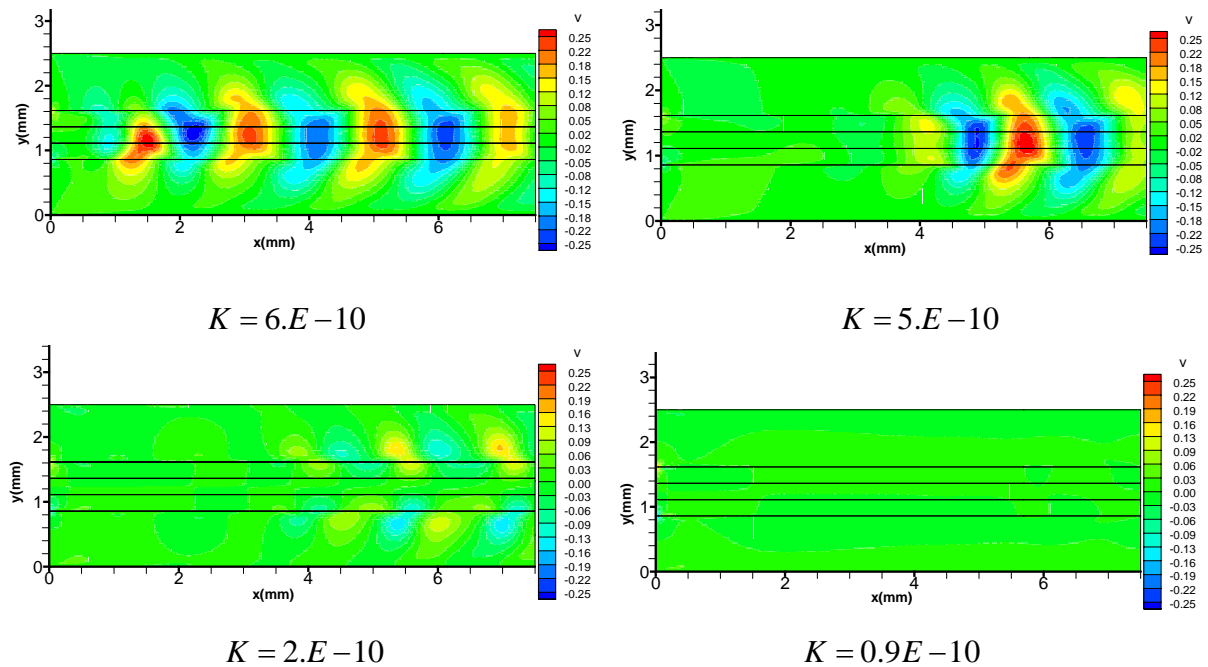


Figure. IV.3. Répartition du champ de vitesse pour différentes valeurs de la perméabilité.

L'observation des courbes de la figure (IV.4) permet de noter que pour une valeur de la perméabilité K de l'ordre de $0.9.E-10$, le profil de la vitesse est linéaire ce qui signifie que cette dernière est nulle. Pour de grandes valeurs de perméabilité ($K=2.E-10$, et $6.E-10$), les profils de la vitesse sont de forme aléatoire ce qui peut être expliqué par le fait que lorsque K augmente, l'écoulement se dirige vers la couche poreuse.

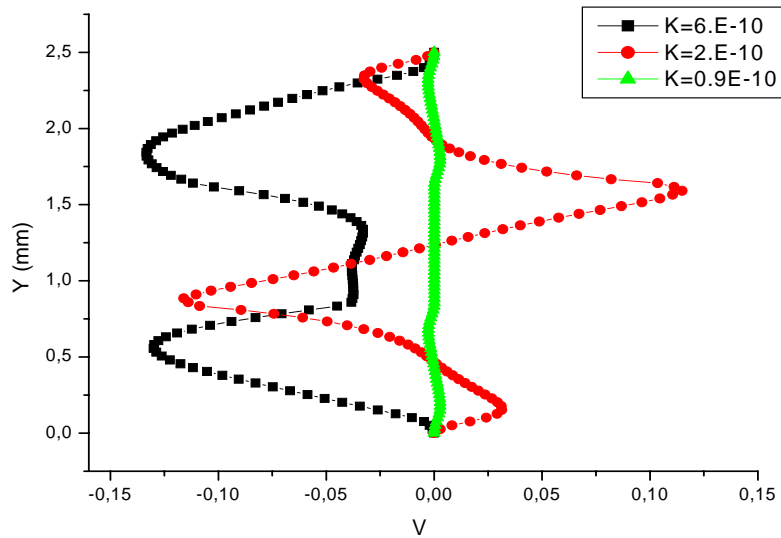


Figure. IV.4. Profil de la vitesse suivant la hauteur de la pile pour différentes valeurs de la perméabilité.

IV.2.3. Champ et Profils de la vitesse longitudinale

Les profils de vitesse dans toutes les parties de la cellule pour différentes valeurs de perméabilité sont illustrés par la figure (IV.5). Pour les faibles valeurs de perméabilité, on remarque que le profil de vitesse est uniforme dans les canaux et très faible dans les milieux poreux (GDL, catalyseur et membrane).

L'augmentation de K et donc, de la vitesse longitudinale (U) de l'écoulement, donne lieu à une perturbation qui se développe dans les canaux en s'accroissant jusqu'au milieu de la pile. Nous pouvons ainsi avancer que pour une valeur de la perméabilité se rapprochant de zéro ($K=0.9.E-10$), la vitesse d'écoulement dans la GDL (les couches de diffusion) est négligeable d'où le transfert de masse par diffusion qui devient plus important que celui par convection.

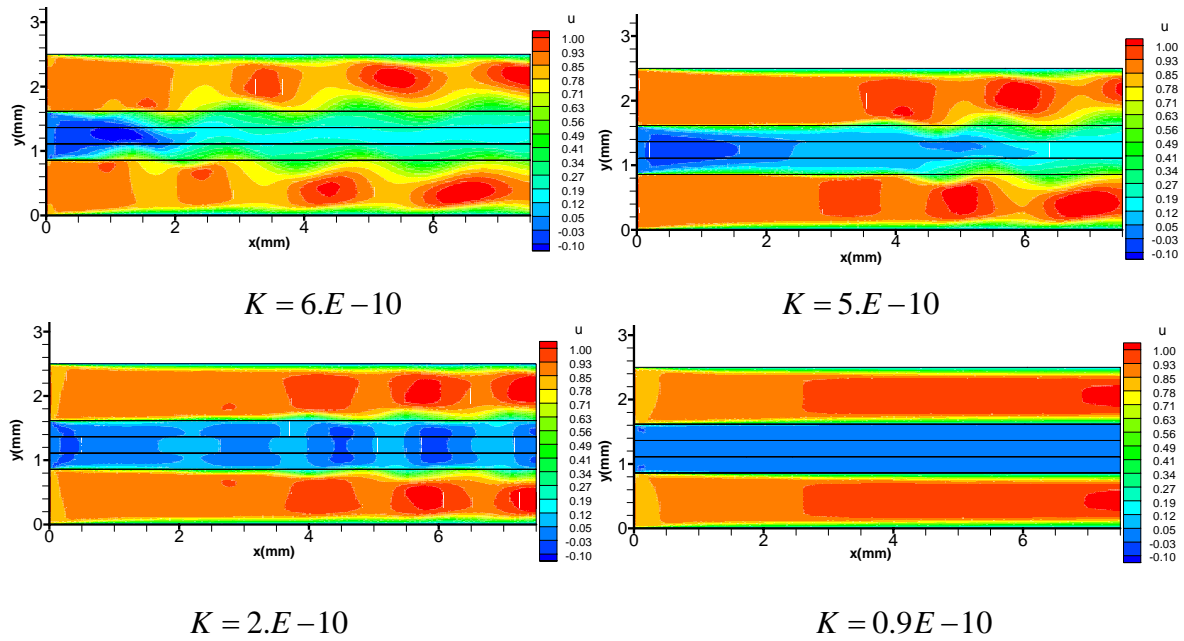


Figure. IV.5. Répartition du champ de vitesse pour différentes valeurs de la perméabilité.

L'observation des courbes de la figure (IV.6) présentant la vitesse horizontale (U) pour différentes valeurs de la perméabilité, le long de la pile, sous forme de profils permet de noter que pour les faibles valeurs de perméabilité ($K=0.9.E-10$), le profil de la vitesse est de forme parabolique, alors que pour de grande valeurs il prend une forme aléatoire. La perméabilité affecte la diffusion du gaz dans les milieux poreux. Ainsi la diffusion des espèces dans la couche de diffusion de gaz est d'autant plus facile que la perméabilité est plus grande.

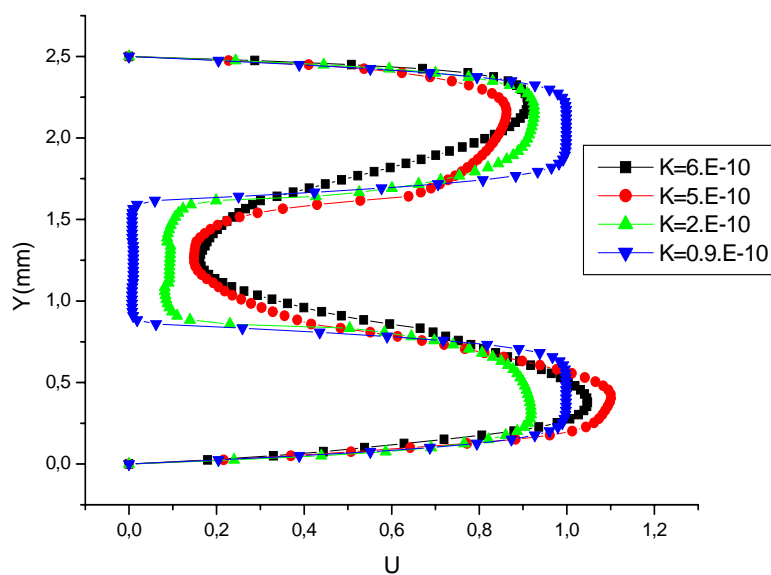


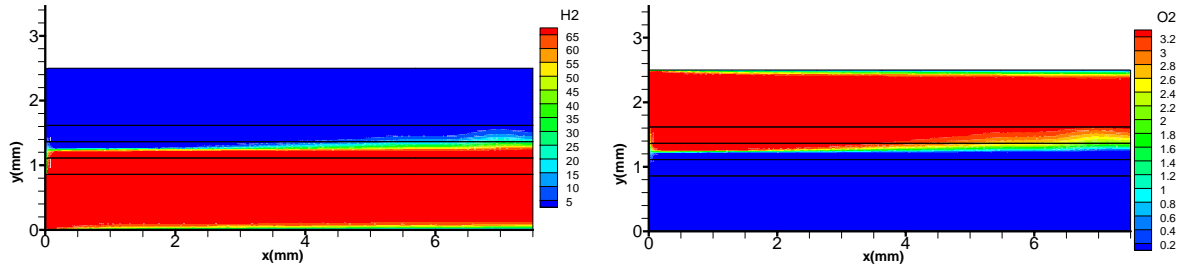
Figure. IV.6. Profil de vitesse suivant la longueur de la pile pour différentes valeurs de la perméabilité.

IV.2.4. Champs et profils des concentrations d'hydrogène et d'oxygène

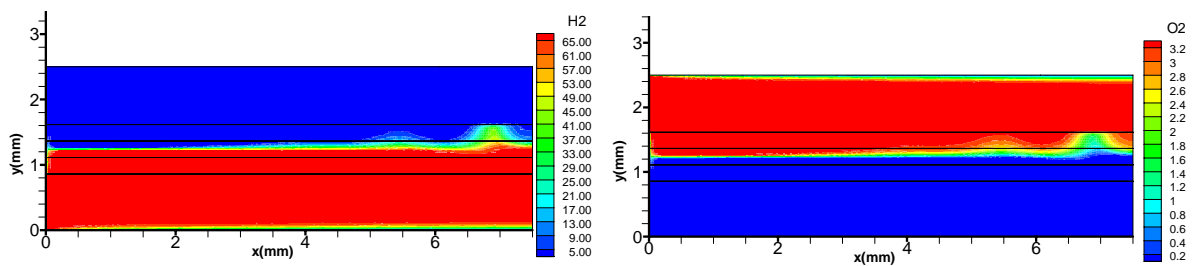
L'effet de la nature du milieu (continu ou discontinu) sur la répartition de l'hydrogène et de l'oxygène dans les différentes parties de la pile est mis en évidence sur la figure (IV.7). Les concentrations d'hydrogène et d'oxygène diminuent généralement de l'admission à la sortie au fur à mesure qu'ils sont consommés. Nous pouvons remarquer sur la figure (IV.7), une distribution homogène des espèces dans la couche catalyseur quand la perméabilité K est faible. Pour des valeurs de K importantes, des perturbations apparaissent sur le profil des champs de concentrations qui prend un aspect de plus en plus sinusoïdal de la paroi vers l'intérieur de la pile.

La diffusion des espèces dans la couche de diffusion de gaz est d'autant plus facile que la perméabilité est grande ($K=2.10^{-10}$, 5.10^{-10} , 6.10^{-10}). On peut noter une proportionnalité entre la perméabilité et les concentrations de l'oxygène et de l'hydrogène.

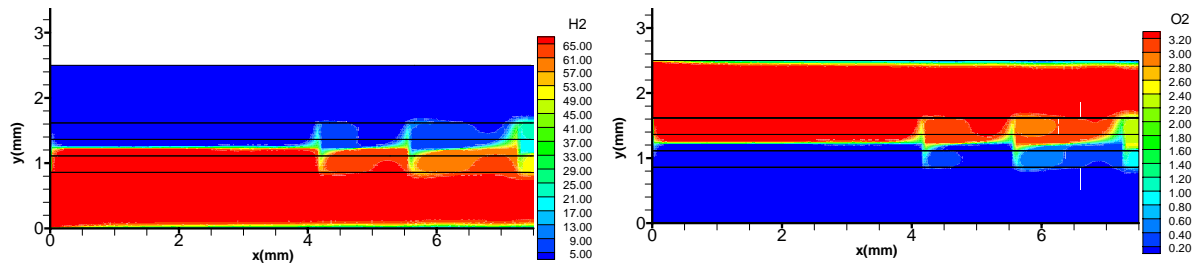
Ainsi, il apparaît clairement que la distribution homogène de réactifs est assurée avec des valeurs de perméabilité élevées de la couche de diffusion et une faible perméabilité de la couche catalyseur, car une quantité d'oxygène restante de la réaction incomplète dans la couche catalyseur peut diffuser vers la membrane et détruire son fonctionnement.



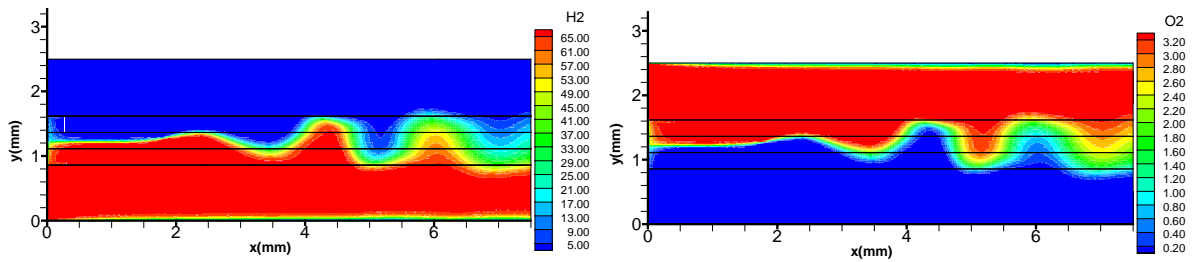
$$K = 0.9E - 10$$



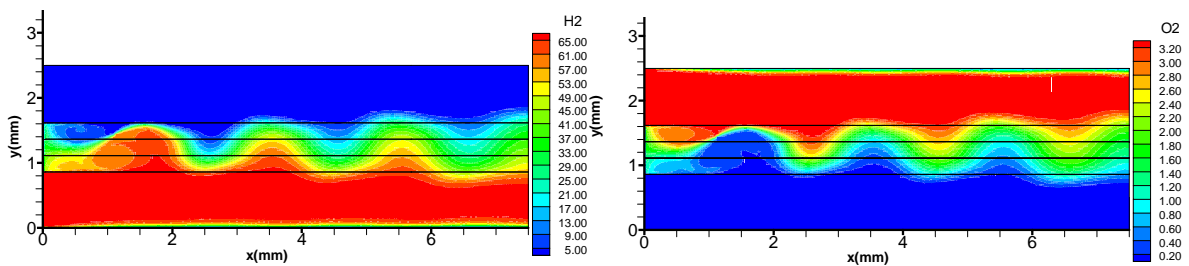
$$K = 1.E - 10$$



$$K = 2.E-10$$



$$K = 5.E-10$$



$$K = 6.E-10$$

Figure. IV.7. Répartition du champ des concentrations d'hydrogène et d'oxygène.

Les distributions de concentration des deux espèces sous forme de profils pour différentes valeurs de la perméabilité au niveau du catalyseur, sont représentées par les figures (IV.8) et (IV.9).

Nous pouvons remarquer que pour une faible valeur de perméabilité ($K=0.9.E-10$), une concentration constante dans les deux couches de catalyseur. En augmentant la perméabilité, le profil est de plus en plus ondulé résultant de la diffusion de ces espèces de la couche de catalyseur vers la membrane.

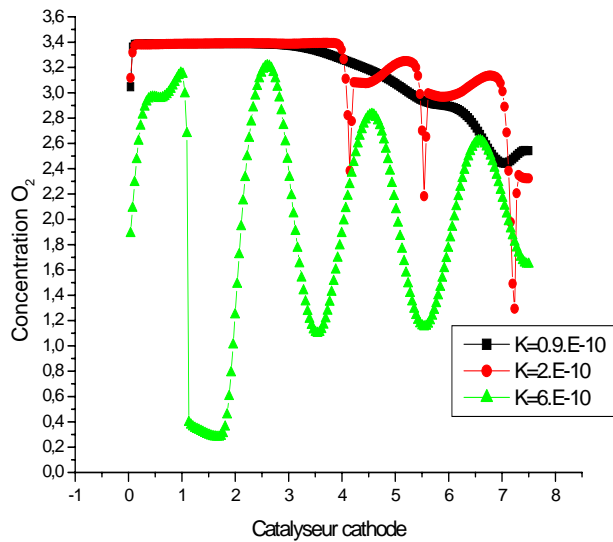


Figure. IV.8. Profil de la concentration d'hydrogène dans la couche catalyseur anodique pour différentes valeurs de la perméabilité.

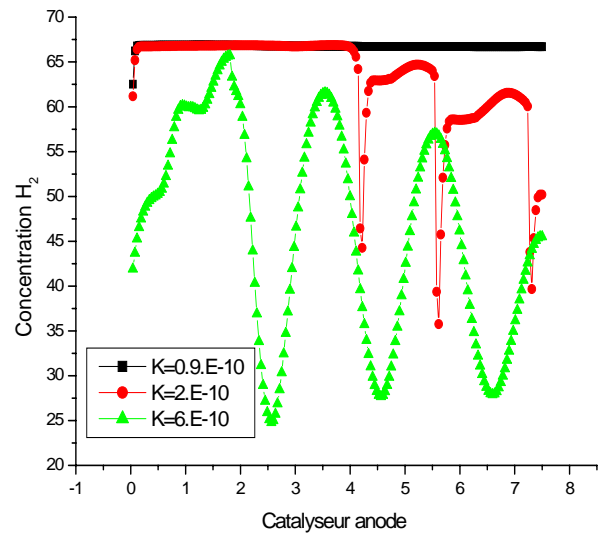


Figure. IV.9. Profil de la concentration d'oxygène dans la couche catalyseur cathodique pour différentes valeurs de la perméabilité.

IV.3. EFFET DE L'OBSTACLE

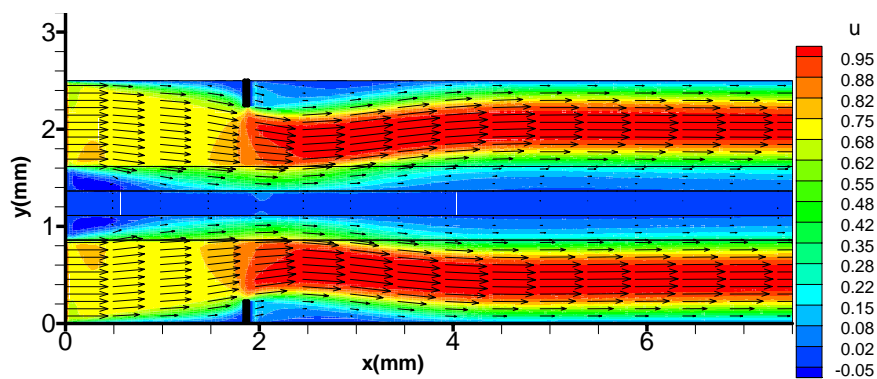
Dans ce qui suit, l'effet de l'introduction d'un obstacle sur les champs de vitesse et de concentration, sera examiné.

IV.3.1. Champs de vitesse

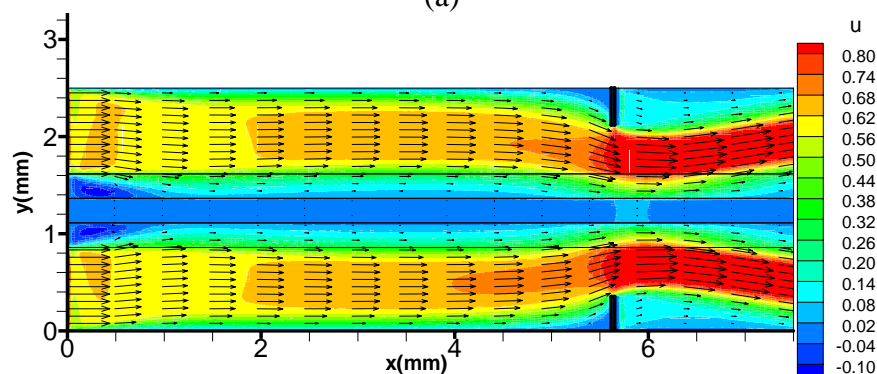
L'introduction d'un obstacle dans le canal (figure.IV.10.a), oblige les gaz à s'infiltrer dans la GDL du fait que la section de passage devient plus étroite ce qui amène par conséquent plus de gaz à la couche de diffusion, jusqu'à la couche de catalyseur où se déroule la réaction. L'obstacle cause aussi une déflexion d'écoulement derrière lui qui fait sortir les gaz de la couche GDL.

Le changement de la position de l'obstacle (figure.IV.10.b), (fin des canaux de la pile) avec une augmentation légère de sa dimension confirme le même effet observé précédemment.

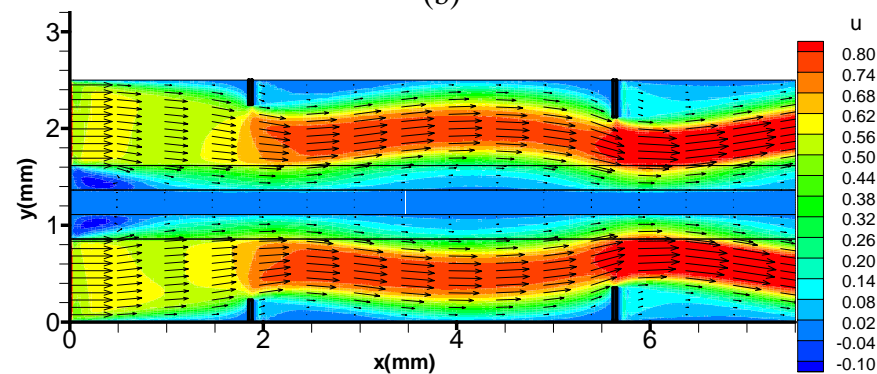
L'installation de deux obstacles dans le même sens (figure.IV.10.c), dans le canal peut réduire l'effet de la déflexion par le passage du gaz entre le collecteur du courant et les deux obstacles, par contre leur installation dans un sens différent (figure.IV.10.d) augmente l'effet de la déflexion.



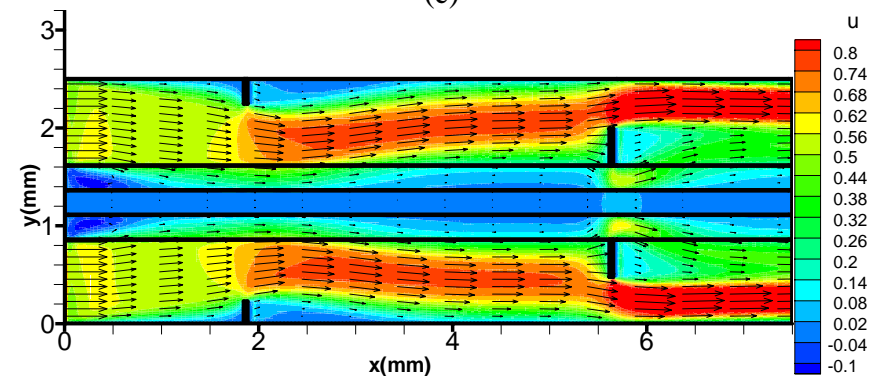
(a)



(b)



(c)



(d)

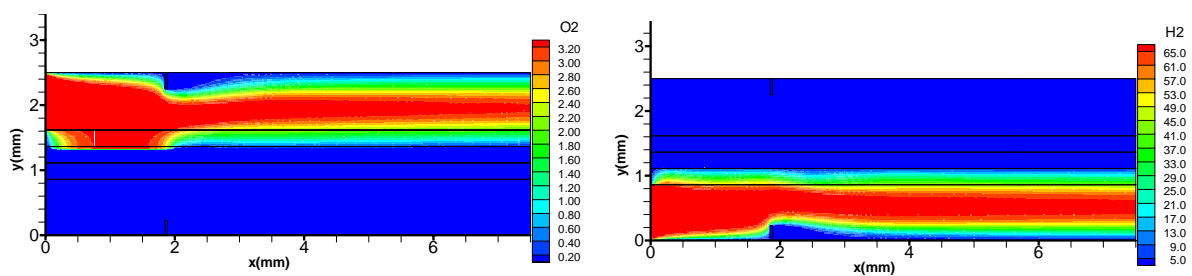
Figure. IV.10. Répartition du champ des vitesses pour un canal avec obstacle.

IV.3.2.Champs de Concentration

Concernant l'effet de l'installation d'un obstacle, dans le canal d'écoulement sur la distribution des réactifs, on remarque que les distributions d'hydrogène et d'oxygène augmentent généralement le long du catalyseur (figure.IV.11.a), résultant des gaz bloqués par l'obstacle installé dans le canal d'écoulement, qui oblige les gaz de traverser la couche GDL; ce qui augmente le taux de la réaction chimique sur la surface du catalyseur, ce même phénomène est observé en changeant la position de l'obstacle à la sortie de la pile. (figure.IV.11.b)

A cause de la déflexion d'écoulement, la concentration maximale se produit juste en amont de l'obstacle, et moins de réactif coule dans la GDL en aval. Dans le but de réduire cet effet et d'obliger plus de gaz à s'écouler dans la GDL, deux obstacles ont été installés dans le même sens (figure.IV.11.c). Dans ce cas, l'écoulement du gaz va être forcé à pénétrer dans la GDL du fait de l'espace étroit entre ces deux obstacles. L'installation de deux obstacles dans un sens différent (figure.IV.11.d) fait apparaître le phénomène de déflexion qui empêche les gaz de pénétrer dans la GDL. De toutes ces observations il ressort que :

- ✓ La meilleure performance de la cellule est obtenue autour de l'obstacle où se trouve la concentration maximale des gaz provoquée par la force convective due à la diminution de la section d'écoulement qui augmente le transfert de masse.
- ✓ L'effet de déflexion, qui provoque la sortie des gaz du GDL, réduit également la concentration des réactifs.



(a)

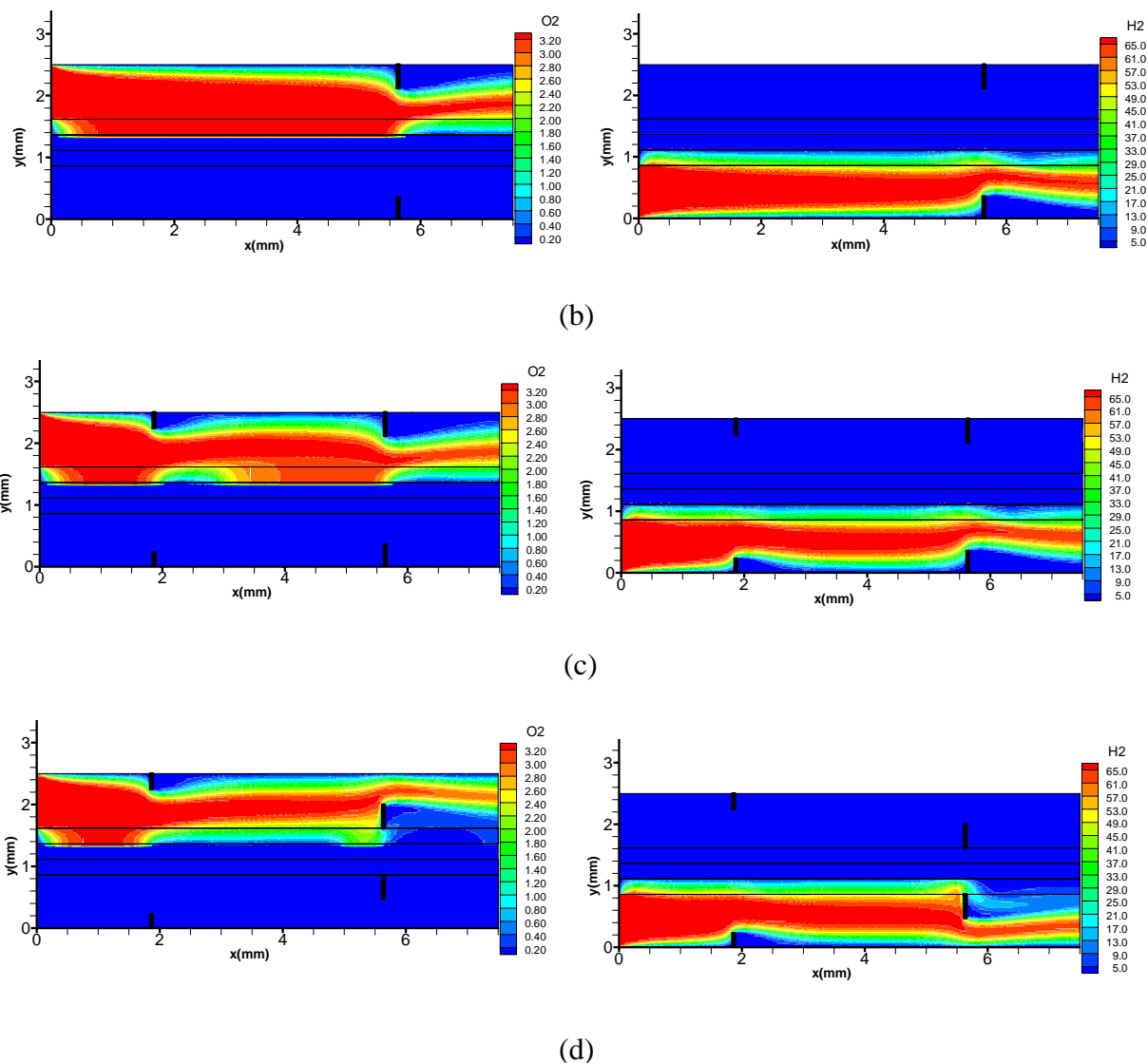


Figure. IV.11. Répartition des champs de concentration d'hydrogène et d'oxygène pour un canal avec obstacle.

IV.4. EFFET DE LA PERMEABILITE (MEMBRANE CONSTANTE)

Le but d'une membrane échangeuse de protons est de transférer des protons de l'anode vers la cathode de la pile à combustible. La perméabilité est l'un des paramètres qui joue un rôle prédominant de transfert des protons de l'anode vers la cathode de la pile.

IV.4.1. Champs et profils de la concentration des espèces

Pour étudier l'influence de la perméabilité sur la distribution des réactifs nous avons varié les perméabilités du GDL et du catalyseur, celle de la membrane est maintenue

constamment égale à $K=10^{-18}$, car l'augmentation de ce paramètre conduit à un accroissement de la diffusion des gaz dans la membrane ce qui favorise sa destruction.

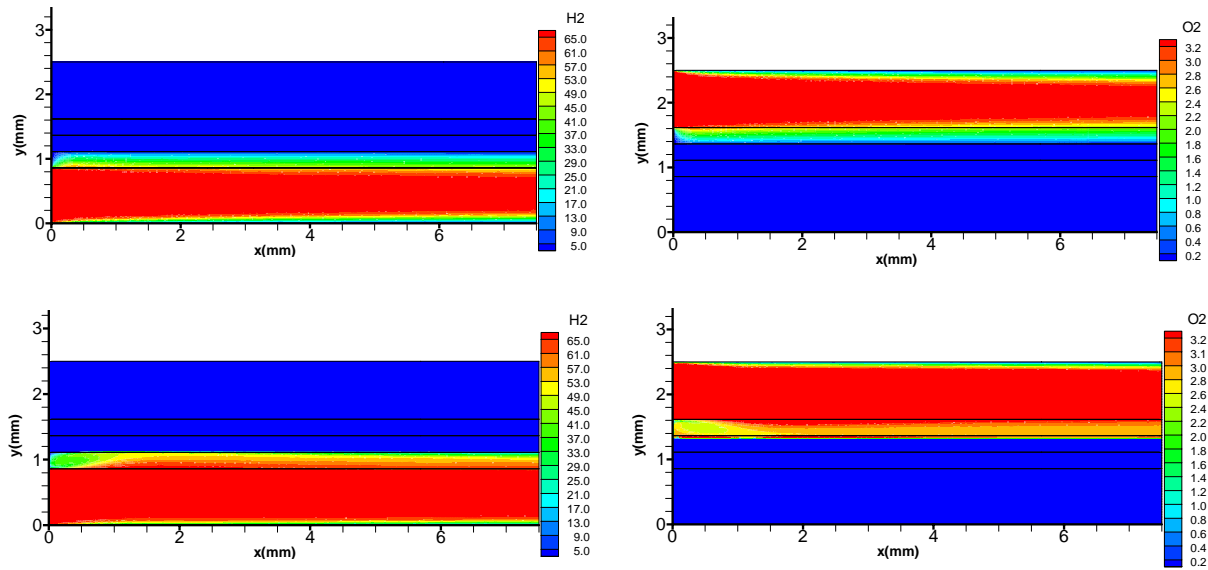


Figure.IV.12. Distribution de la concentration des réactifs pour différentes valeurs de la perméabilité (perméabilité de la membrane constante).

Nous remarquons que la diffusion des espèces dans la couche de diffusion des gaz est d'autant plus facile que les perméabilités du GDL et du catalyseur sont grandes. Ainsi d'après ces observations, il s'avère que les membranes à perméabilité faible ($K=10^{-18}$), jouent le rôle d'un obstacle, ce qui rend la diffusion liquide ou gazeuse dans cette dernière très difficile. (figures IV.12 et IV.13)

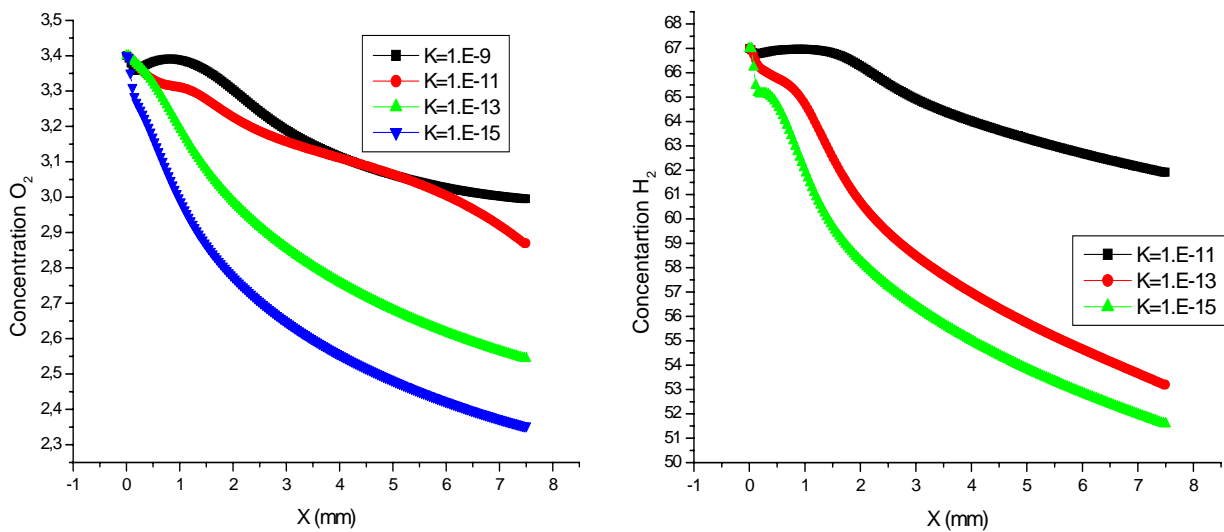


Figure. IV.13. Profil de la concentration d'hydrogène et d'oxygène dans la couche du catalyseur (perméabilité de la membrane constante).

IV.4.2. Champs et profils de la concentration d'eau

Les figures (IV.14) et (IV.15) montrent que la concentration maximale de l'eau est obtenue pour une faible valeur de K dans la couche de catalyseur cathodique, résultant du taux de consommation des réactifs très élevé dans cette région. L'eau joue un rôle important pour le bon fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC. Un manque d'eau peut entraîner un assèchement de la membrane et provoquer sa destruction. Néanmoins le rendement de la pile diminuera si un excès d'eau aux électrodes est présent. Il est donc, important d'assurer une quantité d'eau adéquate.

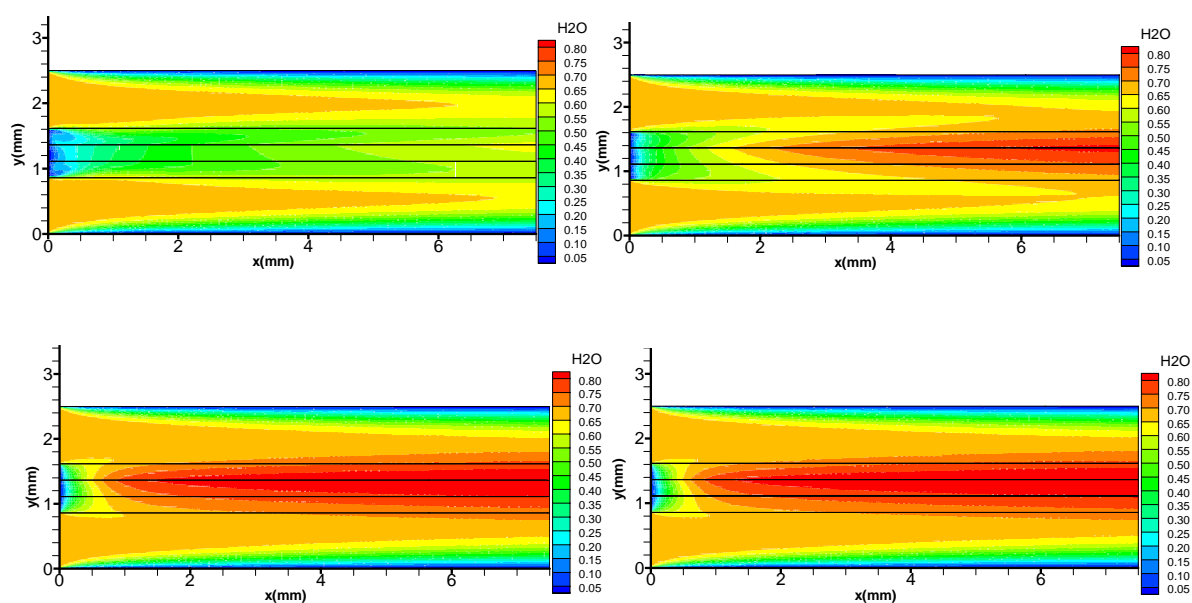


Figure. IV.14. Répartition du champ de concentration d'eau pour différentes valeurs de la perméabilité (perméabilité de la membrane constante).

En outre il apparaît clairement sur la figure (IV.15) que l'augmentation de la perméabilité conduit à une diminution de la concentration d'eau dans la couche de catalyseur cathodique. Ce qui peut être expliqué par la diffusion des gaz et l'accumulation d'eau dans la membrane.

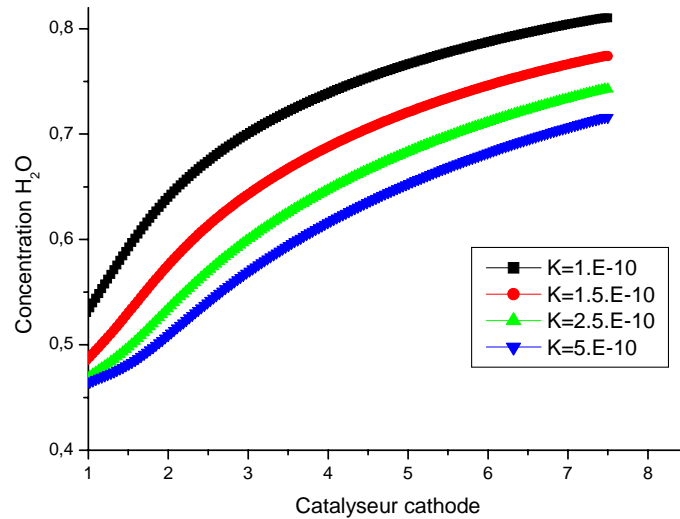


Figure. IV.15. Profil de la concentration d'eau dans la couche de catalyseur cathodique.

IV.5. EFFET DU NOMBRE DE SCHMIDT

IV.5.1. Profils de la Concentration d'Oxygène

Le nombre de Schmidt est un nombre adimensionnel qui représente le rapport entre la diffusivité de quantité de mouvement (ou viscosité cinématique) et la diffusivité massique.

Il est utilisé pour caractériser les écoulements de fluide dans lesquels interviennent simultanément la viscosité et le transfert de matière. Son expression est :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m}$$

D_m étant le coefficient de diffusion massique.

L'effet du nombre de Schmidt sur la distribution de l'oxygène est représenté sur les figures (IV.16) (IV.17) sur lesquelles on peut observer pour les faibles valeurs de Schmidt ($Sc=0.1$ et 0.5), un profil de concentration d'oxygène de forme parabolique symétrique entièrement développé avec une valeur maximale au centre des canaux.

La diffusion d'oxygène vers la GDL relativement faible à ces valeurs du nombre de Schmidt augmente graduelle quand Sc croit, jusqu'à atteindre la couche de catalyseur cathodique (lieu de sa consommation). Il apparait clairement que la concentration d'oxygène dans la couche de catalytique est d'autant plus grande que le nombre de Schmidt est élevé.

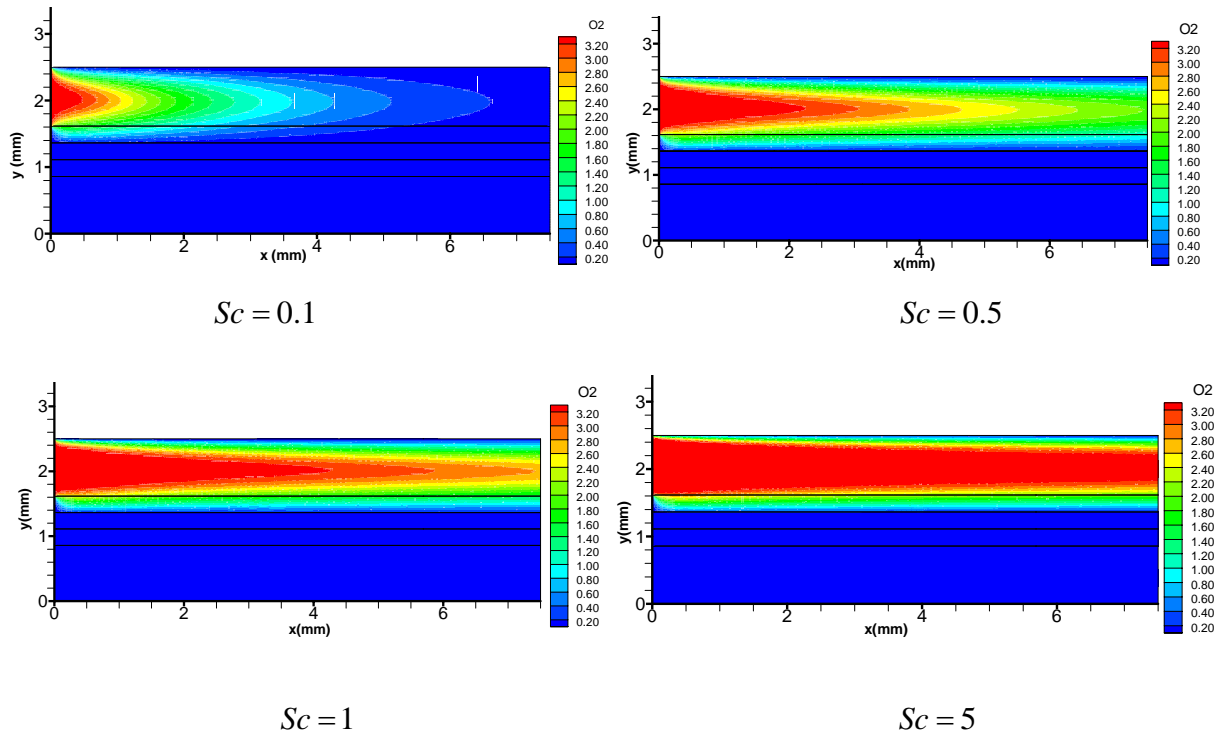


Figure. IV.16. Champs de distribution d'oxygène pour différentes valeurs du nombre de Schmidt.

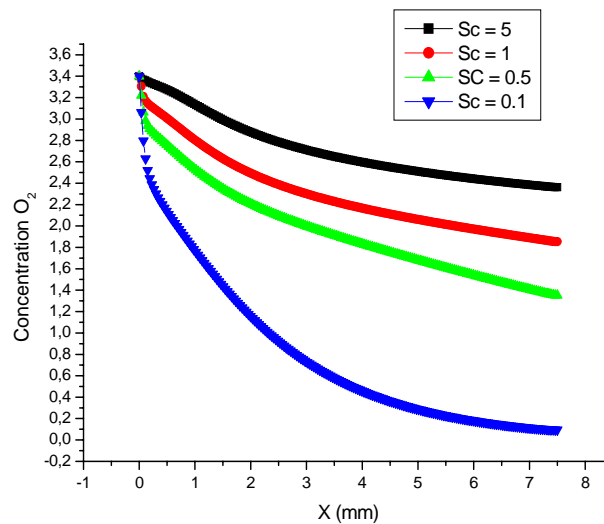


Figure. IV.17. Profils de la concentration d'oxygène dans la couche catalyseur pour différentes valeurs du nombre de Schmidt.

IV.5.2. Champs de la Concentration d'hydrogène

Les champs de distribution de l'hydrogène pour différentes valeurs du nombre de Schmidt (figure IV.18) sont similaires à ceux observés pour l'oxygène (figure IV.16).

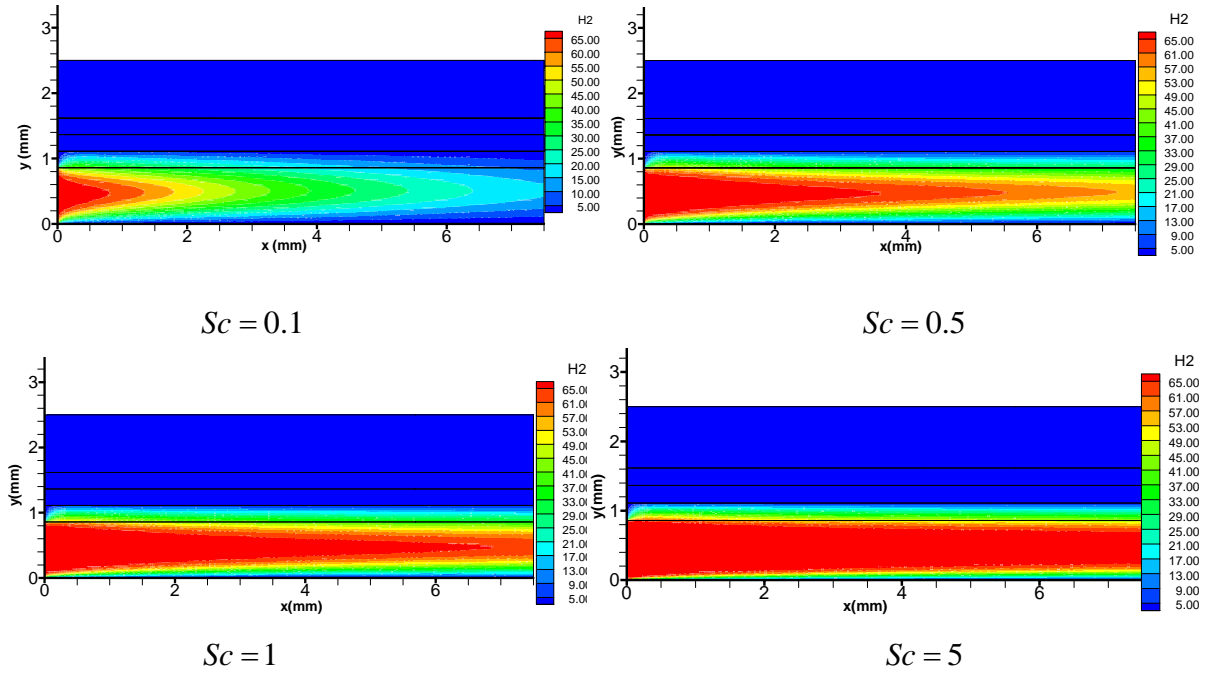


Figure. IV.18. Champs de distribution d'hydrogène pour différentes valeurs du nombre de Schmidt.

L'évolution temporelle des concentrations d'oxygène et d'hydrogène dans la couche catalyseur pour différentes valeurs du nombre de Schmidt est illustrée respectivement par les figures (IV.19) et (IV.20). Nous pouvons remarquer d'une part que la concentration des deux espèces est d'autant plus importante que le nombre de Schmidt est grand et d'autre part si elle augmente rapidement au début elle tend au bout de 10 à 12 s à devenir quasi constante.

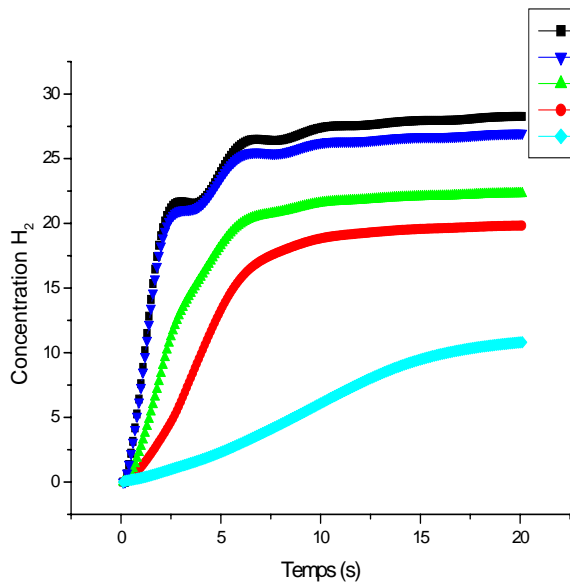


Figure. IV.19. Evolution transitoire de la concentration d'hydrogène dans la couche catalyseur pour différentes valeurs du nombre de Schmidt.

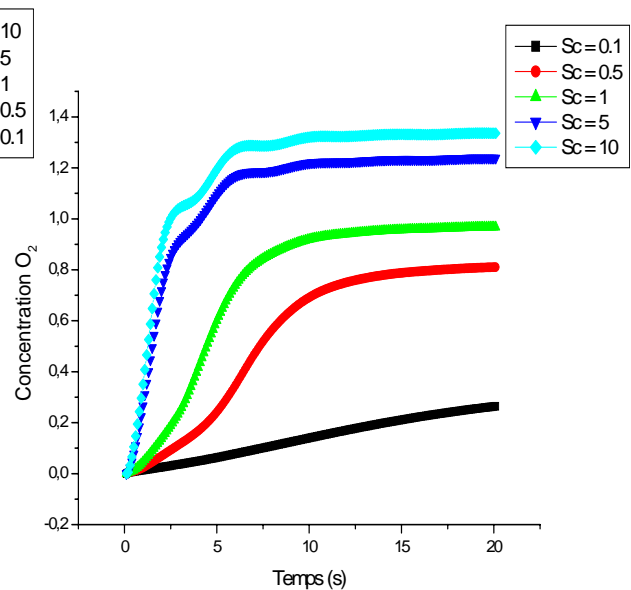


Figure. IV.20. Evolution transitoire de la concentration d'oxygène dans la couche catalyseur pour différentes valeurs du nombre de Schmidt.

IV.5.3. Champs de la Concentration d'eau

L'analyse des champs de distribution de la concentration d'eau dans les différentes parties de la pile (figure IV.21) permet de noter une concentration d'eau maximale à l'entrée des canaux pour un nombre de Schmidt faible ($Sc = 0.1$). Ceci est dû à l'humidification des réactifs avant leur entrée dans la pile, qui diminue graduellement en s'éloignant des canaux pour des valeurs de Schmidt élevées ($Sc = 1$, $Sc = 5$). Il s'agit donc de la diffusion binaire de l'hydrogène et de la vapeur d'eau, côté anode, et de l'oxygène et de la vapeur d'eau, côté cathode, vers l'intérieur où la génération de l'eau est plus importante, d'une part dans la couche de catalyseur cathodique dans laquelle la réaction de production d'eau a lieu, et d'autre part dans la membrane à cause de son humidification.

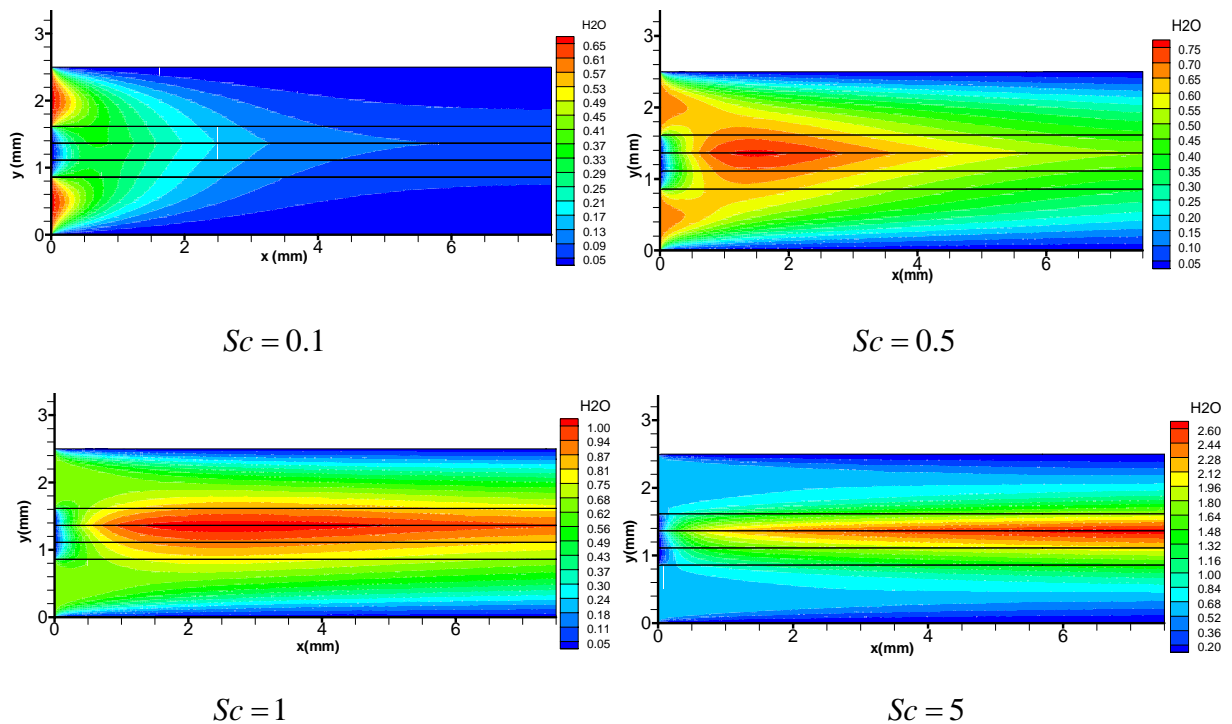


Figure. IV.21. Champs de distribution d'eau pour différentes valeurs du nombre de Schmidt.

IV.6. EFFET DE LA DENSITE DE COURANT

IV.6.1. Champs de Température

Les distributions du champ de température sont présentées sous forme de contours pour différentes valeurs de densités de courant, (figure IV.22). L'absence de la réaction électrochimique ($I = 0 \text{ A/cm}^2$) entraîne une diffusion faible du champ de température, la température maximale est située dans ce cas à l'entrée des canaux.

La présence de la réaction électrochimique ($I = 0.4, 0.5, 1, 1.2 \text{ A/cm}^2$) mène à une diffusion du champ de température loin des entrées des canaux et le maximum de température est alors localisé dans la membrane à cause des pertes ohmiques.

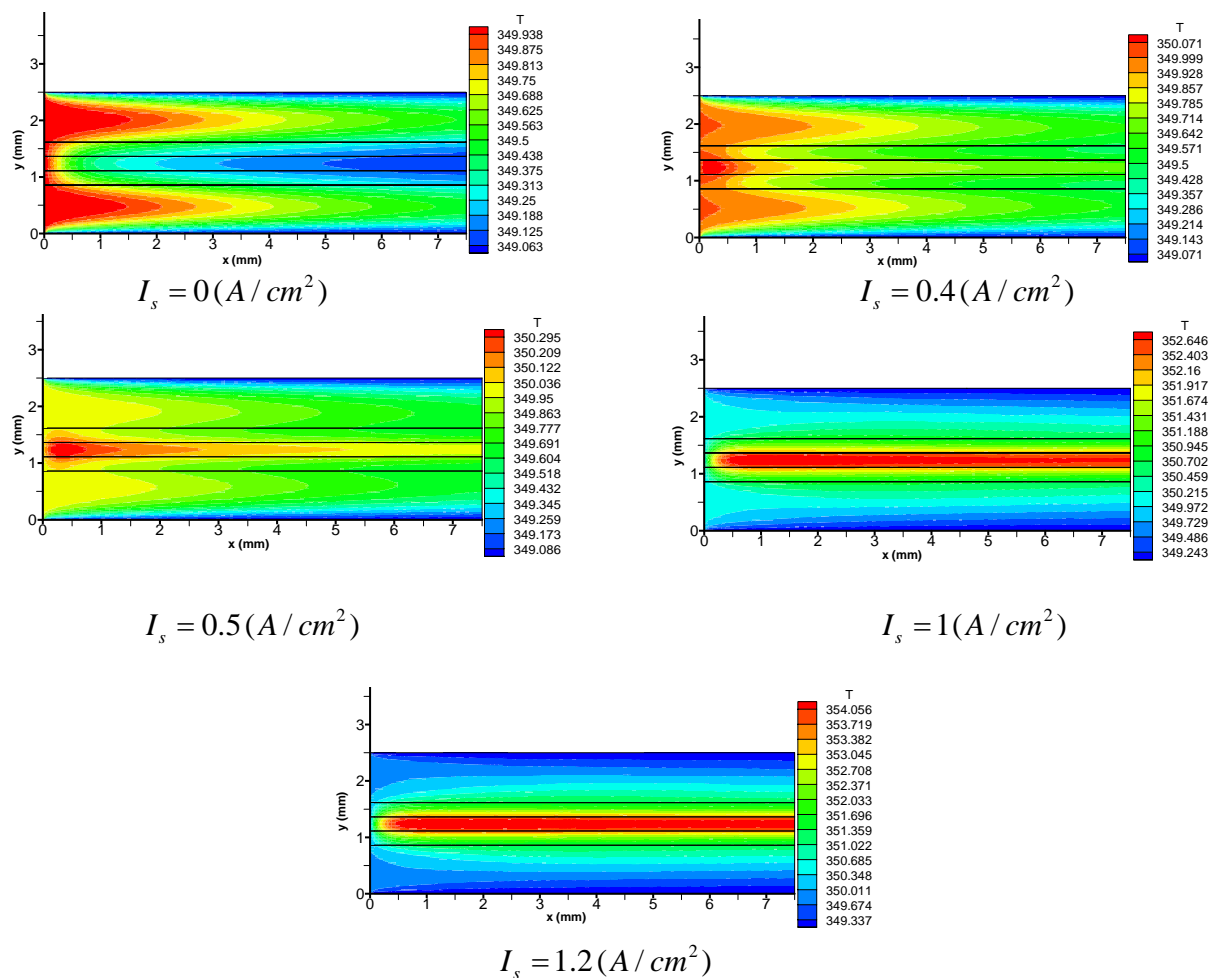


Figure. IV.22. Distribution du champ de température à différentes densités de courant.

La figure (IV.23) permet de remarquer qu'une augmentation de la densité de courant conduit à une variation de température ΔT plus élevée.

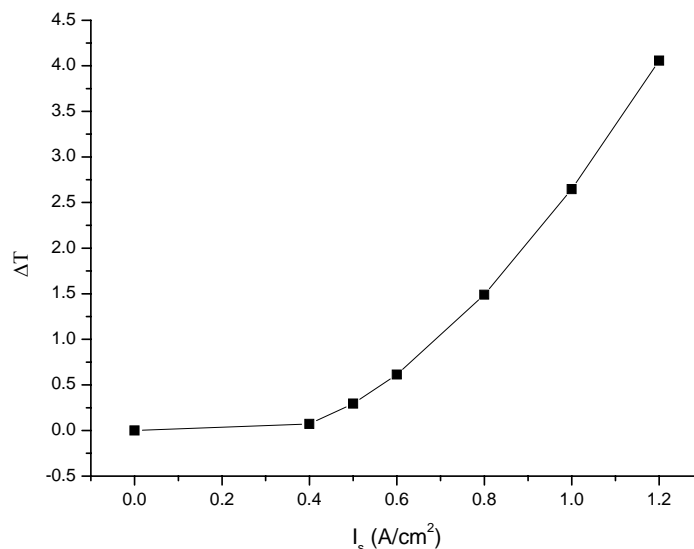


Figure. IV.23. Variation de température en fonction de la densité de courant.

IV.7. PERFORMANCE DE LA PILE

L'effet de plusieurs paramètres la teneur en eau, l'épaisseur de la membrane, la perméabilité, la température et la pression sur la puissance de la pile de type PEMFC est étudié dans ce qui suit.

IV.7.1.Effet de la Teneur en Eau de la Membrane

La teneur en eau de la membrane λ , représente le nombre de molécule d'eau par site actif ou groupe sulfonâtes (SO_3^-). Elle est directement liée à la concentration en eau dans la membrane. La figure (IV.24) montre l'influence de la teneur en eau de la membrane sur la puissance de la pile. On remarque qu'une meilleure puissance est obtenue avec une teneur en eau plus élevée car la conductivité protonique de la membrane croît avec l'augmentation de la teneur en eau et les pertes ohmiques dans cette dernière diminuent avec des valeurs de λ élevées.

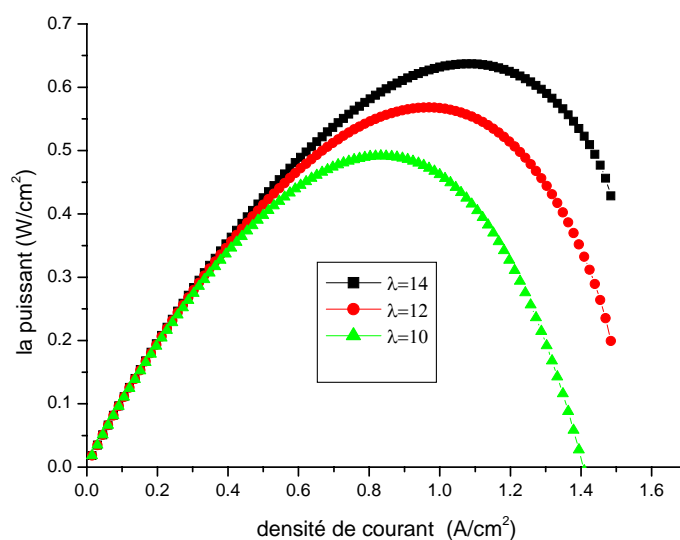


Figure. IV.24. Effet de la teneur en eau dans la membrane sur la puissance de la pile.

IV.7.2.Effet de L'épaisseur de la Membrane

La figure (IV.25) représentant l'effet de l'épaisseur de la membrane sur la puissance de la pile, montre que l'augmentation de l'épaisseur de la membrane conduit à une diminution de la puissance de la pile, ceci peut être expliqué par le fait que les pertes ohmiques dans la membrane qui sont dues à la résistance que rencontre le flux protonique traversant cette dernière augmentent avec des membranes épaisses.

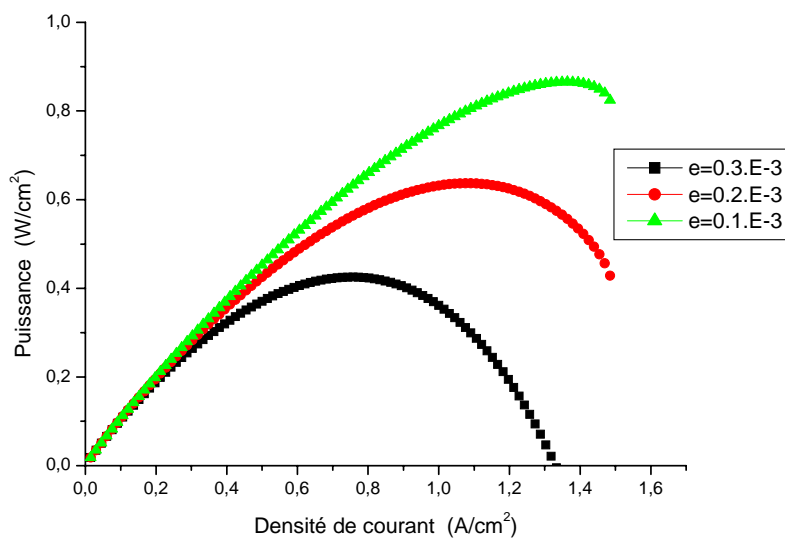


Figure. IV.25. Effet de l'épaisseur de la membrane sur la puissance de la pile.

IV.7.3. Effet de la Perméabilité de la Membrane

Il est aisé de remarquer sur la figure (IV.26) une diminution de puissance pour des valeurs de K élevées car l'augmentation de ce paramètre conduit à un accroissement de la diffusion des gaz dans la membrane qui favorise sa destruction, et les membranes à perméabilité faible ($K=10^{-14}$) jouent le rôle d'un obstacle qui rend la diffusion des gaz dans cette dernière très difficile.

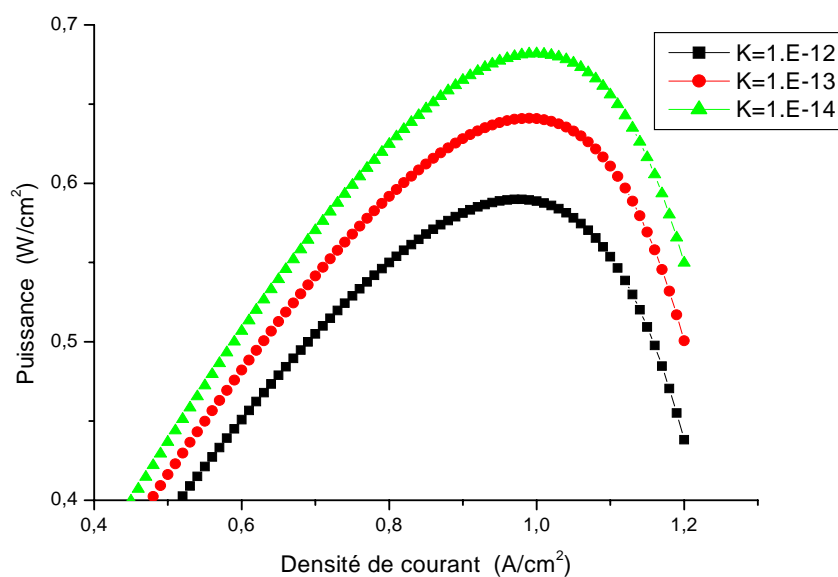


Figure. IV.26. Effet de la perméabilité de la membrane sur la puissance de la pile.

IV.7.4. Effet de la Température

La température de fonctionnement a un effet significatif sur la puissance de la pile. Les courbes de polarisation représentant la puissance de la pile en fonction de la densité de courant pour différentes valeurs de températures (figure IV.27) permettent de noter qu'une augmentation de la température de la pile conduit à un accroissement de la puissance.

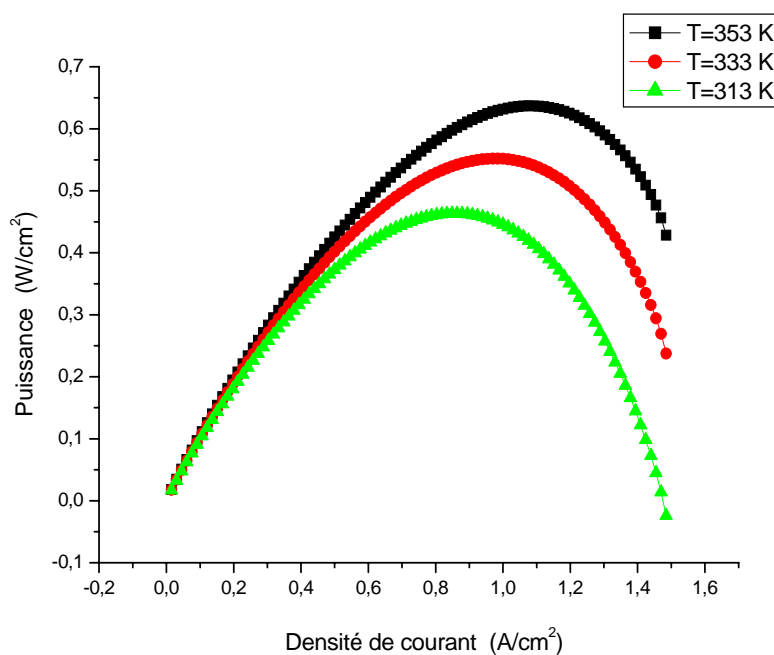


Figure. IV.27. Effet de la température de la membrane sur la puissance de la pile.

IV.7.5.Effet de la Pression

L'observation des courbes de la figure (IV.28) permet de voir, que comme pour la température, l'augmentation de la pression de la pile conduit à un accroissement de la puissance.

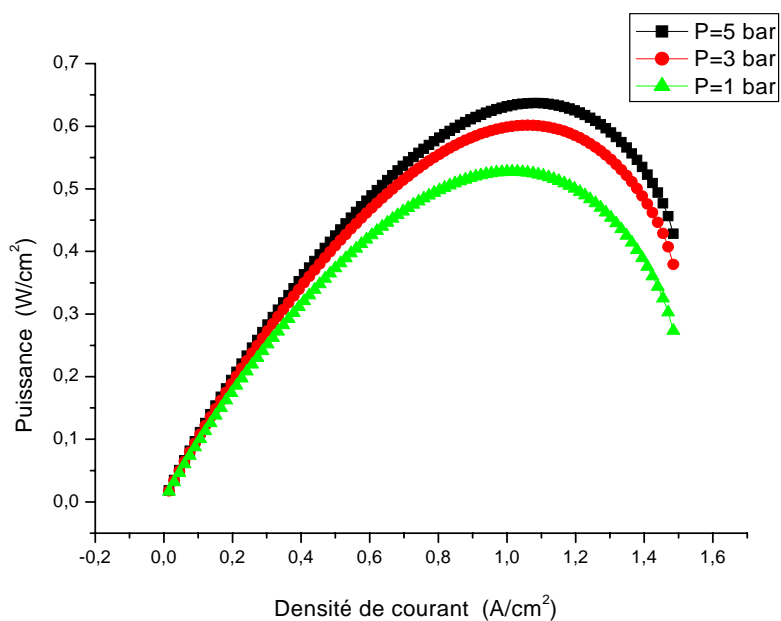


Figure. IV.28. Effet de la pression sur la puissance de la pile.

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire contribue à la modélisation dynamique des phénomènes de transfert de chaleur et de masse dans une pile à combustible du type PEM à géométrie simple. Pour une meilleure compréhension des phénomènes ayant lieu, des équations mathématiques ainsi que des relations empiriques ont été développées, et un couplage entre un modèle électrochimique et un modèle dynamique a été présenté pour l'obtention des courbes de polarisation qui décrivent la performance de la pile suivant un modèle mathématique bidimensionnel et transitoire. Dans cette étude, la méthode adoptée pour résoudre numériquement un tel problème est celle des volumes finis.

Cette étude nous a permis de mieux comprendre la différence d'un écoulement dans un milieu continu et un milieu poreux (effet de la perméabilité).

L'analyse des résultats obtenus, a conduit aux observations suivantes :

- L'installation d'un obstacle augmente la quantité diffusée des réactifs et du taux de la réaction chimique sur la surface du catalyseur. Il en résulte une déflexion de l'écoulement en aval de l'obstacle qui entraîne les réactifs en dehors de la couche de diffusion des gaz, ce qui a été également remarqué en changeant la position de l'obstacle à la fin des canaux de la pile.
- L'installation de deux obstacles dans le même sens dans le canal peut réduire l'effet de la déflexion.
- L'installation de deux obstacles dans un sens différent fait apparaître le phénomène de déflexion qui empêche les gaz de pénétrer dans la GDL.
- La vitesse en aval de l'obstacle est plus faible que celle en amont à cause de la perte de charge produite.
- La meilleure performance de la cellule est obtenue autour de l'obstacle où la concentration maximale des gaz est obtenue. Cette dernière est provoquée par la force convective résultant de la diminution de la section d'écoulement qui augmente le transfert de masse.

- Une consommation importante des réactifs, pour un nombre de Schmidt élevé, et une distribution homogène de celles-ci à l'entrée des canaux pour un nombre de Schmidt faible.
- La répartition de la température au niveau de la membrane dépend de la densité de courant (réaction électrochimique dans la couche de catalyseur), une grande densité de courant produit plus de chaleur.
- L'effet de la membrane sur la performance est lié à son épaisseur et sa teneur en eau. Les faibles épaisseurs et les grandes teneur en eau conduisent des puissances élevées.
- La puissance de la pile PEMFC dépend de la température, de la pression d'entrée du canal et de la perméabilité de la membrane. La puissance de la pile est d'autant plus importante que les températures et les pressions sont élevées et que la perméabilité de la pile est faible.

Références

- [1] R.B.Gupta, Hydrogen fuel Production, Transport and storage, CRC Press, USA, 2009.
 - [2] J.Bernard, Energie solaire calculs et optimisations, Barneoud, B.P.44-53960 Bonchamp-Les-Laval, France, 2007.
 - [3] H.Amardjia.Adnani, Algérie énergie solaire et hydrogène développement durable, Edition N°4896, Algérie, 2007.
 - [4] R.Dumon, Les objectifs scientifiques de demain, énergie solaire et stockage d'énergie, Masson 2^{eme} édition, Paris, New York, Barcelone, Milan, 1978.
 - [5] M.Oualid, Production de l'hydrogène à partir des énergies renouvelables, Thèse de magistère, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2009.
 - [6] J.Labbe, l'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés, Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, 2006.
 - [9] H.Derbal, M.Belhamel et A.M.Raoui, L'hydrogène, vecteur énergétique solaire, Rev. Energ. Ren, ICRES-07 Tlemcen, 2007.
 - [10] P.Thounthong, Conception d'une source hybride utilisant une pile à combustible et des supercondensateurs, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005.
 - [11] Rapport de synthèse sur les piles à combustible, Université de technologie Belfort-Montbéliard, INEVA, 2002.
 - [12] E.Aglzim, Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge-évaluation de l'influence de l'humidité, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy1, 2009.
 - [13] I.Sadli, Modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
 - [14] M.Mastrangelo, J.F.Valmage, Quelle place pour l'hydrogène dans les systèmes énergétiques ?, 2004.
 - [15] F.Barbir, PEM Fuel Cells theory and practice, Handbook, University of Connecticut Storrs CT, 2005.
 - [16] M.Mench, Fuel Cell Engines, Handbook, John Wiley & Sons, Inc, 2008.
-

-
- [17] T.Alleau, Mémento de l'hydrogène, AFH₂ (Association française de l'hydrogène), Applications de la pile à combustible et de l'hydrogène dans le transport automobile, fiche 9.1, 2007.
- [18] J.H.Hirschenhofer, D.B.Stauffer, R.R.Engleman, and M.G.Klett, Fuel Cell Handbook, 4^{ème} édition, novembre, DOE/FETC-99/1076, 1998.
- [19] J.P.M.Batna, 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 Université de Franche-Comté, 2009.
- [20] L.Gerboux, Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG), France, 1996.
- [21] G.Fontès, Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT), France, 2005.
- [22] G.Karimi, X.Li, Electroosmotic flow through polymer electrolyte membranes in PEM fuel cells, Journal of Power Sources 140 1–11, 2005.
- [23] Sh.W.Perng, H.W.Wu, Effects of internal flow modification on the cell performance enhancement of a PEM fuel cell, Journal of Power Sources 175 806–816, 2008.
- [24] Shiang-Wuu Perng, Horng-Wen Wu, Tswen-Chyuan Jue, Kuo-Chih Cheng, Numerical predictions of a PEM fuel cell performance enhancement by a rectangular cylinder installed transversely in the flow channel, Applied Energy 86 1541–1554, 2009.
- [25] L.You, H.Liu, A two-phase flow and transport model for PEM fuel cells, Journal of Power Sources 155 219–230, 2006.
- [26] D.Haddad, H.Benmoussa, N.Bourmada, K.Oulmi, B.Mahmah, M.Belhamel, One dimensional transient numerical study of the mass heat and charge transfer in a proton exchange membrane for PEMFC, International Journal of hydrogen energy 34 5010 -5014, 2009.
- [27] B.Mahmah, A.M.Raoui, H.Benmoussa, M.Belhamel, 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, 11èmes Journées Internationales de Thermique 103-110, 2003.
- [28] G.H.Guvelioglu, H.G.Stenger, Computational fluid dynamics modeling of polymer
-

- electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 147 95–106, 2005.
- [29] S.Litster, G.McLean, PEM fuel cell electrodes, *Journal of Power Sources*, 130 (1-2), pp 61-76, 2004.
- [30] T.E.Springer, T.A.Zawodzinski, S.Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, *Journal of Electrochemical Society* 138 2334-2342, 1991.
- [31] K.Broka, P.Ekdunge, Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27 (2), pp 117–123, 1997.
- [32] F.Meier, G.Eigenberger, Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for pemfc fuel cells, *Electrochimica Acta*, 49 (11), pp 1731-1742, 2004.
- [33] N.Y.Steinerer, Ph.Mocotéguy, D.Candussoc, D.Hissel, A.Hernandez, A.Aslanides, A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization, *Journal of Power Sources* 183, 260–274, 2008.
- [34] M.Mikkola, Experimental studies on polymer electrolyte membrane fuel cell stacks, Master's Thesis, Helisinki university of department of Engineering Physics and Mathematic, Finland, 2004.
- [35] T.E.Springer, T.A.Zawodzinski, S.Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (8), pp 2334-2342, 1991.
- [36] S.V.Patankar, Numerical heat transfer and fluid flow, Series in computational methods in mechanics and thermal sciences, 1980.
- [37] R.Schiestel, Les écoulements turbulents, modélisation et simulation, Edition hermts Paris, 1998.
-

ملخص

هذه الدراسة تقترح دراسة نموذج انتقالي (بدلالة الزمن) تنائي الأبعاد و ذلك من أجل دراسة ظاهرة انتقال المادة و الحرارة في مختلف أجزاء خلية وقودية ذات غشاء ناقل للبروتونات (PEMFC) و التي تأخذ بعين الاعتبار المزاوجة بين النموذج الديناميكي و النموذج الكهروكيميائي بهدف الحصول على منحنيات الاستقطاب التي تصف فعالية الخلية الوقودية.

المعادلات الموجهة في مجال الظواهر تمت صياغتها في نموذج رياضي نظري مبني على طريقة الحجم المتناهية لحل نظام المعادلات.

ولقد أظهرت النتائج المتحصل عليها تأثير كل من سماحية الوسط، كثافة التيار، عدد شميد و تثبيت حاجز داخل القناة على انتقال المتفاعلات و كذا توزيعها. و قد تم استنتاج فعالية الخلية الوقودية في الشروط العملية منها درجة الحرارة، الضغط، سماحية الوسط، نسبة الماء المستويين داخل الغشاء الناقل للبروتونات و سمكه.

الكلمات المفتاحية

خلية وقودية , PEMFC, نمذجة, انتقال المادة و الحرارة, فعالية كهربائية, طريقة الحجم المتناهية.

Abstract

This work proposes two-dimensional unsteady and laminar modeling of the mass and heat transfer phenomena, which includes all the elements of the exchange membrane fuel cell and uses the coupling between the dynamic model and the electro-chemical model to obtain the curves of polarization that describe the performance of the fuel cell.

The direct equations are formulated in a mathematical model based on the finite volume method and a program has been achieved to simulate the equations system.

This modelling visualizes the effect of the permeability, the current density, the Schmidt number and the installation of obstacle in the canal flow, on the reactants transport and distribution in a PEMFC. The performance of fuel cell was deduced according to the operational parameters (temperature, pressure, water content, permeability and membrane thickness).

Key words : Fuel cell, PEMFC, Modelling, heat and mass Transfer, Electrical performances, Method of the finite volume.

Résumé

La modélisation bidimensionnelle des phénomènes de transfert de chaleur et de masse dans un plan parallèle à l'écoulement supposé laminaire, incompressible et isotherme dans toutes les parties d'une pile à combustible de type PEMFC et qui prend en compte le couplage entre les modèles dynamique et électrochimique a été entreprise dans le cadre de travail.

Les équations gouvernant les phénomènes de transfert de chaleur et de masse sont formulées. Le modèle mathématique élaboré est résolu par la méthode des volumes finis.

Cette modélisation a permis de visualiser l'effet de la perméabilité, de la densité de courant, du nombre de Schmidt et de l'installation d'un obstacle dans les canaux d'écoulement sur le transport et la distribution des réactifs dans une PEMFC. La performance de la pile a été étudiée en fonction des paramètres opératoires (température, pression, teneur en eau, perméabilité et épaisseur de la membrane).

Mots clés : Pile à combustible, PEMFC, modélisation, transfert de chaleur et de masse, performance électriques, méthode des volumes finis.
