

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار ثليجي بالأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية التكنولوجيا

FACULTE TECHNOLOGIE

قسم الالكتروتقني

DEPARTEMENT ELECTROTECHNIQUE

Mémoire de MASTER

Domaine : **Sciences et Technologies**

Filière : **Electrotechnique**

Spécialité : **Energies Renouvelables en Electrotechnique**

THEME

Etude par simulation de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEM

Présenté par ; **BEN BOUGLIMINA Yacine**

Soutenu le : **25 Juin 2023**

Devant le jury

SEGHIER Tahar	Prof	Président de jury	UATLaghouat
LEFKAIER Ibn Khaldoun	Prof	Examineur	UATLaghouat
BOUCHIBA Oum El Kheir	MCA	Examinatrice	UATLaghouat
YOUSFI Belkacem	MCA	Encadreur	UATLaghouat
BIRAME Mouhoub	MCA	Co-Encadreur	UATLaghouat

Promotion 2022/2023

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو النمذجة العددية ثنائية الأبعاد الثابتة لخلية وقود غشاء تبادل البروتون PEMFC لدراسة مجالات الخلايا المختلفة (الأقطاب الكهربائية ، الغشاء) ، حيث يتم دراسة الظواهر التالية: توزيع كثافة التيار ، والمجال المحتمل والكهربائي وكسر الكتلة عند جهد التشغيل المختلفة ، ويشمل النموذج نقل شحنة نقل الغاز في طبقات الانتشار.

يتم حل جميع المعادلات في النموذج بطريقة العناصر المحدودة باستخدام برنامج (COMSOL Multiphysics) و يقصد بها العمليات أو الأنظمة المقترنة التي تنطوي على أكثر من مجال مادي واحد يحدث في وقت واحد والدراسات والمعرفة حول هذه العمليات والأنظمة ثم تتم مقارنة نتائج نمذجة خلايا الوقود PEM عند جهد تشغيل مختلف مع بعضها البعض

Summary

The objective of this study is the numerical, two-dimensional, stationary modeling of a PEMFC fuel cell to study the different cell domains (electrodes, membrane), These are the following phenomena: current density distribution, and potential and electric field and mass fraction at different operating voltages, The model includes gas transport charge transport in diffusion layers.

All equations in the model are solved by the finite element method using COMSOL Multiphysics commercial physics software. The results of PEM fuel cell modeling at different operating voltages are then compared with each other.

Résumé

L'objectif de cette étude est la modélisation numérique, bidimensionnelle, stationnaire d'une pile à combustible PEMFC pour étudier les différents domaines de pile (les électrodes, membrane), Il s'agit des phénomènes suivants : la distribution de densité de courant, et la potentiel et le champ électrique et la fraction massique à des tensions de fonctionnement différentes, le modèle comprend le transport de gaz le transport de charge dans les couches de diffusion.

Toutes les équations du modèle sont résolues par la méthode des éléments finis en utilisant logiciel commercial physique COMSOL Multiphysics. Les résultats de la modélisation piles à combustible PEM à des tensions de fonctionnement différentes sont ensuite comparées les unes aux autres.

Sommaire

Liste des abréviations	1
Liste des symboles	2
Lettres grecques	3
Indices et exposants	4
Liste des tableaux	5
Liste des figures	6
Introduction Générale	7
Chapitre I : Généralités sur les piles à combustible et modélisation d'une PEM	
I.1 Introduction	9
I.2 Bref Historique sur les piles à combustible	9
I.3 La filière hydrogène	10
I.4 Production d'hydrogène	10
I.5 Utilisation de l'hydrogène	11
I.6 Applications de la pile à combustible	12
I.7 Avantages et inconvénients d'une pile à combustible PEMFC	13
I.8 Eléments de technologie de la pile PEM	14
I.8.1 Les principales technologies des piles à combustible	14
I.8.2 Description de la pile à combustible PEMFC	15
I.8.3 Phénomènes Physico-Chimiques d'une pile PEM	18
I.8.4 Diffusion des gaz	19
I.8.5 Phénomènes électrochimiques	20
I.8.6 Transport d'eau	21
I.8.7 Phénomène thermique	21
I.9 Formulation Mathématique	22
I.9.1 Hypothèses simplificatrices	23
I.9.2 Equations du Modèle	23
I.9.3 Modélisation de la couche de diffusion de gaz (GDL)	24
I.9.4 Modélisation de la membrane	26
I.9.5 Charge balances	26
I.9.6 Modèle d'agglomérats pour anode et cathode	26
Conclusion	28
Chapitre II : Simulation, Résultats et Discussions	29
II.1 Introduction	29
II.2 La géométrie	29

II.3 Paramètres physiques	31
II.4 Conditions aux limites du problème	31
II.5 Résultats et discussions	33
II.5.1 Variation de la densité de courant	33
II.5.2 Variation du potentiel électrique	35
II.5.3 Variation du champ électrique	36
II.5.4 Fraction massique d'hydrogène	37
II.5.5 Fraction massique d'oxygène	38
II.5.6 Distribution des pressions	40
Conclusion	41
Conclusion générale	42
Bibliographie	43

Remerciements

Toute la gratitude et le merci à Allah notre créateur qui m'a donné
La force pour effectuer et achever ce travail.

Je remercie les membres de jury mr **iben khaldoun fakir** la
présidente et Mr **seghir taher** l'examinatrice, d'avoir accepté de
juger ce travail, Merci pour votre présence et vos remarques.

Je tenais à remercier mon promotrice Mme. **bouchaiba oumzlkhir**
Pour avoir accepté de diriger mon travail, pour ses précieux
conseils, Pour son esprit d'ouverture et sa disponibilité.

Mes sincères remerciements s'adressent également à **Dr. Yousfi
belkacem**
pour son aide précieux et ses remarques pertinentes.

A toute personne ayant participé de près ou de loin à la réalisation
de ce mémoire qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde
sympathie.

Liste des abréviations

AFC	Alkaline Fuel Cell.
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell.
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell.
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell.
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell.
PAC	Pile à combustible.
MEA	Assemblage Membrane Electrodes "Membrane Electrode Assembly".
GDL	Couche de Diffusion gaz "Gas Diffusion Layer".
CL	Couche de Catalyseur "Catalyst Layer".

Liste des symboles

Symbole	Description	Unité
S_a	Surface active	m^2
C	Concentration	$mol. m^3^{-}$
i	Densité de courant	$A. m^2^{-}$
i_0	Densité de courant d'échange	$A. m^2^{-}$
k_p	Perméabilité	m^2
M	Masse molaire	$Kg. mol^{1-}$
n	Direction normale	–
n_d	Coefficient électro-osmotique	–
P	Pression	Pa
R	Constante des gaz parfait	$J. mol^{1-} . K^{1-}$
T	Température	K
u	Vitesse	$m. s^{1-}$
V_{cell}	Tension de la pile	V
x	Fraction molaire	–
w	Fraction massique	–

Lettres grecques

Symbole	Description	Unité
ε	Porosité	–
η	Surtension	V
μ	Viscosité	$Kg. m^{-1}. s^{-1}$
ρ	Densité	$Kg. m^{-3}$
σ	Conductivité	$S. m^{-1}$
φ	Potentiel	V

Indices et exposants

<i>c</i>	Cathode
<i>a</i>	Anode
<i>cl</i>	Couche de catalyseur
<i>eff</i>	Valeur effective
<i>GDL</i>	Couche de diffusion gaz
<i>in</i>	Entré
<i>i, j</i>	Espèce
<i>mem</i>	Membrane
<i>ref</i>	Valeur de référence

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Synthèse des caractéristiques des trois principales technologies de PAC

Tableau I.2 : Diffusivité binaire à 1 atm.

Tableau II.1 : statistique de maillage

Tableau II.2 : conditions aux limites dans le milieu cathode anode

Tableau II .3 : conditions aux limites dans le milieu membrane

Liste des figures

Figure I.1 : Électrolyse de l'eau

Figure.I.2 : Pile à combustible de type PEM alimentée en hydrogène et en oxygène

Figure I.3 : une cellule PEMFC

Figure I.4 : Formule chimique et structure d'une membrane du type Nafion

Figure. I.5 : Description générale des phénomènes électrochimiques au sein d'une pile PEM

Figure.I.6 : Schéma de la diffusion de l'oxygène à la cathode

Figure I.7 : Mécanisme réactionnel autour du triple contact

Figure I.8 : Phénomènes de transport d'eau au sein d'une cellule électrochimique type PEM

Figure I.9 : Phénomènes thermiques au sein d'une cellule électrochimique type PEM (refroidissement naturel ou par air pulsé)

Figure I.10 : Schéma tridimensionnel d'une PEMFC et ses composants

FigureI.11 : le maillage de modèle avec les sous-domaines et frontières.

Figure II.1. : Etapes de la résolution de problème

Figure II.2 : Géométrie 2D.

Figure II.3 : le paramètre physique de problème

Figure II.4 : conditions aux limites de problème

Figure II.5 : Cartographie de la densité de courant des électrodes

Figure II.6 : Cartographie de la densité de courant dans la membrane

Figure II.7 : Densité de courant selon la verticale et au milieu(a) de l'anode, (b) de la membrane

Figure II.8 : Variation du potentiel électrique(a) anode et cathode (b, c et d) V_{cell} à 0.7, 0.8 et 0.9 V

Figure II.9 : Cartographie du champ électrique à différentes

Figure II.10 Distribution du champ électrique au milieu selon la verticale (a) anode et cathode (b) membrane V_{cell} (0.7V, 0.8V et 0.9V)

Introduction Générale

La communauté scientifique donne la priorité au développement de nouveaux systèmes de production d'énergie en raison de l'épuisement des sources d'énergie traditionnelles et des changements climatiques causés par la pollution. L'hydrogène, qui permet d'obtenir de l'électricité à l'aide de réactions chimiques, est une solution du futur qui préserve l'environnement. Les piles à combustible à membranes échangeuses de protons, en particulier, présentent de nombreux avantages pour être la source de production propre d'énergie électrique de demain. D'addition, l'hydrogène pur peut être utilisé pour fonctionner la pile à combustible. Ce gaz peut être produite non seulement à partir d'hydrocarbures tels comme le gaz naturel et le pétrole, mais aussi à partir d'énergies renouvelables (éolienne, solaire, hydraulique, biomasse).

En utilisent PEM dans Plusieurs applications, telles que le transport, les applications portables (téléphones et ordinateurs) et les applications stationnaires, utilisent des piles à combustible. Ils montrent une technologie en cours de développement. Avant d'être commercialisée à large échelle, cette technologie présente encore de nombreux défis scientifiques, techniques et économiques. La connaissance du comportement d'une pile à combustible dans son environnement d'utilisation réel est l'un des principaux défis scientifiques et techniques pour maîtriser la conception et la fabrication d'une pile à combustible.

De nombreuses recherches ont été menées sur cette pile, qui utilise l'hydrogène comme combustible pour produire de l'énergie électrique, dans le but d'améliorer ses performances et de réduire son coût. Depuis que ces expériences sont onéreuses et nécessitent beaucoup de temps, une grande partie de la recherche s'est concentrée sur la modélisation et la simulation des phénomènes qui se produisent au sein de la pile. La plupart de ces études se concentrent sur la modélisation d'un seul phénomène physique dans les piles à combustible PEMFC, et pour ces modélisations, le modèle fluide, le modèle électrochimique et le modèle mécanique sont souvent séparés.

Cependant, notre thèse met en évidence l'impact des phénomènes électriques sur la production d'énergie et l'importance de l'électrochimie et du mécanisme en tant que phénomènes combinés relevant des domaines multi physiques. Bien qu'elles soient de plus en plus considérées comme déterminantes, ces influences sont encore largement ignorées.

Dans ce contexte, nous savons qu'une pile est soumise à diverses sollicitations dynamiques dans son environnement d'utilisation réel, c'est pourquoi la modélisation de la pile nécessite des couplages multi physiques. Au départ, notre méthode repose sur la résolution des équations de Darcy et de Maxwell-Stefan. Ensuite, les effets fluide, électrochimique et mécanique sont pris en compte pour donner une description plus précise du comportement de la pile. En effet, les paramètres physiques de la pile, tels que la porosité de la couche de diffusion de gaz (GDL), la pression des gaz, la résistance de touche entre la couche de diffusion de gaz et la plaque bipolaire, la variation de la température à l'intérieur de la cellule. La vitesse des Une

analyse et une modélisation plus efficaces des différents mécanismes impliqués dans une pile type PEMFC, ainsi que l'identification des courbes caractéristiques des différents paramètres, nous permettront d'identifier les conditions de fonctionnement idéales en fonction des puissances souhaitées. La compréhension des différents phénomènes au cœur de la pile permet de formuler des recommandations techniques pour optimiser ses performances.

Cette thèse est divisée en deux chapitres en plus d'une introduction générale et des principales conclusions tirées de ce travail :

Chapitre 1 a fourni une introduction générale aux piles à combustibles, y compris leur principe de fonctionnement, leur environnement et leurs applications. Ensuite, nous avons fourni une description détaillée de la pile à combustible PEMFC basse température en décrivant ses composants, ainsi que ses caractéristiques géométriques et structurelles. Nous présenterons également le modèle mathématique qui décrit les phénomènes physiques (fluidique, électro-chimique) qui se produisent dans la cellule élémentaire d'une pile à combustible PEMFC basse température. Ce modèle présente les termes sources, électrochimique ainsi que les équations mathématiques du thermo-fluide. Dans le cadre de cette thèse, un modèle bidimensionnel être détaillé. Pour mieux comprendre les phénomènes internes de l'assemblage membranaire électrode, les entrées, les sorties et les relations entre elles seront définies.

Les simulations de notre modèle sont basées sur des phénomènes physiques que nous avons établis, ont été effectuées à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics, qui est basé sur la méthode des éléments finis.

Chapitre I :

Généralités sur les piles à combustible et modélisation d'une PEM

I.1 Introduction :

Une pile à combustible est un dispositif capable de convertir directement l'énergie libérée par l'oxydation du combustible en électricité et en chaleur. L'agent oxydant est Oxygène pur ou dilué dans l'azote. La nature du carburant varie selon l'application considérée. En bas, on trouve de l'hydrogène (H_2) sous forme moléculaire. Les hydrocarbures légers tels que le méthane (CH_4) et le propane (C_3H_8) et leurs alcools sont également utilisés.

En général, les propriétés obtenues avec l'hydrogène sont supérieures, c'est pourquoi l'étape de reformage devient nécessaire. Cependant, le problème de stockage a stimulé la recherche sur d'autres types de piles, telles que les piles au méthanol.

Les électrolytes distinguent les différents types « kinds » de piles à combustible en plus des carburants. Dans les milieux acides, le transfert de charge peut se produire sous forme d'ions H^+ ou d'ions OH^- dans les électrolytes alcalins. Il existe d'autres types « kinds » de batteries dans lesquelles l'oxygène est l'espèce migrante dans l'électrolyte. Les cellules PEMFC, également appelées cellules à membrane polymère, sont le sujet de notre étude. Leur usage dans de nombreux domaines d'application, tels que le transport et les applications portables, est facilitée par leur simplicité de conception, leur faible température de fonctionnement et leur haute densité de puissance. Les PEMFC fonctionnent à leur plein potentiel dans les températures de 70 à 90 °C. La gamme de puissance pour l'application envisagée reste assez vaste, allant de 0,1 à 250 kW.

I.2 Bref historique sur les piles à combustible :

En 1802, Sir Humphry Davy invente le principe de la pile en faisant fonctionner une cellule en carbone à haute température avec de l'acide nitrique comme électrolyte.[1]

En 1839, Sir William Grove a construit la première cellule hydrogène-oxygène. Dans son expérience, il utilise un tube en U avec deux électrodes de platine poreuses (Figure I.1) et de l'acide sulfurique comme électrolyte [2]. Aux alentours des années 1860, cette méthode n'a pas suscité assez d'intérêt devant le développement plus rapide des générateurs thermiques, des accumulateurs et des piles électriques.

En 1889, L. Mond et C. Langer apportent des perfectionnements dans la pile notamment avec l'introduction de catalyseurs en noir de platine et des électrolytes à base de matrices poreuses en plâtre ou en amiante[2]

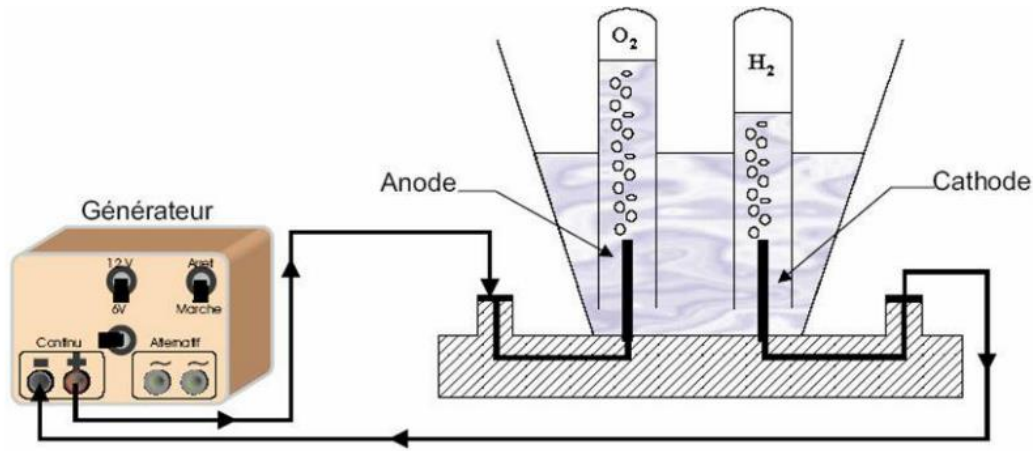


Figure I.1 : Électrolyse de l'eau

Vers 1935, Francis T. Bacon réalise la première pile hydrogène-oxygène, qui aboutira en 1953 à la fabrication d'un premier générateur de 1KW [3]. Cette réalisation met en évidence les différents avantages de cette pile : fonctionnement silencieux, rendement très élevé par rapport aux autres générateurs thermiques et possibilité d'utilisation en stationnaire ou en traction. Après la réalisation de ce premier prototype les recherches et les développements se sont accentués.

I.3 La filière hydrogène :

L'hydrogène apparaît comme une alternative intéressante au pétrole ou aux combustibles actuellement utilisés pour produire notre énergie. L'hydrogène est très présent sur terre mais n'est pas une source d'énergie car il n'existe pas à l'état naturel : comme l'électricité l'hydrogène est un vecteur énergétique qui permet de stocker et de transporter de l'énergie. Le principal avantage de l'hydrogène sur l'électricité réside dans sa capacité à être stocké « facilement ». Il est primordial d'utiliser un vecteur énergétique stockable, transportable, non polluant, permettant de produire de l'énergie thermique, de l'énergie mécanique, et de l'électricité. Tout le monde s'accorde pour considérer que l'hydrogène remplit ces critères. Avant que l'hydrogène ne soit utilisé couramment, un certain nombre de problèmes sont à résoudre. Les problématiques liées à l'hydrogène peuvent être classifiées selon trois types. Dans un premier temps de nombreuses questions liées à la production même de l'hydrogène restent en suspens. Ensuite, les préoccupations liées au stockage de l'hydrogène sont très importantes. Et enfin, énormément de travaux doivent être réalisés au niveau des dispositifs utilisant l'hydrogène pour le convertir en énergie.

I.4 Production d'hydrogène :

Même si de nombreuses molécules sur terre contiennent de l'hydrogène, l'extraction de la molécule de dihydrogène (H_2) nécessite des processus complexes. Il existe de nombreux problèmes, mais le major reste celui des dépenses et de la demande. Il existe actuellement quatre méthodes principales pour produire de

l'hydrogène, dont trois utilisent des matériaux fossiles. En 2004, 96% de l'hydrogène généré dans le monde provenait de ressources fossiles [3].

Le principal moyen utilisé pour créer de l'hydrogène consiste à reformer du gaz naturel. En 2004, le coût du gaz naturel étant assez faible et les procédés de reformage étant peu coûteux, 48% de l'hydrogène produit était issue de cette filière. Près de 30% de l'hydrogène produit est en fait un coproduit issu de la transformation du pétrole en essence. Il est aussi possible de produire de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures lourds comme le charbon. Cette voie fait appel à des procédés de type oxydation partielle plus coûteux que le reformage en termes d'investissement mais cette méthode représentait 18% de l'hydrogène produit en 2004. Ces trois voies de fabrication d'hydrogène présentent le même double inconvénient : elles reposent sur l'utilisation de matières fossiles donc épuisables et elles ne sont pas particulièrement respectueuses de l'environnement (les dégagements de CO₂ ou de CO bien que localisés et potentiellement « captables » restent importants).[3]

Une quatrième voie dite « propre » consiste à produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau. En 2004, cette méthode ne produisait que 4% de la production totale d'hydrogène. Les principales limitations liées à l'électrolyse viennent du coût de l'électricité. Tant que l'électricité reste chère et que le gaz naturel est «abondant», l'utilisation de l'électrolyse restera marginale. De plus, la formation d'hydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau ne fait que décaler le problème puisque son impact environnemental dépend de la façon dont l'électricité est produite. D'autres méthodes de productions, encore marginales, permettent de former de l'hydrogène. Ainsi, plusieurs prototypes utilisant la gazéification de la biomasse ont été installés. De même, on peut citer les recherches menées sur des micro-organismes dégageant de l'hydrogène[3]

I.5 Utilisation de l'hydrogène :

L'hydrogène est aujourd'hui essentiellement utilisé comme gaz industriel pour la production d'ammoniac, le raffinage des produits pétroliers et pour la production de méthanol. La consommation mondiale d'hydrogène est actuellement d'environ 50 Mt, représentant près de 140 Mtep (tonnes équivalent pétrole), soit moins de 2% de la consommation mondiale d'énergie. Au-delà de leur valeur absolue, ces chiffres montrent qu'avant que l'hydrogène ne devienne le principal vecteur énergétique de la planète, des investissements colossaux seront nécessaires autant pour sa production que pour sa distribution. Si l'hydrogène est aujourd'hui propulsé sur le devant de la scène énergétique c'est grâce à son association avec les piles à combustible (PAC). Le couple hydrogène/PAC pourrait remplacer l'option classique que représente le couple hydrocarbures/système à combustion. Les bénéfices d'une telle évolution sont[3] :

- une diminution de la pollution des centres urbains ;
- une réduction des émissions de gaz à effet de serre ;
- et, un renforcement de l'indépendance énergétique des pays consommateurs de pétrole. .

I.6 Applications de la pile à combustible :

L'architecture simple en couches et sans pièce mobile d'une pile à combustible permet une plage d'utilisation très large, de 1 W à des centaines de kW, et ainsi ouvre la porte à des applications diverses et variées.[4]

Actuellement, les plus grandes sources expérimentales atteignent des puissances de 1MW. On peut alors valoriser la chaleur produite par cogénération. [4] [5]

Les PAC peuvent aussi servir à la production décentralisée d'électricité, production de quelques kW. On pense par exemple la production d'électricité dans les sites isolés. Pour ces applications, de plus faibles températures sont préférées pour éviter les problèmes de gestion de chaleur. Les PEMFC sont privilégiées. [5]

Avec des puissances allant de 40 à 150 kW, l'automobile et le transport en commun constituent des marchés ouverts aux piles à combustible. À cause du temps de mise en marche qui doit être court et des températures faibles possibles au démarrage, les PEMFC sont préférées pour ces domaines. [5]

Les PAC sont aussi susceptibles de pénétrer le marché des applications portables. En effet, on peut miniaturiser des PAC et obtenir des puissances variant de 0.1 à 40 W, ce qui permet de les utiliser dans les téléphones, les ordinateurs, ou tous autres appareils électroniques. Ici, on utilise généralement les PEMFC ou les DMFC. [4] [5].

Enfin, les spécificités des piles peuvent être utilisées pour les secteurs de militaire et le spatial. La NASA a utilisé des piles à combustible de type AFC pour alimenter en électricité les circuits de navettes spatiales notamment au cours du programme GEMINI et des missions APOLLO. Il est maintenant question qu'ils choisissent les PEMFC dans des applications futures. L'armée allemande a aussi développé un sous-marin fonctionnant grâce à des PAC. [5]

Des études récentes menées par la NASA indiquent que les piles à combustible deviennent une option viable pour la propulsion de petits avions, véhicules aériens sans pilote (UAV) et unités d'alimentation auxiliaire (APU), et prometteuses pour l'avenir avions à grande échelle

L'institut national de technologie aérospatiale (National Institute for Aerospace Technology, Spain) a développé en 1998 un système de vigilance et d'observation basée sur un véhicule aérien sans pilote (unmanned aerial vehicle, UAV), désigné par le nom de SIVA. L'INTA a conçu, développé et testé le système et les sous-systèmes principaux, y compris la commande du vol.[6]

SIVA est un système de surveillance sophistiqué drone avec de multiples applications dans les domaines civils et militaires, et peut être utilisé comme un véhicule d'observation en temps réel. Dans la première étape, les véhicules du projet SIVA ont été propulsés par un moteur à combustion interne conventionnel. L'institut continue à développer nouvelle génération d'avions sans pilote: mini-engin télé-piloté et des micros drones. [6]

INTA a décidé de commencer l'étude d'une deuxième phase de ce projet, y compris les technologies de piles à combustible, afin d'évaluer la faisabilité d'inclure un moteur électrique chassés de la puissance fournie par une PEMFC. [6]

Les piles à combustible sont une technologie attrayante pour la mise en œuvre que de centrale électrique pour les avions en raison de leur potentiel de rechargeabilité et haute densité d'énergie. Le projet est en phase de faisabilité et envisage de configuration initiale de l'utilisation de l'hydrogène comprimé et les piles à combustible PEM. [5] [6]

I.7 Avantages et inconvénients d'une pile à combustible PEMFC :

✚ avantages :

La pile du type PEMFC présente plusieurs avantages par rapport aux autres types de pile: sa basse température de fonctionnement (80-90°C), sa densité de puissance relativement élevée (1.3 kw/l de combustible), sa taille est relativement réduite, son temps de démarrage est relativement court et elle présente un intérêt potentiel dans de multiples applications. La technologie PEMFC concentre actuellement le plus gros effort de recherche et de développement dans le monde. Les objectifs sont d'améliorer les performances, le rendement, la fiabilité, la durée de vie, et de diminuer le coût des composants qui contiennent des métaux précieux. Le choix s'est porté sur cette technologie pour plusieurs raisons [7]:

- La densité de puissance des PEMFC est élevée ($1W/cm^2$).
- Le rendement peut aller jusqu'à 60% pour la pile et à 40% pour le système.
- Leur basse température de fonctionnement ($<100^\circ C$) laisse envisager une technologie simplifiée pour assurer un démarrage rapide.
- Elles sont insensibles à la présence de CO_2 dans l'air contrairement à la filière alcaline.
- L'électrolyte est solide, ce qui présente l'avantage de l'absence du liquide corrosif, donc on peut envisager une durée de vie sensiblement supérieure aux filières à électrolyte liquide.

✚ inconvénients :

Les inconvénients associés aux piles à combustible sont liés à leur manque de développement[8] :

- Coût trop élevé de production et de maintenance: Le coût qui est très élevé à cause de l'utilisation des métaux nobles comme le platine au niveau des électrodes et à cause du prix de fabrication de la membrane et des plaques bipolaires
- La durée de vie : La plupart des piles sont encore des prototypes, on a donc peu de renseignements sur la durée de vie des piles. Les contraintes diffèrent selon l'application :
 - Automobile : quelques milliers d'heures
 - Stationnaire : au moins 40 000 heures

- Le manque d'infrastructures au niveau de l'approvisionnement en carburant (hydrogène, méthane).Ceci nécessite la mise en place de systèmes de production, de transport et de distribution. Cependant, la mise en place de tels systèmes ne peut se faire avant la Commercialisation de la PAC.

I.8 Eléments de technologie de la pile PEM :

I.8.1 Les principales technologies des piles à combustible :

De nombreuses technologies de PAC existent, elles se distinguent soit par leur combustible utilisé (hydrogène, méthanol, éthanol, biomasse...), leur plage de température (entre 40 et 800°C) ou leur type d'électrolyte (polymère, céramique, solution alcaline, solution acide). Parmi elles, trois technologies se distinguent particulièrement des autres au vu de leur maturité technologique [9]:

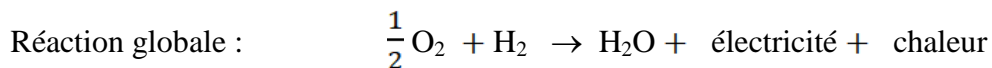
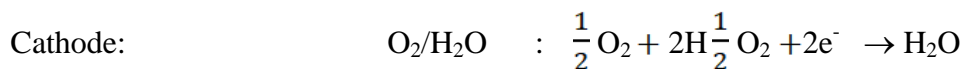
- Direct Methanol Fuel Cells (DMFC) qui fonctionnent avec différents types d'alcools (éthanol, méthanol,...) et à basses températures.
- Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) qui fonctionnent avec une large gamme de combustibles (gaz issus de la biomasse, gaz naturel, hydrogène...) et qui sont caractérisées par de très hautes températures de fonctionnement.
- Polymer Exchange Membrane Fuel Celse (PEMFC) fonctionnant avec de l'hydrogène et caractérisées par leur basse température de fonctionnement.
- Le Tableau I.1 présente les principales différences entre ces technologies, qui ont été extraites du « Handbook » des cellules à combustible [9] publié par le département américain de l'énergie.

Tableau I.1 : Synthèse des caractéristiques des trois principales technologies de PAC

Nom	Fonctionnement	Avantages	Inconvénients	Applications
DMFC	CH ₃ OH/O ₂ , basses températures (50-150°C)	Stockage du combustible sous forme liquide	Faibles densités de puissance	Petite électronique nomade
SOFC	Tous types de combustibles avec O ₂ , hautes températures (800°C)	Meilleurs rendements	Mise en route délicate, rejet de CO ₂ si un combustible autre que H ₂ est utilisé	Stationnaire
PEMFC	H ₂ /O ₂ , basses températures (30-100°C)	Rendements importants, facilité de mise en route	Faible température	Transport

I.8.2 Description de la pile à combustible PEMFC :

Une pile à combustible de type PEM est constituée d'un empilement de cellules électrochimiques en série. Chaque cellule est le siège d'une réaction électrochimique: inverse de l'électrolyse de l'eau, la réaction d'oxydoréduction (en présence de platine) fait réagir l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'eau, de l'électricité et de la chaleur selon les équations suivantes :



Cette réaction crée une différence de potentiel entre les électrodes de l'ordre du Volt, elle est propre au couple oxydo-réduction que forment H₂ et O₂. Du fait de ce caractère naturel de très basse tension, les constructeurs assemblent plusieurs cellules électrochimiques en série à fin d'obtenir une tension suffisamment élevée pour la traiter, d'un point de vue électrique, avec un rendement satisfaisant. La figure I.2 présente un schéma d'une pile à combustible constituée de 3 cellules, alimentée en H₂ et en O₂ [10].

Pour séparer les deux demi-réactions et récupérer les électrons produits, il est nécessaire d'utiliser un électrolyte. Dans ce cas, il s'agit d'une membrane conductrice pour les ions, mais imperméable aux gaz et électriquement isolante

La figure I.3, représente une cellule électrochimique PEM à base d'une membrane en polymère conductrice de protons, qui est théoriquement imperméable aux gaz (H₂ et O₂).

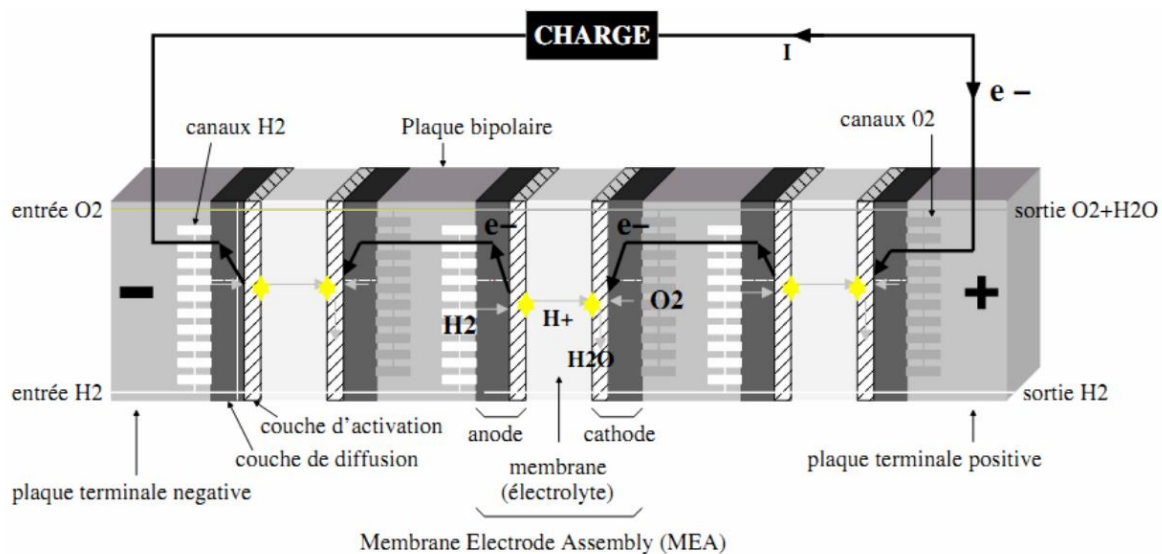


Figure.I.2 : Pile à combustible de type PEM alimentée en hydrogène et en oxygène

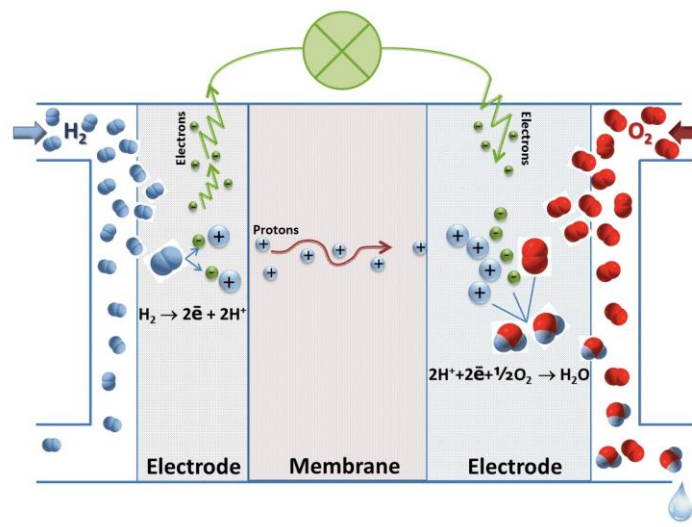


Figure I.3 Cellule PEMFC

- **Plaques bipolaires :**

Les plaques bipolaires comportent des canaux de distribution qui fournissent le combustible sur l'une des surfaces et le comburant sur l'autre surface. Elles ont plusieurs fonctions [11, 12]

- La collecte des électrons libérés au niveau des électrodes afin d'assurer la conduction du courant électrique.
- La séparation des gaz à l'anode et à la cathode.
- L'évacuation de l'eau produite, de la chaleur et des excès de gaz.
- La tenue mécanique de la cellule. Les plaques doivent avoir un bon niveau de conductivité, une bonne inertie chimique notamment par rapport à l'eau et aux acides ainsi qu'une perméabilité très faible à l'hydrogène. Elles doivent également être très résistantes à la corrosion et être légères afin que les empilements nécessaires pour réaliser une PAC ne soient pas trop lourds.

- **Electrodes :**

Les électrodes sont le siège des 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. Les électrodes ont une triple fonction :[13]

- Supporter le catalyseur finement divisé et permettre son contact avec les gaz
- Permettre aux protons de se déplacer depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène, vers les sites de réduction de l'oxygène.
- Évacuer les électrons des sites catalytiques anodiques et les redistribuer sur les sites catalytiques cathodiques.

- **Couche active**

La couche active est en contact direct avec la membrane et la couche de diffusion de gaz .Elle est le lieu des demi-réactions électrochimiques. Cette couche est appliquée soit sur la membrane, soit sur la couche de diffusion. Les premières générations de pile à combustible de type PEM utilisaient du noir de platine lié avec du PTFE (acronymedepolytétrafluoroéthylène) et présentaient de très bonnes performances, mais à un coût prohibitif. Les charges de catalyseur étaient d'environ 4 mg.cm^2 . Depuis, de nouvelles méthodes de déposition permettent d'utiliser des charges au moins dix fois inférieures, à performances au minimum égales. En plus de la charge en platine, d'autres paramètres de la couche active doivent être optimisés: la diffusion des réactifs ,les conductivités ionique et électrique, et le niveau d'hydrophobicité.[14, 15]

- **Couche de diffusion**

La couche de diffusion de gaz assure la diffusion[15] des réactifs dans la couche active, comme son nom l'indique, les électrons voyagent entre la couche active et la plaque de distribution : elle est généralement réalisée en papier carbone ou en tissu en déplaçant la matière, la porosité de cette couche peut être augmentée au détriment d'une autre fonction qui est l'évacuation de l'eau liquide, car si l'eau s'accumule dans la couche active, une partie importante du catalyseur n'est plus disponible pour le gaz de réaction. Le PTFE est généralement dispersé dans la couche de diffusion pour permettre l'évaporation. Cependant, ce traitement doit être appliqué avec prudence, car le PTFE n'est pas un conducteur électronique, et réduit la porosité[15]

- **Membrane :**

Elle possède une épaisseur typique d'une centaine de micromètres ($100\mu\text{m}$). Elle doit posséder les propriétés suivantes :

- Être une bonne conductrice ionique « bon isolant électronique » plus précisément protonique
- Être imperméable pour l'hydrogène et l'oxygène.
- Avoir une bonne tenue mécanique face aux contraintes thermiques, de pression et d'hydratation.

La conductivité de la membrane dépend essentiellement de sa température et de son taux d'hydratation. Les matériaux des membranes actuels sont le Nafion, Gore de Dupont, le DOW de Dow Chemical, l'Aciplex d'Asahi Chemical Industry Company. Le matériau standard utilisé pour fabriquer les membranes des piles PEM est le Nafion basé sur du Téflon fluoré. Ces membranes ont été développées au milieu des années 60 pour les applications spatiales du 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.[15]

La membrane se comporte comme une solution acide dans laquelle se trouvent des sites sulfoniques (SO_3^-) fixes chargés négativement. Ces sites dissocient les molécules d'eau pour créer des protons H^+ . La membrane assure le transport d'ions et d'eau par des effets de diffusion et d'entraînement osmotique. La structure d'une membrane de type Nafion est présentée dans la figure I.4. Le schéma à droite de cette figure montre la structure hydrophobe micro-phase d'une membrane de type Nafion. Les régions hydrophiles autour des groupes sulfoniques peuvent conduire à l'absorption d'une grande quantité d'eau. Dans ces régions hydratées, les ions H^+ sont faiblement attirés par les groupes SO_3^- , et peuvent donc se déplacer aisément. Le matériau obtenu présente des régions d'acide dilué dans une structure hydrophobe forte et robuste. Les longues chaînes de molécules de la membrane contiennent les régions hydratées autour des sites sulfoniques.



Figure I.4 : Formule chimique et structure d'une membrane du type Nafion

I.8.3 Phénomènes Physico-Chimiques d'une pile PEM :

Un schéma d'une cellule électrochimique qui permet de localiser les différents phénomènes physico-chimiques au sein d'une pile à combustible est présenté à la figure I.5

- ① Phénomènes fluidiques : flux gazeux
- ② Diffusion des gaz
- ③ Phénomènes électrochimiques + diffusion
- ④ Phénomènes ohmiques : transport des protons
- ⑤ Transport d'eau
- ⑥ Phénomènes thermiques : flux thermiques

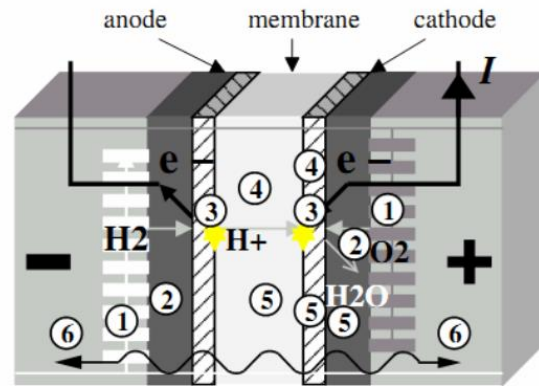


Figure. I.5 Description générale des phénomènes électrochimiques au sein d'une pile PEM [16].

Nous décrivons dans les paragraphes suivants les phénomènes dans le sens de progression des gaz

I.8.4 Diffusion des gaz :

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

- La première est d'homogénéiser la distribution des gaz sur l'ensemble de la surface des électrodes. Les matériaux utilisés sont donc poreux et la taille de leurs pores est intermédiaire entre celle des pores des électrodes et la taille des canaux de distribution des gaz.[17]

- Par ailleurs, les GDL doivent permettre le transport des électrons. En effet, les électrons produits par l'oxydation de l'hydrogène traversent les couches de diffusion, puis les plaques bipolaires, avant de circuler dans le circuit extérieur sur lequel est branchée la charge à alimenter, afin de participer à la réduction de l'oxygène à la cathode. Les matériaux utilisés doivent donc être conducteurs électroniques.[17]

- Les couches de diffusion doivent 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. Pour faciliter le transport d'eau, les matériaux utilisés sont traités de manière à être partiellement hydrophobes.[17]

- Enfin, les GDL participent 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. Les matériaux constituant les couches de diffusion doivent donc permettre le transport de la chaleur des zones réactives jusqu'aux plaques bipolaires dans lesquelles est inséré le circuit de régulation thermique. Dans les PEMFC, les GDL utilisées sont généralement constituées de fibres de carbone partiellement recouvertes de Téflon® pour les rendre hydrophobes. Le carbone assure la conductivité électronique et thermique du matériau, les fibres de carbone utilisées ont un diamètre compris entre 5 et 10µm.[17].

Les GDL couramment utilisées présentent des épaisseurs « hors pile » variant entre 200 et 400µm. Une fois montées dans une pile à combustible, elles se trouvent comprimées entre les plaques bipolaires et

l'assemblage membrane-électrode et leur épaisseur effective diminue de 10 à 40% [17]. La figure I.6 représente le fonctionnement de la couche de diffusion ou GDL.

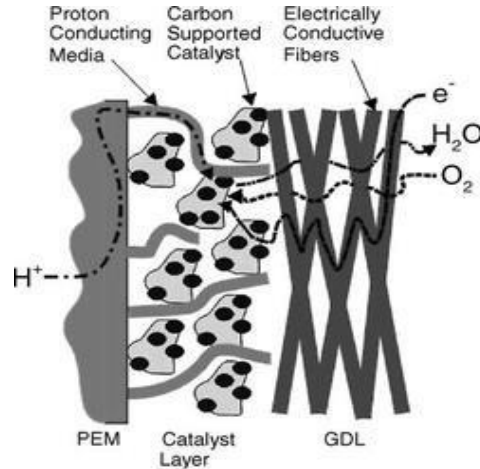


Figure.I.6 Diffusion de l'oxygène à la cathode

I.8.7 Phénomènes électrochimiques :

Les gaz diffusés à travers la couche de diffusion atteignent une zone appelée « zone active » ou « zone de catalyse » lorsque le mécanisme réactionnel des deux demi-réactions d'oxydo-réduction se produit. C'est là que l'énergie chimique est transformée en énergie électrique et thermique. Malheureusement, les pertes se manifestent en raison de la cinétique chimique des réactions. Le mécanisme réactionnel nécessite la présence simultanée du gaz réactif, du proton, des électrons et du catalyseur (dans le cas de la cathode). Ce lieu est connu sous le nom de « triple contact ». Si le catalyseur est recouvert d'électrolyte et si le gaz peut se diffuser à travers ce dernier pour atteindre le catalyseur, cette condition est satisfaite. Une description simplifiée est présentée à la figure I.7.

Notons que cette partie de l'électrode, « la couche active », est peu hydrophobe et est généralement considérée comme noyée [10], ce qui offre une résistance à la évolution des gaz similaires à celle de la couche de diffusion.

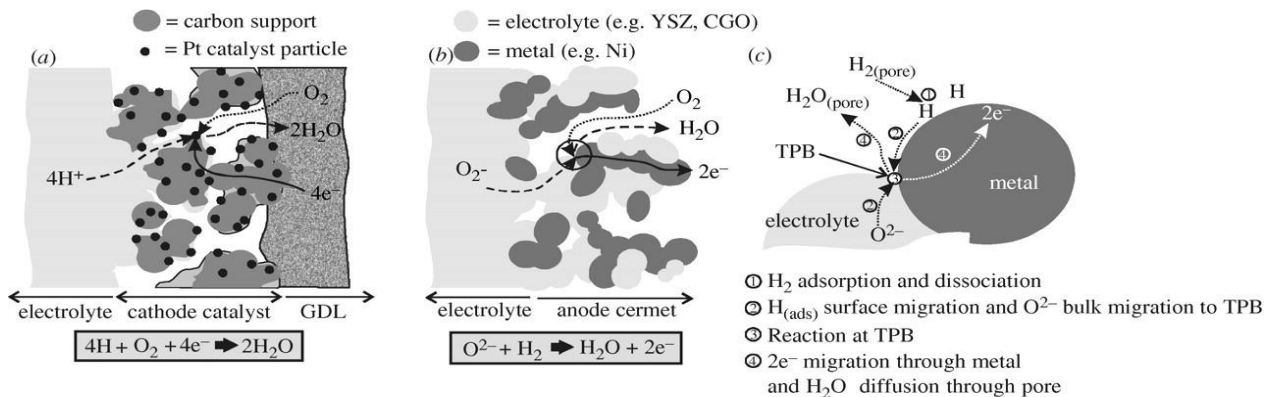


Figure I.7 Mécanisme réactionnel autour du triple contact

I.8.8 Transport d'eau :

L'oxygène (côté cathode) est réduit et l'eau se déplace de part et d'autre de la zone de catalyse : à travers la zone de diffusion cathodique et à travers la membrane (figure I.8).

Deux phénomènes opposés coexistent au niveau de la membrane de Nafion, affectant l'hydratation.

L'électro-osmose, phénomène qui se définit par un entraînement des molécules d'eau qui se trouvent autour des sites sulfonates, dans le sillage des protons migrant sous l'effet du champ électrique. Ce phénomène entraîne les molécules d'eau de l'anode à la cathode, et en particulier, tendance à dessécher la membrane du côté anode.

Le transport du au gradient de concentration de molécules d'eau qui est plus important côté cathode lieu de la production d'eau. Ce phénomène entraîne les molécules de la cathode vers l'anode.[7, 8]

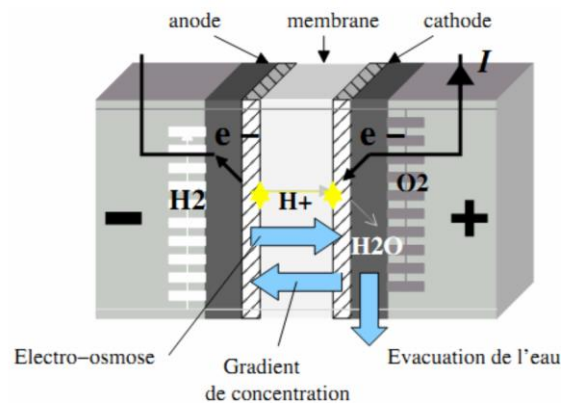


Figure I.8 Phénomènes de transport d'eau au sein d'une cellule électrochimique type PEM [10, 18]

I.8.9 Phénomène thermique :

Outre la chaleur de la réaction (réaction exothermique entre H₂ et O₂), divers phénomènes sont impliqués dans l'échauffement interne de la pile à combustible. La figure I.9 illustre les différentes pertes qui produisent la chaleur au sein d'une cellule électrochimique. Actuellement, deux méthodes traditionnelles de refroidissement sont envisagées :

La chaleur est évacuée des surfaces externes via radiation et convection, ainsi que par la circulation des gaz en excès à la cathode. Pour les piles à combustible de faible puissance, un refroidissement par air (ventilateurs) peut améliorer la convection.

Un circuit de refroidissement interne et dédié par air, eau ou fluide caloporteur.

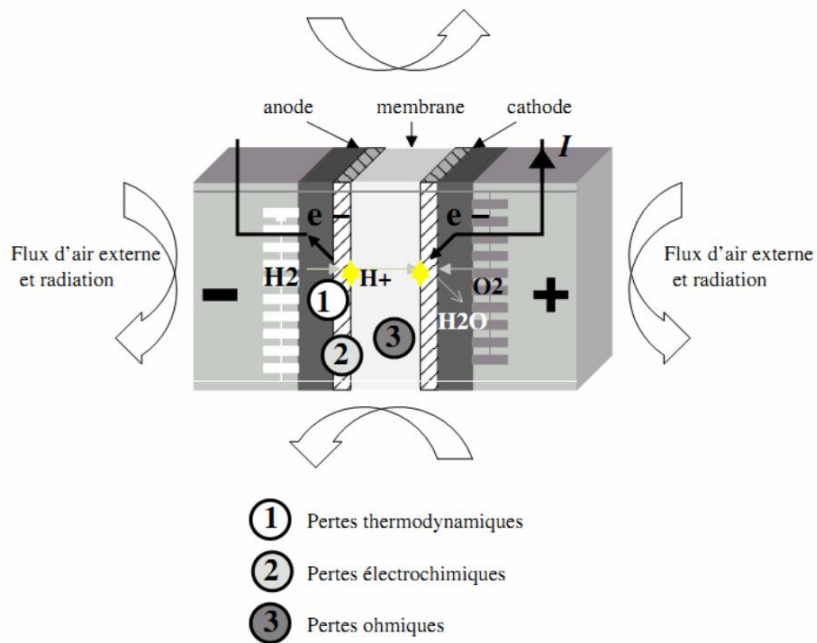
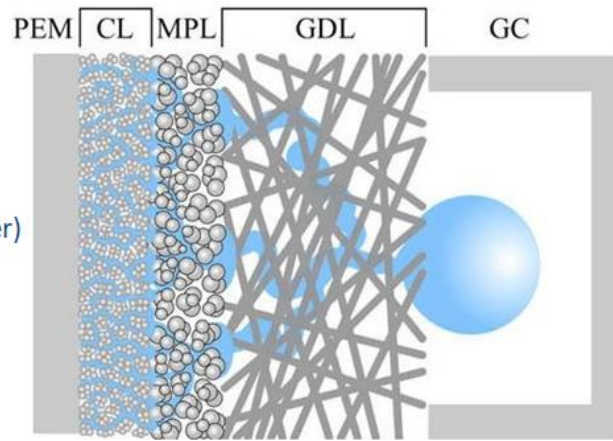
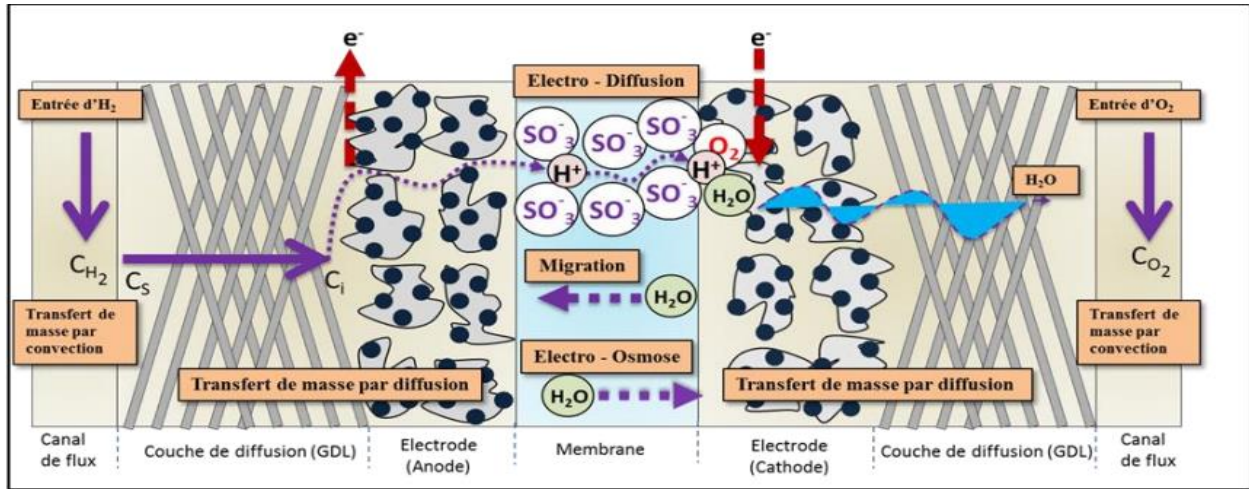


Figure I.9 Phénomènes thermiques au sein d'une cellule électrochimique type PEM (refroidissement à air) [9]

I.9 Formulation Mathématique :

Trois parties distinctes composent le cœur de la pile : l'anode, la cathode et la membrane. Les lois phénoménologiques de transport et de cinétique électrochimique sont utilisées pour décrire les phénomènes physiques de l'AME. Par conséquent, les mélanges gazeux sont diffusés dans les couches de diffusion en utilisant la loi de Stefan-Maxwell (diffusion binaire). La loi de Darcy (gradient de pression) décrit le mouvement convectif des mélanges gazeux dans les couches de diffusion. Les lois de cinétique électrochimique telles que celle de Butler-Volmer représentent électriquement les réactions électrochimiques qui se produisent dans les couches de réaction considérées comme des conditions de passage (aux interfaces membrane/électrodes). Les électrons sont transportés dans les électrodes et les ions sont transportés dans la membrane, est décrit par la loi conventionnelle d'Ohm (transport par conduction). Enfin, la diffusion (due au gradient de la concentration d'eau) et l'électro-osmose (due au courant des protons H^+ produits dans la couche de réaction à l'anode) sont les deux méthodes par lesquelles l'eau est transportée dans la membrane. Les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement et de charges électriques sont liées à ces lois phénoménologiques. Un plan de coupe de la géométrie étudiée d'une cellule PEMFC est présenté à la figure I.10.



Composé de 3 couches :

- Couche de diffusion (GDL, Gas Diffusion Layer)
épaisseur : 100-300 μm
- Couche microporeuse (MPL, Micro Porous Layer)
épaisseur \approx 20 μm
- Zone active/catalytique (CL, Catalyst Layer / AL, Active Layer)
épaisseur : 5-25 μm

Figure I.10: Schéma détaillé d'une PEMFC et ses composants.

I.9.1 Hypothèses simplificatrices :

Pour ce domaine d'étude, nous adoptons les conditions et les hypothèses suivantes :

- le régime est stationnaire,
- la température est considéré constante dans la cellule.
- les réactants sont sous forme de gaz dans les couches de diffusion (pas d'eau),
- les domaines (couches de diffusion et membrane) sont considérés isotropes et homogènes,
- la membrane est supposée isolante et imperméable aux gaz.

I.9.2 Equations du Modèle :

La MEA est divisée en trois zones : la cathode, l'anode et la membrane, qui sépare les réactifs et permet le transfert des protons de l'anode à la cathode. Les phénomènes qui se produisent dans les composants de la MEA sont indiqués ci-dessous (figure I.11).

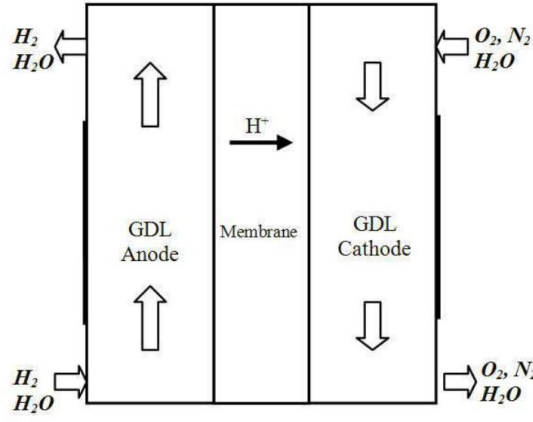


Figure I.11: Schématisation de l'AME étudié

I.9.3 Modélisation de la couche de diffusion de gaz (GDL) :

Le transport de gaz dans les couches de diffusion (GDL) est modélisé comme le transport en milieu poreux. La porosité (ε) est définie comme le rapport du volume (V') disponible pour l'écoulement et du volume physique de la cellule (V). Par conséquent [19] :

$$V' = \varepsilon.V \quad (\text{I.1})$$

L'équation de continuité dans les couches de diffusion de gaz devient [19] :

$$\nabla \cdot (\rho \varepsilon u) = 0 \quad (\text{I.2})$$

L'équation dynamique se réduit à la loi de Darcy [12][20, 21] :

$$u = -\frac{k_p}{\mu} \nabla P \quad (\text{I.3})$$

Le transport des espèces dans la couche de diffusion, transport qui comprend la diffusion binaire de Stefan-Maxwell et la convection, s'exprime par une équation de conservation de la masse de chacune des composants du mélange gazeux [3, 20-22] :

$$\nabla \left(-\rho \cdot w_i \cdot \sum_{j=1, j \neq i}^N D_{ij} \left[\nabla x_j + (x_j - w_j) \cdot \frac{\nabla P}{P} \right] \rho \cdot w_i \cdot u \right) = 0 \quad (\text{I.4})$$

Avec $i = H_2$ ou H_2O pour l'anode, et $i = N_2, O_2$ ou H_2O pour la cathode. La fraction massique (w_i) du gaz (i) est calculée à partir de la fraction molaire (x_i) et la masse molaire des gaz comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^N x_j M_j} \\ \sum_{i=1}^N w_i = 1 \end{array} \right. \quad (\text{I.5})$$

Dans l'équation de transport (I.4), la densité du mélange de gaz est déterminée par [13] :

$$\rho = \frac{P / (RT)}{\sum_{i=1}^N \frac{w_i}{M_i}} \quad (\text{I.6})$$

Afin d'expliquer les contraintes géométriques du milieu poreux, les diffusivités sont corrigées en utilisant la formule de Bruggemann [13,14] :

$$D_{ij}^{eff} = D_{ij} * \varepsilon^{1.5} \quad (\text{I.7})$$

Les diffusivités de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'eau sont calculées en utilisant l'équation [13] :

$$D_{ij} = D_{ij}^0(T_0, P_0) \frac{P_0}{P} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5} \quad (\text{I.8})$$

La pression de référence P_0 vaut 1 atm, et la température de référence T_0 . Les différentes valeurs de D_{ij}^0 coefficients de diffusion binaire pour les conditions de pression et de température de référence, sont données dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Diffusivité binaire à 1 atm.

Gaz binaire	Température de référence T_0[K]	Valeur	unité
D_{H_2, H_2O}^0	307,1	$9,15 \cdot 10^{-5}$	$m^2 s^{-1}$
D_{O_2, H_2O}^0	308,1	$2,82 \cdot 10^{-5}$	$m^2 s^{-1}$
D_{O_2, N_2}^0	293,2	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$m^2 s^{-1}$
D_{H_2O, N_2}^0	307,5	$2,56 \cdot 10^{-5}$	$m^2 s^{-1}$

Le transport des charges électriques dans les couches de diffusion est régi par la loi d'Ohm [12]

$$i = -\sigma_s \nabla \varphi_s \quad (\text{I.9})$$

Avec σ_s est la conductivité effective électronique, φ_s le potentiel des électrodes [V] et i est la densité de courant. La conservation de charge dans les électrodes est décrite par la relation de continuité suivante :

$$\nabla \cdot i = 0 \quad (\text{I.10})$$

I.9.4 Modélisation de la membrane :

Pour résoudre le problème, on utilisera les équations de conservation de charge dans la membrane.

Transport de Charges : le bilan de charges dans la membrane s'écrit de la manière suivante

$$\nabla \cdot (-\sigma_m \cdot \nabla \varphi_m) = 0 \quad (\text{I.11})$$

I.9.5 Equilibres de charges:

L'interface de distribution de courant secondaire est utilisée pour modéliser les distributions potentielles dans les trois domaines et cet exemple modèle les couches actives des deux électrodes comme frontières. Cela signifie que vous traitez l'expression de densité de courant de charge-transfert comme une condition limite interne de l'interface de domaine électrolyte-électrode.[23]

Les expressions de densité de courant pour l'anode et la cathode, i_a et i_c , sont spécifiées selon l'équation :

$$i_e = L_{act} (1 - \varepsilon_{mac}) j_{agg,e} \quad (\text{I.12})$$

Où l'indice e signifie « a » (anode) ou « c » (cathode). En outre, L_{act} est l'épaisseur active de la couche, ε_{mac} sa porosité (macroscopique), $j_{agg,a}$ et $j_{agg,c}$ sont les densités de courant (anode et cathode).

I.9.6 Modèle d'agglomérats pour anode et cathode :

Le modèle décrit la densité de courant dans une couche active composée de matériaux conducteurs ioniques et de particules conductrices électriquement couvertes partiellement par un catalyseur. Les équations de la densité de courant dans l'anode et le cathode sont [24] :

$$j_{agg,e} = 6n_e F \left(\frac{D_{agg}}{R_{agg}^2} \right) (1 - \lambda_e \coth \lambda_e) \beta_e \quad (\text{I.13})$$

Où, l'indice e représente « a » (anode) ou « c » (cathode) :

- côté anode :

$$\lambda_a = \sqrt{\frac{i_{0a} S R_{agg}^2}{2F c_{H_2,ref} D_{agg}}} \quad (\text{I.14})$$

- côté cathode :

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{i_{0c} S R_{agg}^2}{4 F c_{O_2,ref} D_{agg}} \exp\left(-\frac{F}{2RT} \eta_c\right)} \quad (\text{I.15})$$

- côté anode :

$$\beta_a = \left[c_{H_2,ref} - c_{H_2,ref} \exp\left(\frac{-2F}{RT} \eta_a\right) \right] \quad (\text{I.16})$$

- côté cathode :

$$\beta_c = c_{O_2,agg} \quad (\text{I.17})$$

Dans ces équations, D_{agg} est la diffusivité du gaz, R_{agg} est le rayon de l'aggloméré, n_e est un nombre de "transfert de charge" (1 pour l'anode et -2 pour la cathode), S est la zone spécifique du catalyseur à l'intérieur du aggloméré, F est la constante de Farada, $c_{i,ref}$ sont les concentrations de référence de l'espèce, $c_{i,agg}$ sont les taux de concentration correspondants dans la surface des agglomérats, i_{0a} et i_{0c} sont les densités de courant d'échange, R est la constante des gaz, T la température. Les surtensions à l'anode et la cathode sont données par :[24]

- Côté anode :

$$\eta_a = \varphi_s - \varphi_m - E_{eq,a} \quad (\text{I.18})$$

- Côté cathode

$$\eta_c = \varphi_s - \varphi_m - E_{eq,c} \quad (\text{I.19})$$

Où E_{eq} (V) désigne la tension d'équilibre

Les concentrations d'hydrogène et d'oxygène dissous à la surface des agglomérats sont liées aux fractions molaires des espèces respectives dans la phase gazeuse par la loi d'Henry :

$$c_{agg,H_2} = \frac{P_H x_H}{K_H} \quad (\text{I.20})$$

$$c_{agg,O_2} = \frac{P_{HO} x_O}{K_O} \quad (\text{I.21})$$

Conclusion :

Ce chapitre est dédié pour le développement des différentes équations mathématiques pour les différentes parties de la cellule ainsi que les phénomènes qui régissent le fonctionnement de la pile : potentiels aux électrodes et de la membrane et les lois de la diffusion

Chapitre II : Simulation, Résultats et Discussions

II.1 Introduction :

Le modèle 2D défini a été mis en œuvre au moyen du logiciel commercial COMSOL Multiphysics version 3.5a, anciennement appelé FEMLab. C'est un outil de résolution d'équations aux dérivées partielles (EDP) utilisant la méthode des éléments finis. Les phénomènes physiques comme l'électrostatique, la mécanique des fluides, le transfert thermique, la déformation des matériaux peuvent être modélisés tous dans un même problème.

Étapes de la simulation sous Comsol Multiphysics :

Le processus de modélisation et de simulation numérique sous Comsol Multiphysics implique plusieurs étapes comme montré dans la Figure II.1.

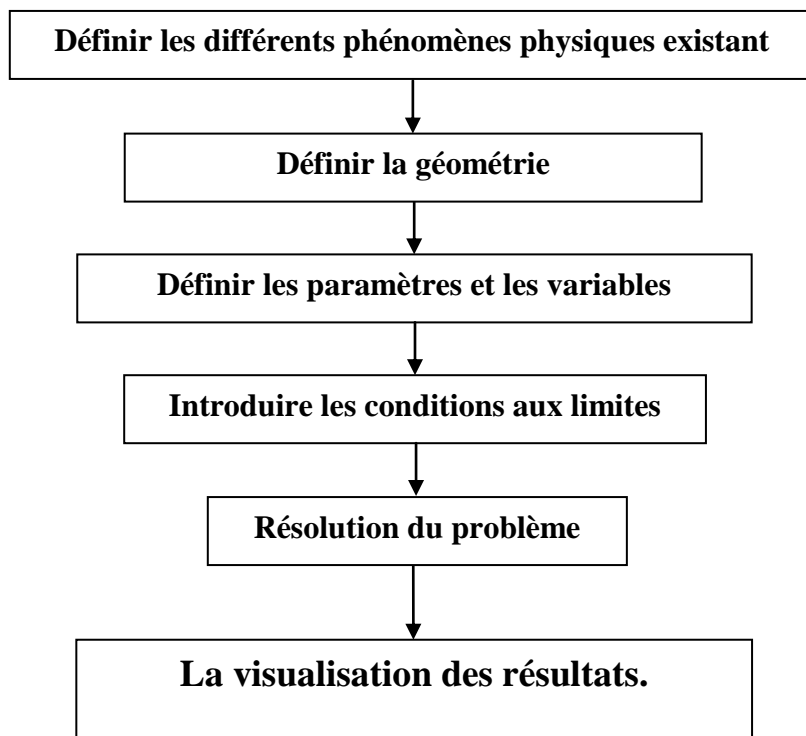


Figure II.1. : Étapes de la résolution de problème

II.2 La géométrie :

La cellule étudiée est représentée sur l'interface graphique du logiciel COMSOL Multiphysics 3.5 en respectant les constituants et les dimensions comme montre la figure II.2. Le tableau II.1 résume les statistiques du maillage.

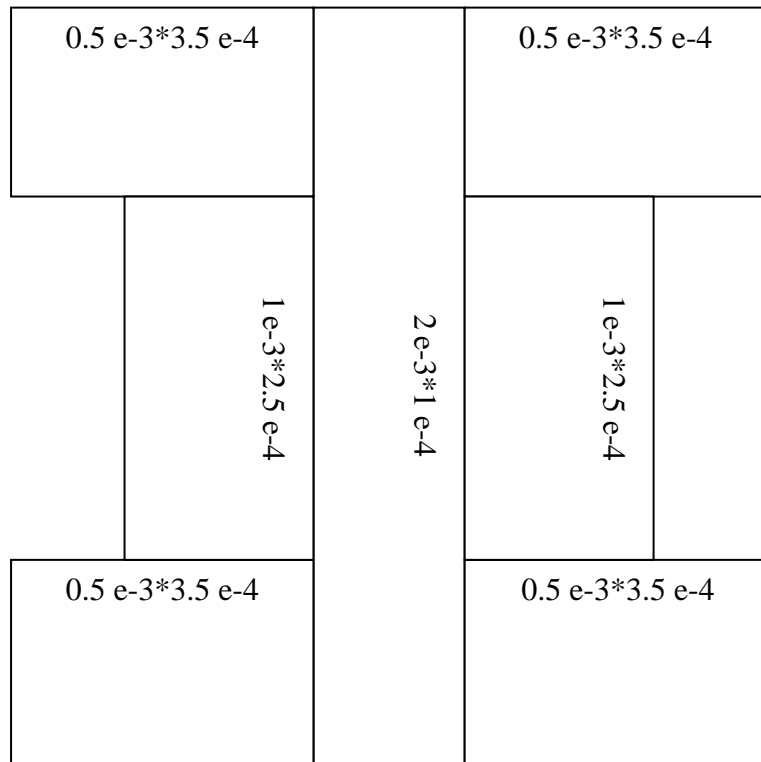


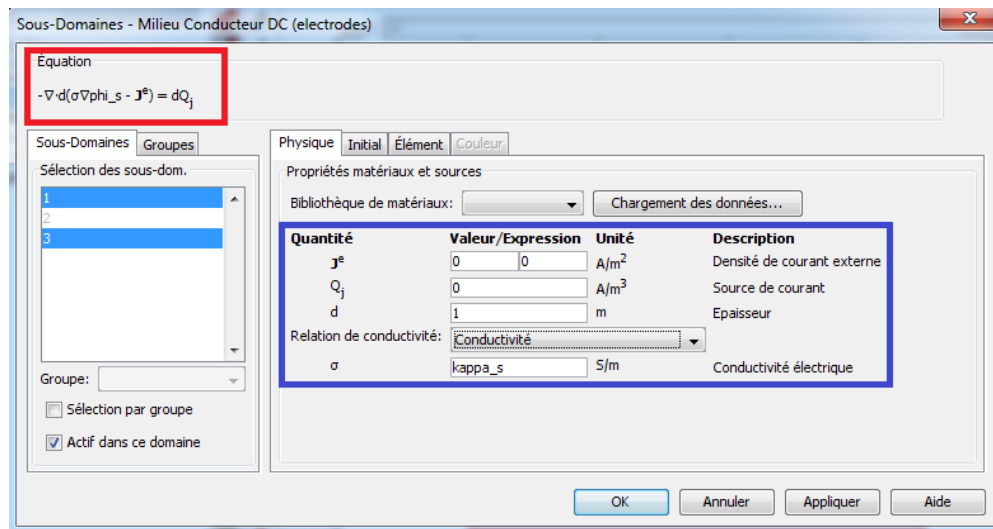
Figure II.2 : Géométrie 2D.

Tableau II.1 : statistique de maillage

Nombre des nœuds	3139
Nombre d'éléments	6040

II.3 Paramètres physiques :

La figure II.3 suivante détermine les paramètres appropriés du problème. Le cadre rouge exprime l'équation de modèle. Le cadre Blue qui exprime les paramètres physiques du phénomène.



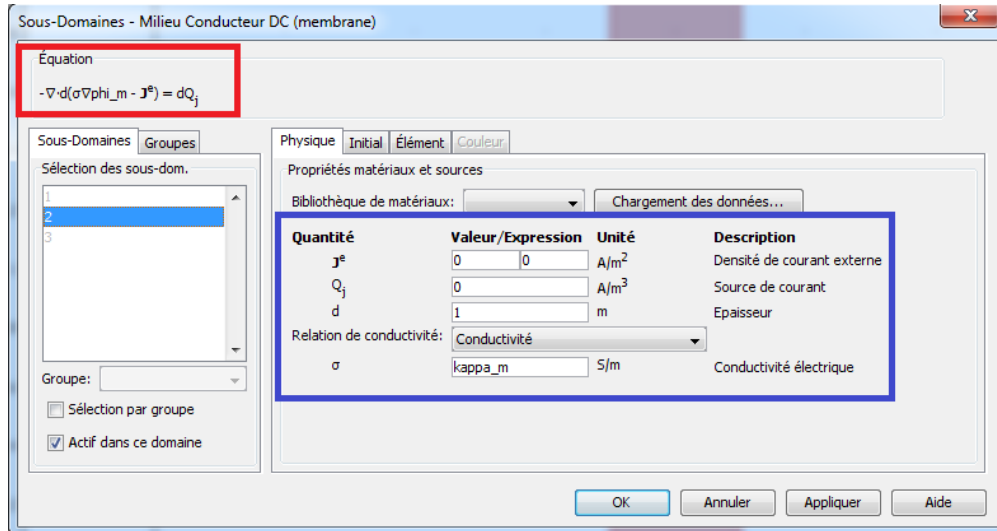


Figure II.3 : Paramètres physiques du problème

II.4 Conditions aux limites du problème :

Le tableau suivant représente les conditions aux limites aux électrodes

Tableau II.2 Les condition aux limites dans le milieu cathode anode

Frontières	Conditions aux limites
1,2,3,4,5,6,7,9,14,15, 16,18,19,20,21,22	Isolation électrique
8	potentiel électrique dans l'anode (collecteur)
17	potentiel électrique dans la cathode (collecteur)
10	densité de courant anodique
13	densité de courant cathodique
11,12	terre

Tableau II .3 : Conditions aux limites de la membrane

Frontières	Condition aux limites
11,12	Isolation électrique
10	densité de courant anodique
13	densité de courant cathodique
1,2, 3, 4, 5, 6, 7,8, 9, 14,15,16,17, 18, 19, 20,	terre

La figure II.4 suivante exprime les frontières et les conditions aux limites :

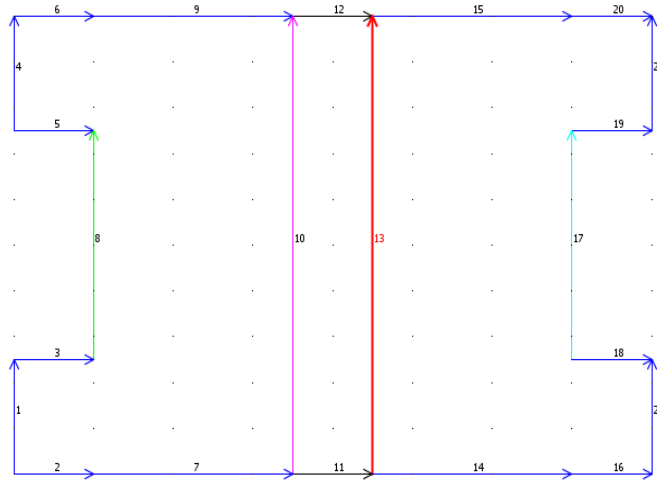


Figure II.4 Conditions aux limites du problème

II.5 Résultats et discussions :

II.5.1 Variation de la densité de courant :

La figure II.5 représente la cartographie de de la densité de courant, à $V_{\text{cell}}=0.7\text{V}$, au niveau de la cathode et l'anode. La valeur maximale est de $0.0497 \cdot 10^4 \text{ A/m}^2$. On remarque que la densité de courant atteint et dépasse une valeur de $4 \cdot 10^4 \text{ A/m}^2$ qui se produit dans les régions situées aux coins des collecteurs, qui sont les éléments responsables de la pile pour la production électrique.

La figure II.6 indique la répartition de la densité de courant dans la membrane, on constate que lorsque la tension V_{cell} augmente, la densité de courant diminue. Cette grandeur est importante dans la partie supérieure de la membrane. Une ce qui traduit que la mobilité la quantité des ions diminue dans la membrane. Cela s'explique par l'augmentation de la résistance de la membrane due aux phénomènes affectant la membrane

On remarque, d'après la figure II.7, que la densité de courant aux électrodes prend des valeurs locales maximales, elle atteint des valeurs :

- qui varient entre 3400 A/m^2 et 5300 A/m^2 , pour $V_{\text{cell}}=0.7 \text{ V}$,
- qui varient entre 1600 A/m^2 et 2100 A/m^2 , pour $V_{\text{cell}}=0.8 \text{ V}$,
- une légère variation autour de 500 A/m^2 , pour $V_{\text{cell}}=0.9 \text{ V}$.

Par contre, dans la membrane a la même, on observe les mêmes allures que pour les électrodes.

On conclue que la densité de courant augmente si la tension V_{cell} diminue, soit aux électrodes ou dans la membrane.

les résultats de la densité de courant aux électrodes sont similaires aux résultats de Mohammed JOURDANI [25].

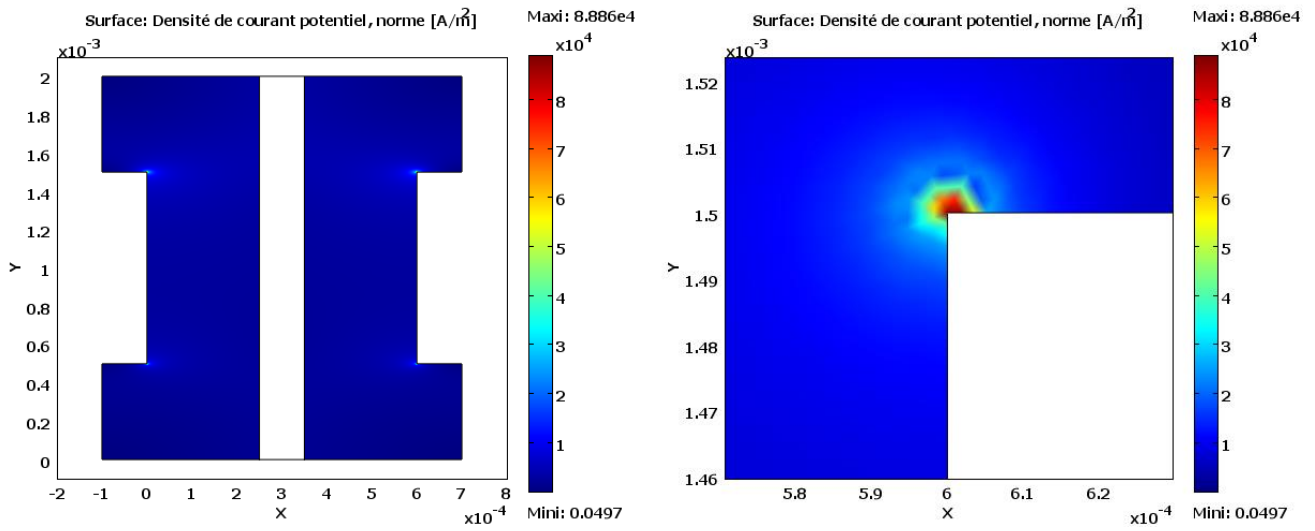


Figure II.5 : Cartographie de la densité de courant des électrodes

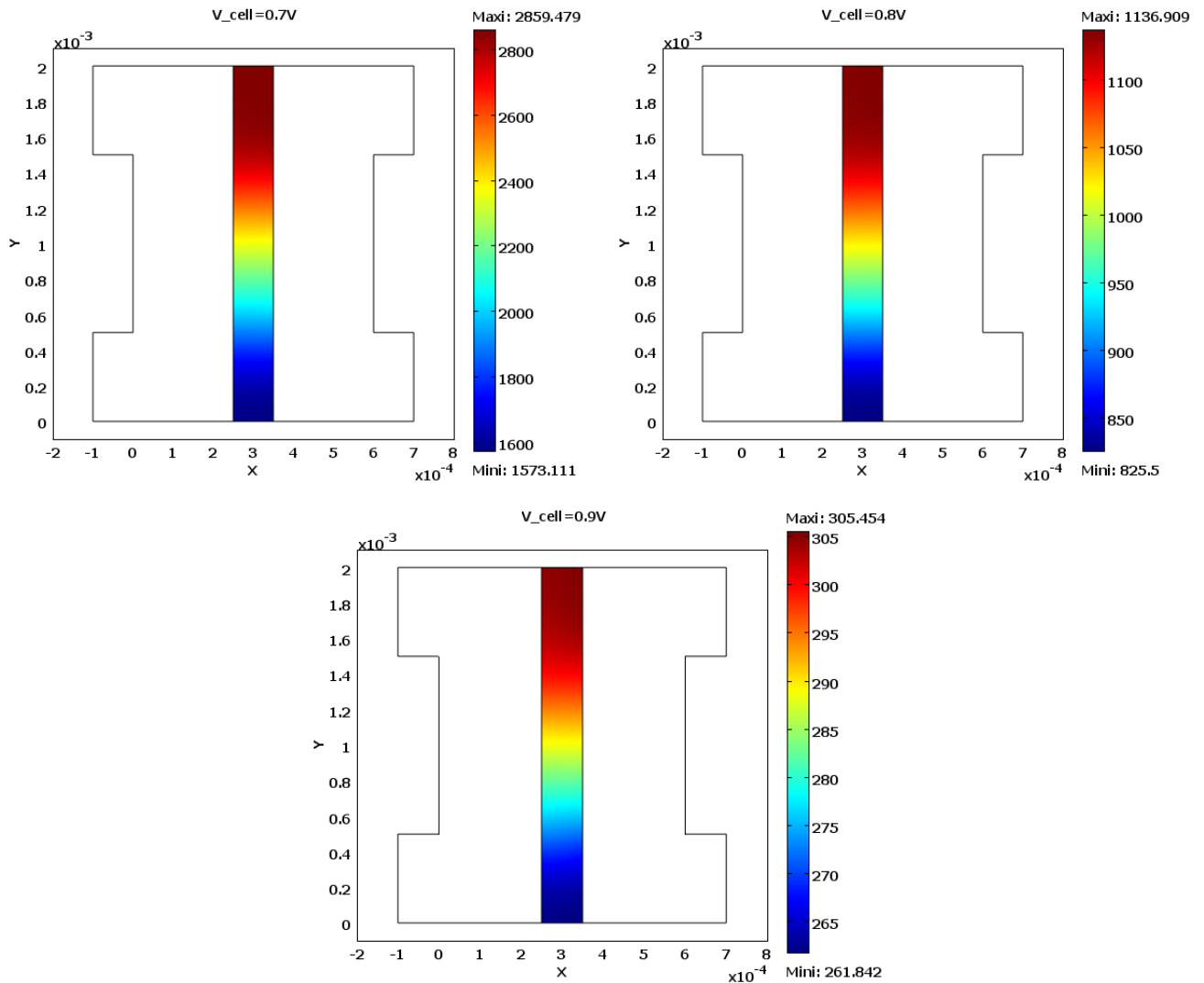
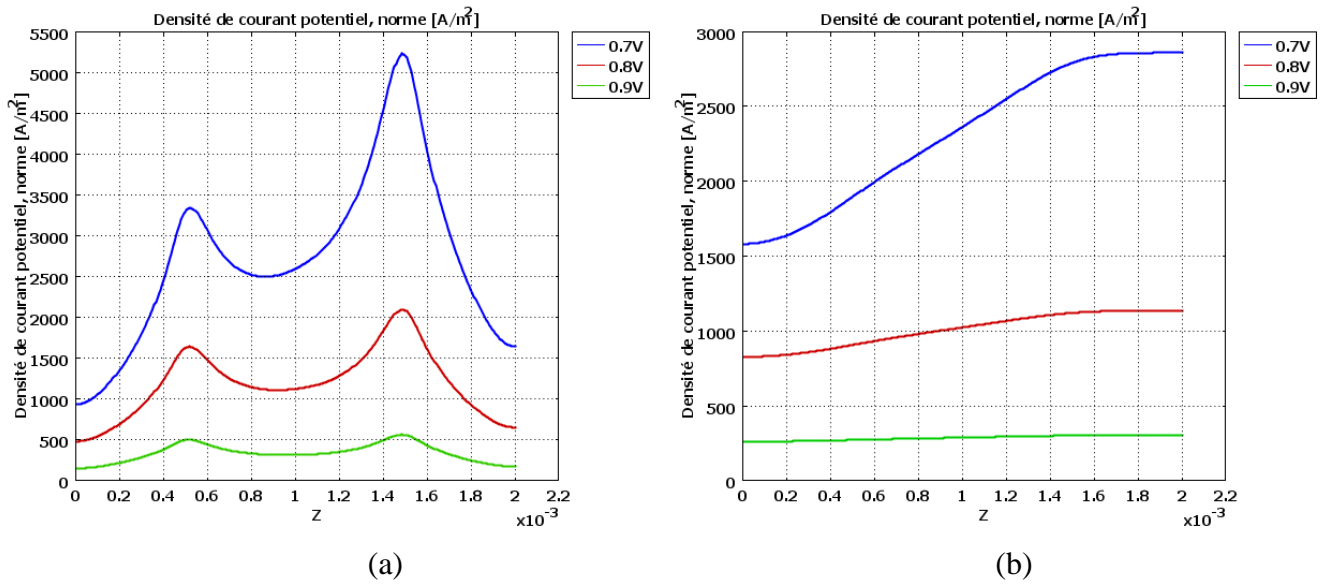


Figure II.6 : Cartographie de la densité de courant dans la membrane

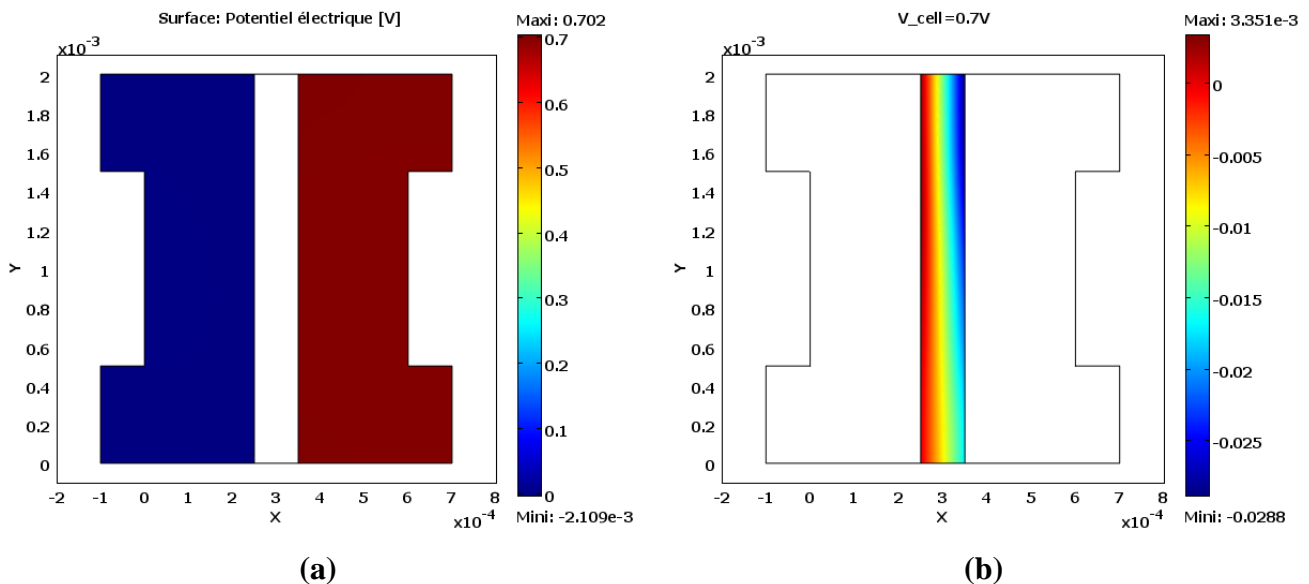


**Figure II.7 Densité de courant selon la verticale et au milieu de
(a) l'anode, (b) la membrane**

II.5.2 Variation du potentiel électrique :

La figure II.8 : représente le changement de la potentiel électrique, indique la répartition de la potentiel dans la membrane, on constate que lorsque la tension V_{cell} augmente, potentiel diminue. Cette grandeur est importante dans la partie supérieure de la membrane

Nous notons que la relation est positive dans la différence potentielle entre la cathode et l'anode et la dégradation de potentiel dans la membrane, Et d'autre part que la variation de potentiel électrique dans la membrane pour trois valeurs de tension (0.7V, 0.8V et 0.9V), le potentiel diminue graduellement à travers la membrane et plus grand potentiel se trouve dans le côté cathode.



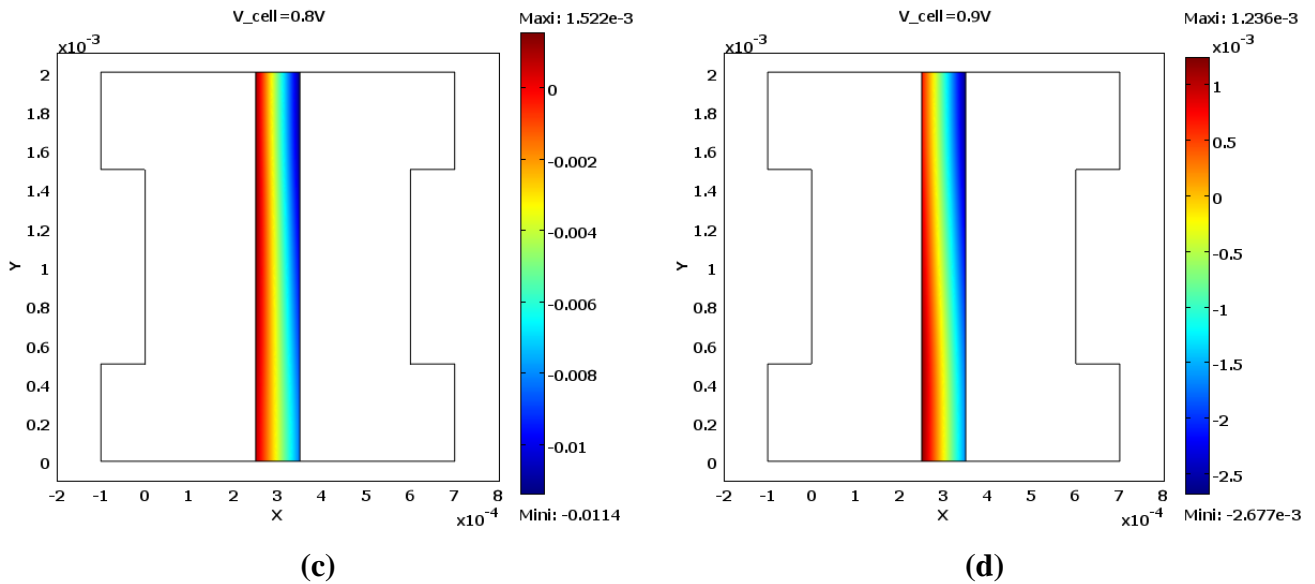


Figure II.8 : Variation du potentiel électrique
(a) anode et cathode (b, c et d) V_{cell} à 0.7, 0.8 et 0.9 V

II.5.3 Variation du champ électrique :

La figure II.9 représente la cartographie du champ électrique, à $V_{cell}=0.7V$ aux électrodes. La valeur maximale est de $4.973 \cdot 10^{-5}$ V/m. On remarque que le champ électrique atteint et dépasse une valeur de $5 \cdot 10^{-4}$ V/m qui se produit dans les régions situées aux coins des collecteurs.

Dans la membrane, on constate que lorsque la tension V_{cell} augmente, le champ électrique diminue. Cette grandeur est importante dans la partie supérieure de la membrane

On remarque, d'après la figure II.10, que le champ électrique aux électrodes prend des valeurs locales maximales, il atteint des valeurs :

- qui varient entre 3,4 V/m et 5,3 V/m, pour $V_{cell}=0.7$ V,
- qui varient entre 1,6 V/m et 2,1 V/m, pour $V_{cell}=0.8$ V,
- une légère variation autour de 0,5 V/m, pour $V_{cell}=0.9$ V.

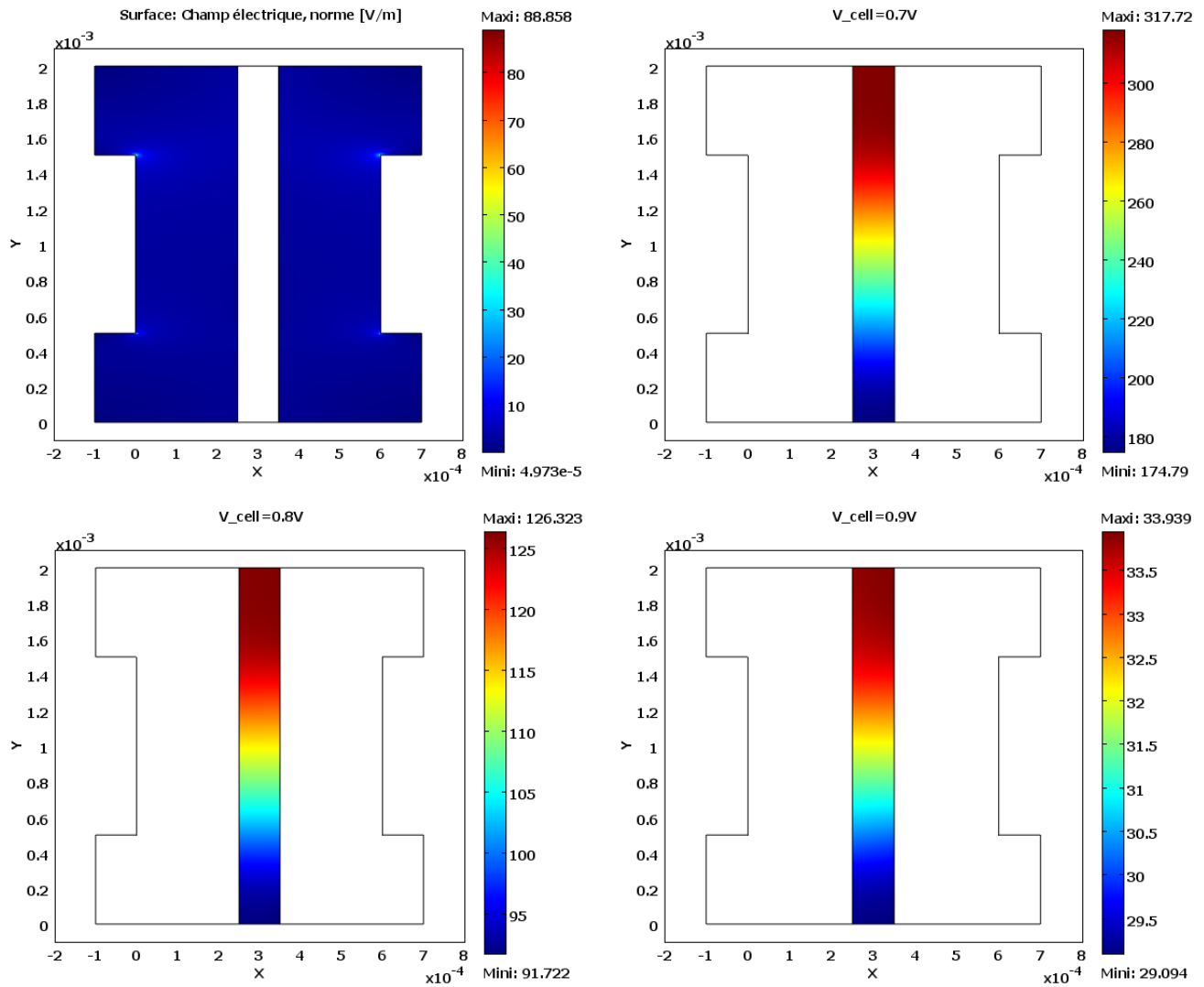


Figure II.9 Cartographie du champ électrique à différentes V_{cell}

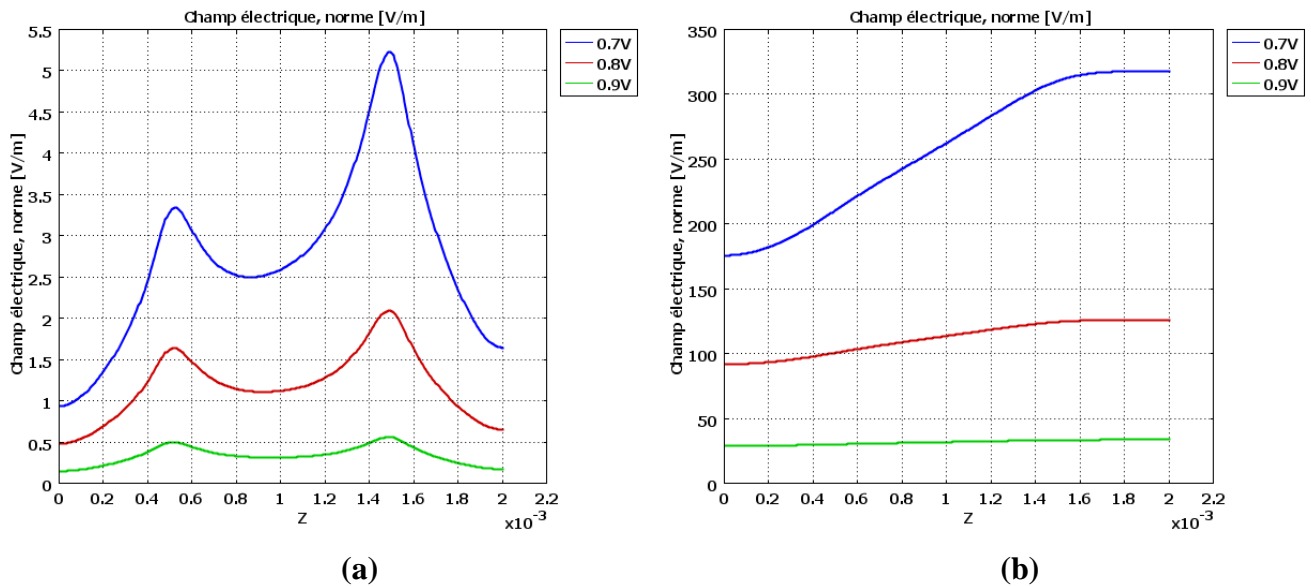


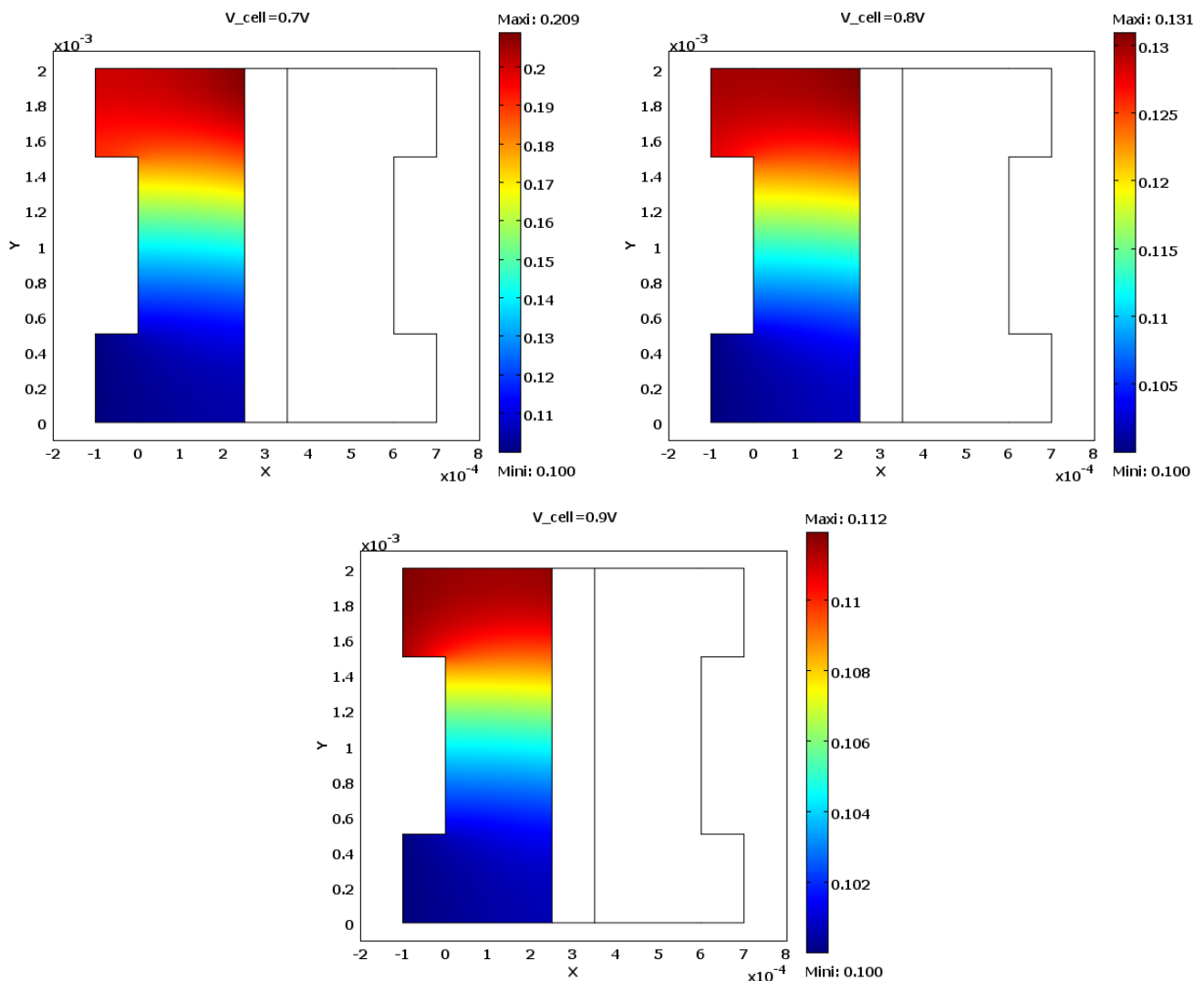
Figure II.10 Distribution du champ électrique au milieu selon la verticale (a) anode et cathode (b) membrane V_{cell} (0.7V, 0.8V et 0.9V)

II.5.4 Fraction massique d'hydrogène :

La Figure II.11 représente la fraction massique d'hydrogène à l'anode, où l'on note que la tension de la cellule V_{cell} change, les valeurs maximales de la fraction de masse d'hydrogène à l'anode et à l'entrée (côté haut), elles diminuent à sa sortie (côté bas).

Nous expliquons ce phénomène par l'augmentation du flux d'électro-osmose de l'eau à travers la membrane, ce qui se traduit par un flux plus élevé que la consommation d'hydrogène. Cela signifie que le flux convectif résultant du gaz anodique vers la membrane provoque une augmentation de la fraction massique de l'hydrogène.

D'après la figure II.12, on observe une augmentation de fraction massique d'hydrogène si V_{cell} diminue, cela indique ce que nous avons expliqué selon la figure précédente (figure II.12).



La figure II.11 Cartographie de la fraction massique d'hydrogène, côté anodique

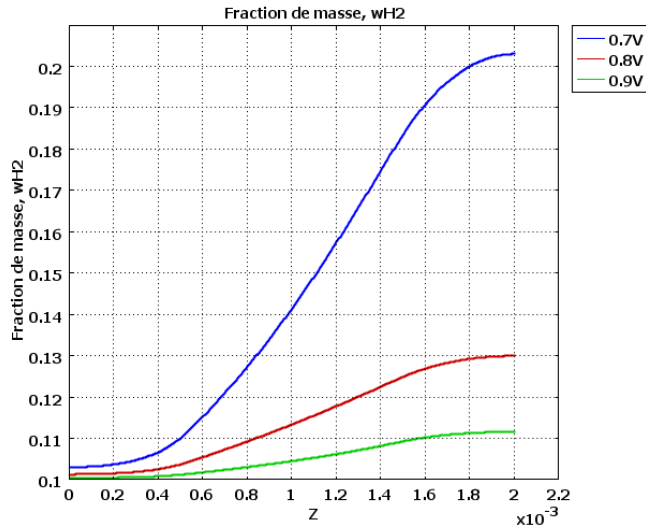


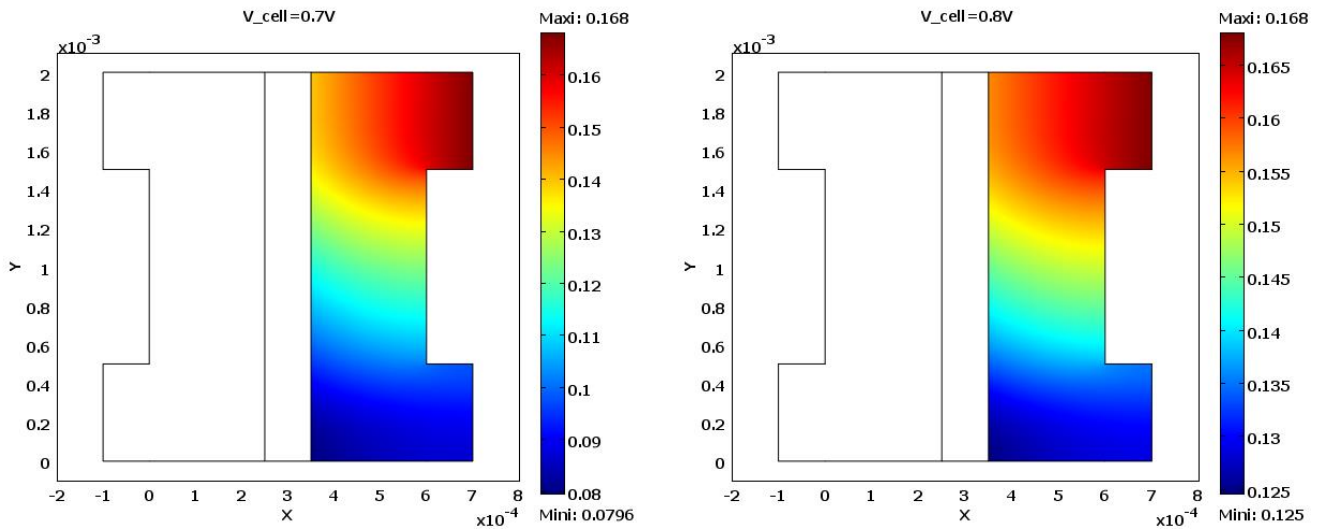
Figure II.12 Fraction massique d’hydrogène au milieu de l’anode (selon la verticale)

II.5.5 Fraction massique d’oxygène :

La Figure II.13 représente la fraction massique d’oxygène e à la cathode, où l’on note que la tension de la cellule V_{cell} change, les valeurs minimales de la fraction de masse d’oxygène à la cathode croient quand V_{cell} augmente. Une réduction du flux d’oxygène vers le bas, ce qui est expliqué par la réduction d’hydrogène et le transformer en eau :

- à $V_{cell}=0.7V$, la fraction massique d’oxygène minimale est de 0.0796,
- à $V_{cell}=0.8V$, la fraction massique d’oxygène minimale est de 0.125
- à $V_{cell}=0.9V$, la fraction massique d’oxygène minimale est de 0.154

D’après la figure II.14, on observe une augmentation de la fraction massique d’oxygène lorsque la tension de cellule V_{cell} diminue.



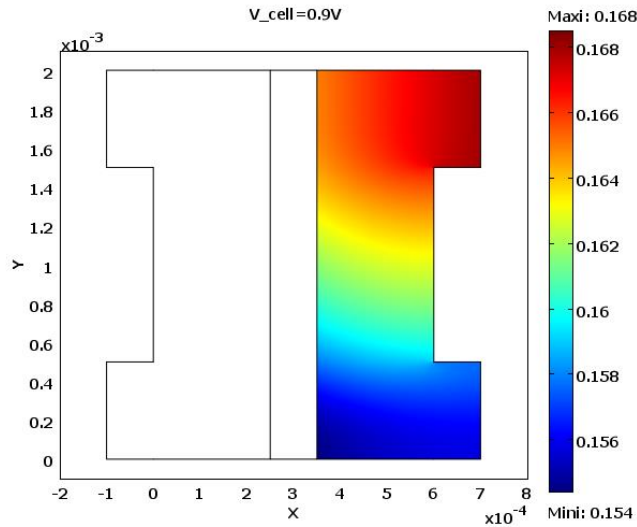


Figure II.13 Cartographie de la fraction massique d'oxygène, côté cathodique

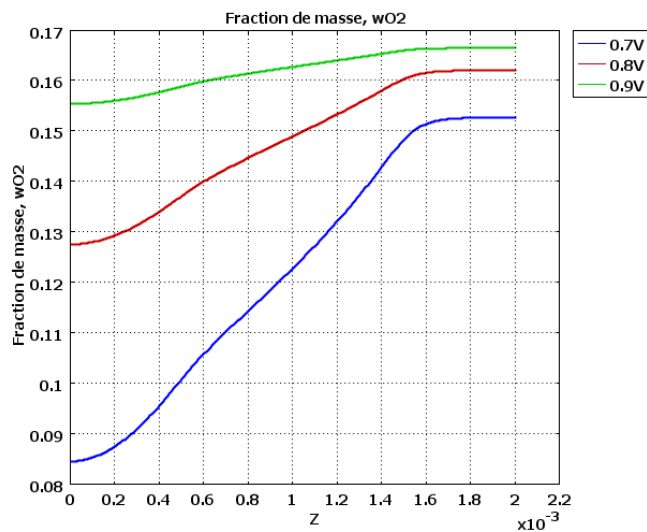


Figure II.14 Fraction massique d'oxygène au milieu de la cathode (selon la verticale)

II.5.6 Distribution des pressions :

La figure II.15 présente la cartographie de la répartition de la pression au niveau des électrodes. On remarque que la pression est concentrée au niveau de l'entrée de la cathode « entrée en haut ». Une faible pression à l'entrée de l'anode « entrée en haut ». En général, une légère variation de la pression quand la tension cellule varie, une variation entre $1,01 \cdot 10^5$ et $1.1 \cdot 10^5$ Pa.

La figure II.16 représente la variation de la pression pour des tensions cellule 0.7V, 0.8V et 0.9V. On observe une légère variation, presque négligeable, entre les pressions dues au changement des tensions cellule.

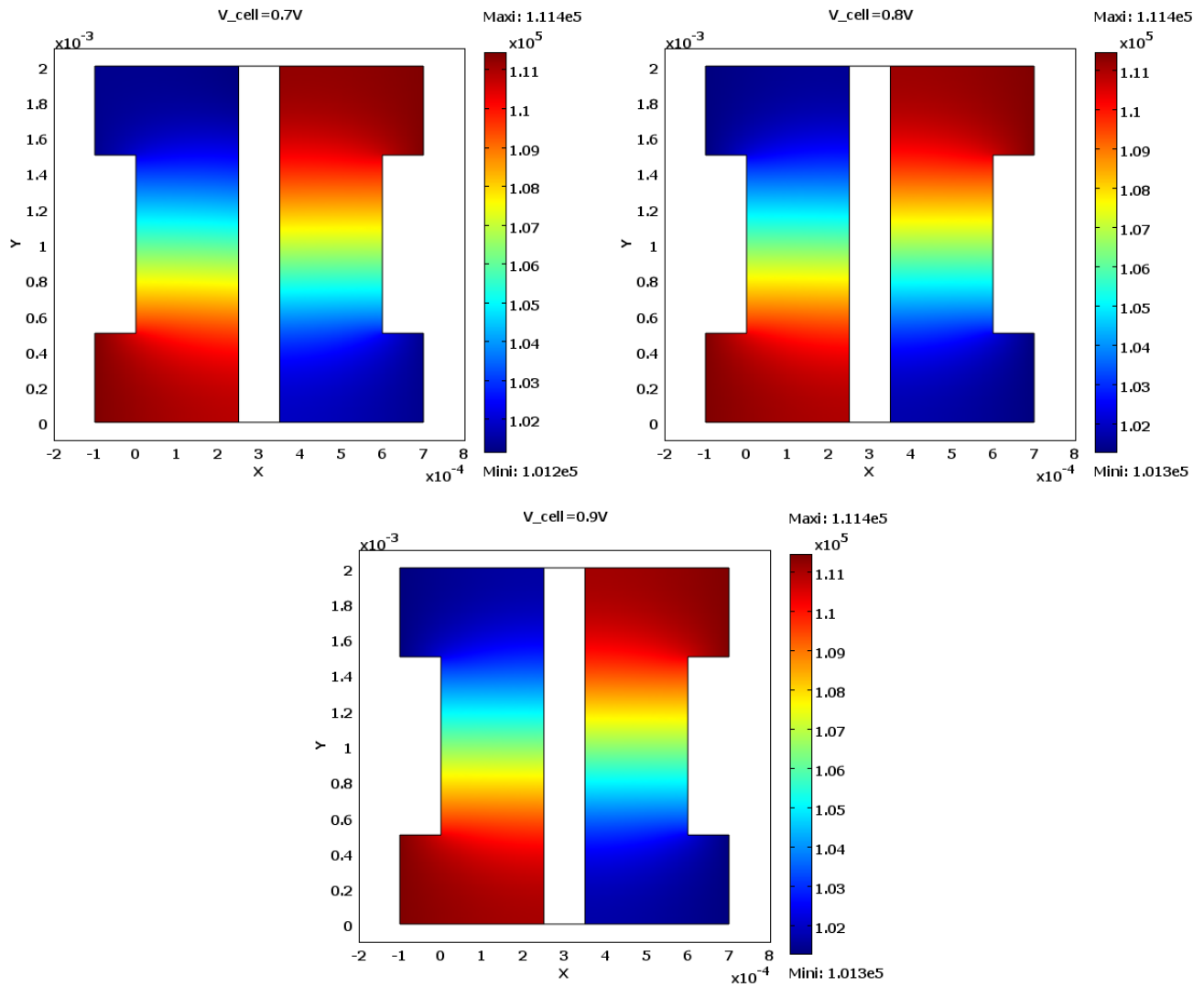


Figure II.15 Cartographie de la pression, anode et cathode

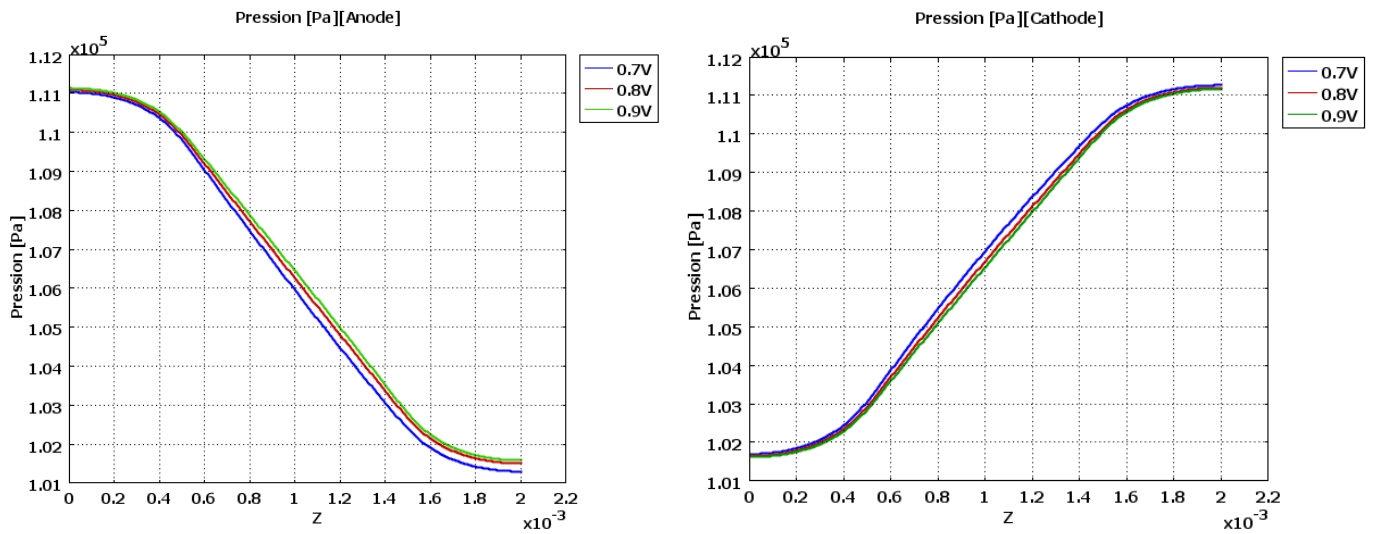


Figure II.16 Variation de la pression des électrodes

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons fixé les valeurs des paramètres géométriques, structurels et fonctionnels utilisés pour résoudre notre modèle combiné. Les profils et les distributions des diverses propriétés de la pile ont été obtenus avec les circonstances de opération normale.

L'évolution des principales caractéristiques de la pile PEMFC (densité de courant, distributions des pressions, la variation de fraction de masse ...) a été expliquée afin de comprendre les phénomènes qui se produisent en son intérieur. D'après l'étude et le paramètre de modèle en va choisir la mineur tension de cellule est $V_{cell}=0.7V$. Les résultats trouvés, dans ce mémoire, notamment la densité de courant sont en accord avec les résultats de simulation de Mohammed JOURDANI[25].

Conclusion générale :

Nous avons présenté un modèle basé sur l'étude des performances de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons dans cette thèse. Nous avons établi une modélisation simultanée des trois modèles : électrochimique, thermo-fluide, afin d'obtenir des courbes de polarisation qui décrivent la performance de la pile. Le premier s'appuie sur une description des différentes formes de tension, tandis que le deuxième représente les phénomènes de transport de masse en utilisant les équations de conservation (quantité de mouvement, énergie), le troisième représente les contraintes thermomécaniques que la pile à combustible subit.

Dans cette étude, nous avons pu simuler sous COMSOL Multi physics les grandeurs électriques et chimiques, en considérant que la température est constante, de la pile à combustible PEMFC, à savoir : Milieu des matériaux conducteurs, diffusion/convection de Maxwell.

Les résultats obtenus ont montré que lorsqu'on augmente la tension cellule :

- La distribution du potentiel électrique dans la membrane augmente considérablement,
- La densité de courant et le champ électrique dans la membrane diminuent,
- La fraction de masse d'hydrogène est minimale en haut de la membrane du côté anode. Par contre celle de l'oxygène, est maximale dans la partie supérieure de la membrane du côté cathode.

Bibliographie

- [1] F. Nadim, P. Zack, G. E. Hoag, and S. Liu, "United States experience with gasoline additives," *Energy Policy*, vol. 29, pp. 1-5, 2001.
- [2] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, and M. Cassir, "Piles à combustible," *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, vol. 5, pp. D3340. 1-D3340. 28, 2000.
- [3] D. Candusso, "Contribution à l'expérimentation de générateurs à piles à combustible de type PEM pour les systèmes de transport," École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, 2013.
- [4] F. Isorna Llerena, A. Fernandez Barranco, J. A. Bogeat, F. Segura, and J. M. Andújar, "Converting a Fixed-Wing Internal Combustion Engine RPAS into an Electric Lithium-Ion Battery-Driven RPAS," *Applied Sciences*, vol. 10, p. 1573, 2020.
- [5] M. A. S. Al-Baghdadi, "PEM fuel cell modeling," *Fuel Cell Research Trends*, "Vasquez LO,(Eds.)," Nova Science Publishers Inc, pp. 273-379, 2007.
- [6] A. K. Sehra and W. Whitlow Jr, "Propulsion and power for 21st century aviation," *Progress in aerospace sciences*, vol. 40, pp. 199-235, 2004.
- [7] M. G. Camprubí, "Multiphysics models for the simulation of solid oxide fuel cells," Citeseer, 2011.
- [8] A. Haddad, "Modèle dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM: application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique," Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009.
- [9] G. Hoogers, *Fuel cell technology handbook*: CRC press, 2002.
- [10] L. Gerbaux, "Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale," Grenoble INPG, 1996.
- [11] J. S. Cooper, "Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact," *Journal of Power Sources*, vol. 129, pp. 152-169, 2004.
- [12] A. Hermann, T. Chaudhuri, and P. Spagnol, "Bipolar plates for PEM fuel cells: A review," *International journal of hydrogen energy*, vol. 30, pp. 1297-1302, 2005.
- [13] G. Hoogers, "Portable Applications," *Fuel Cell Technology Handbook*, 2003.
- [14] Z. Qi and A. Kaufman, "Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 113, pp. 37-43, 2003.
- [15] V. Paganin, E. Ticianelli, and E. Gonzalez, "Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 26, pp. 297-304, 1996.
- [16] R. Mosdale, "Étude et développement d'une pile à combustible hydrogène/oxygène en technologie électrolyte polymère solide," Grenoble INPG, 1992.
- [17] W. Lee, J. Van Zee, A. Jena, and K. Gupta, "Characterization of permeability changes and hydrophobic nature of GDL, and correlation with PEMFC performance," in *Fuel Cell Seminar*, 2004.
- [18] B. Eaton, M. R. von Spakovsky, M. W. Ellis, D. J. Nelson, B. Olsommer, and N. Siegel, "One-dimensional, transient model of heat, mass, and charge transfer in a proton exchange membrane," in *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 2001, pp. 429-440.
- [19] P. T. Nguyen, T. Berning, M. Bang, and N. Djilali, "A three-dimensional model of PEM fuel cells with serpentine flow channels," in *Hydrogen and fuel cells 2003 conference, Vancouver, BC Canada*, 2003.
- [20] M. Hinaje, D. A. Nguyen, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Raël, and B. Davat, "2D modeling of a defective PEMFC," *International journal of hydrogen energy*, vol. 36, pp. 10884-10890, 2011.
- [21] Z. Shi and X. Wang, *Two-dimensional PEM fuel cells modeling using COMSOL multiphysics*: INTECH Open Access Publisher, 2008.

- [22] M. Ameri and P. Orrojie, "Two Dimensional PEM Fuel Cell Modeling at Different Operation Voltages," in *World Renewable Energy Congress-Sweden; 8-13 May; 2011; Linköping; Sweden*, 2011, pp. 1166-1173.
- [23] K. Broka and P. Ekdunge, "Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 27, pp. 117-123, 1997.
- [24] K. Dannenberg, P. Ekdunge, and G. Lindbergh, "Mathematical model of the PEMFC," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30, pp. 1377-1387, 2000.
- [25] M. Jourdani, "Simulation Numérique Couplée des Phénomènes Thermo-fluide, Electrochimique et Mécanique dans une Pile à Combustible type PEMFC," Université Mohammed V-Rabat, 2019.