



HAL
open science

Simulation Numérique Couplée des Phénomènes Thermo- fluide, Electrochimique et Mécanique dans une Pile à Combustible type PEMFC

Mohammed Jourdani

► **To cite this version:**

Mohammed Jourdani. Simulation Numérique Couplée des Phénomènes Thermo- fluide, Electrochimique et Mécanique dans une Pile à Combustible type PEMFC. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Mohammed V - Rabat, 2019. Français. NNT : . tel-02194893

HAL Id: tel-02194893

<https://theses.hal.science/tel-02194893>

Submitted on 26 Jul 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



CENTRE D'ETUDES DOCTORALES
SCIENCES ET TECHNIQUES POUR L'INGENIEUR

THESE DE DOCTORAT

Présentée en vue de l'obtention du grade
Docteur en Sciences et Techniques pour l'Ingénieur

Spécialité : Génie Mécanique

Par

Mohammed JOURDANI

Thème :

**Simulation Numérique Couplée des Phénomènes Thermo- fluide,
Electrochimique et Mécanique dans une Pile à Combustible type
PEMFC**

Soutenue publiquement le **02 mars 2019 à 10h**

(Amphi B du département génie MIS)

Devant le jury :

Prof.Mohamed CHERKAOUI	: Ecole Mohammadia d'Ingénieurs, Rabat	Président
Prof. Rajaâ NECHAD	: Ecole Mohammadia d'Ingénieurs, Rabat	Rapporteur
Prof. Ahmed EL KHALFI	: Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Rapporteur
Prof. Rachid BENCHRIFA	: Faculté des Sciences de Rabat	Rapporteur
Prof. Hamid MOUNIR	: Ecole Mohammadia d'Ingénieurs, Rabat	Directeur de thèse
Prof. Abdellatif EL MARJANI	: Ecole Mohammadia d'Ingénieurs, Rabat	Directeur de thèse
Prof. El Mostapha BOUDI	: Ecole Mohammadia d'Ingénieurs, Rabat	Examineur
Prof.Mohamed Karim ETTOUHAMI	: Ecole Nationale Supérieure de l'Enseignement Technique, Rabat	Examineur

RÉSUMÉ DE THÈSE

L'étude et l'analyse des performances d'une pile à combustible de type PEMFC (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell) exige une modélisation couplée des phénomènes qui se déroule pendant son fonctionnement : Transport et le transfert des réactifs, réactions électrochimiques, transfert de chaleur, et contraintes mécaniques. Dans cette thèse nous avons développé un modèle couplé qui prend en considération tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent dans le cœur de la pile. Pour cela, nous avons développé un modèle global qui comporte les trois sous-modèles : le sous-modèle Thermo-Fluide, le sous-modèle Electrochimique et le sous-modèle Mécanique. En effet, le premier sous-modèle représente le transport de masse et le transfert de la chaleur dans les différentes parties de la cellule (canaux, couches de diffusion des gaz, et membrane). Le second représente le processus des réactions d'oxydoréduction des réactifs dans les électrodes et matérialise les différentes chutes de tension électriques. Le troisième concerne le comportement mécanique de la membrane dû à des déformations élasto-plastiques et hygrothermique.

Les phénomènes que nous avons étudiés sont représentés par une formulation théorique et notre résolution a été effectuée par le logiciel COMSOL MULTIPHYSIC. Nous avons pu coupler les trois sous-modèles mathématiques par un algorithme mettant en œuvre l'interaction des paramètres physiques, électrochimiques et mécaniques au sein de la cellule.

Les résultats de notre simulation, qui représente une modélisation couplée, ont été validés par des résultats expérimentaux de la littérature et ont montrée une amélioration des solutions par rapport aux résultats de la modélisation séquentielle.

Les résultats ont montré qu'avec une densité de courant fixée à 3000A/m^2 la tension électrique s'est améliorée de **3%** lorsque la température a été augmentée de 60°C à 120°C . Également, pour la même densité de courant, la tension électrique s'est améliorée de **10%** lorsque la pression a été augmentée de 1 à 3 atm. Ceci est dû à la diffusion facile des gaz au niveau de l'interface électrode/électrolyte lorsqu'on augmente la pression ce qui entraîne une concentration des réactifs à la réaction chimique. Les résultats ont montré aussi que la réduction de l'épaisseur de la membrane de 175 à 75 μm a permis une augmentation de tension de **11%** pour une densité de courant 3000A/m^2 . Aussi, nous avons constaté que la meilleure performance de la pile est obtenue lorsque l'humidité relative (RH) est située entre 60 % et 80%, en effet, les résultats ont montré que pour une tension de 0.7V, une augmentation significative de la densité de courant de 2800A/m^2 à 3200A/m^2 est obtenue lorsque la HR a été augmenté de 40% à 80%. Nous avons aussi constaté que l'augmentation du couple de serrage augmente les contraintes mécaniques dans la cellule ce qui provoque une réduction de la porosité des milieux poreux et par conséquent la difficulté de diffusion des gaz.

Les simulations effectuées nous ont permis d'identifier les paramètres optimaux de fonctionnement de la pile étudiée et qui sont : une température de fonctionnement de 80°C , une pression des gaz de 2 atm, une épaisseur de la membrane de 75 μm , une conductivité de 15m/s , une porosité de couche de diffusion 0.6 et une humidité relative entre 60% et 80%.

Mots clés : Pile à combustible type PEMFC, COMSOL Multiphysics, Contraintes mécaniques, Modèle thermo-fluide, modèle électrochimique, réaction chimique, Simulation numérique, performances de la pile.

Remerciements

*Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été menés au « **Research Team EMISys, research centre ENGINEERING 3S** » Ecole Mohammadia d'ingénieurs (**EMI**), Université Mohamed V.*

*Mes remerciements les plus vifs vont à Mr. **Hamid MOUNIR**, Professeur à l'Ecole Mohammadia d'Ingénieurs, pour avoir proposé ce sujet et encadré ce travail de thèse.*

*Mes premiers remerciements iront à Mr. **Abdellatif EL MARJANI**, Professeur à l'Ecole Mohammadia d'Ingénieurs et directeur de l'équipe de recherche **ENERGETIC, MECHANICAL AND INDUSTRIAL SYSTEMS (EMISYS)**, de m'avoir accueilli dans son laboratoire avec son équipe de recherche. Je le remercie également de son soutien en tant que directeur de cette thèse.*

La pertinence de ses remarques, de ses conseils, des échanges que nous avons pu avoir, a éclairé mon chemin durant ces six années de thèse.

Je remercie les enseignants qui ont contribué à ma formation tout au long de mon parcours académique.

Je tiens ensuite à remercier les membres du jury de thèse :

*Mr. **Mohamed CHERKAOUI**, pour avoir accepté de présider le jury.*

*Mm **Rajaâ NECHADE**, Mr. **Ahmed El KHALFI**, Mr. **Rachid BENCHRIFA**, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que pour leur lecture attentive de ce document.*

*Je remercie également Mr. **El Mostapha BOUDI** et Mr. **Mohamed Karim ETTOUHAMI**, d'avoir accepté d'être examinateurs et membres de ce jury.*

Que ce modeste travail vienne récompenser mes parents, ma femme, mon fils, mon frère et ma sœur, ainsi que toute ma famille pour leur amour, leur soutien et leur encouragement.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ DE THÈSE	2
Remerciements	3
Nomenclature	8
Abréviations	9
Introduction Général	10
CHAPITRE I : Etat de l'art pile à combustible PEMFC	13
1 Introduction	14
2 Bref Historique sur les piles à combustible	14
3 Classification des piles à combustible	15
4 La pile à combustible type PEMFC	16
4.1 Principe de fonctionnement de la pile PEMFC	16
4.2 Description de la cellule à combustible PEMF	18
4.2.1 Les plaques bipolaires	19
4.2.2 Les couches de diffusion	20
4.2.3 Les électrodes (anode et cathode)	21
4.2.4 Membrane	22
4.3 Description du Stack	23
4.4 Environnement de la pile PEMFC	25
4.5 Performances et avantages des PEMFC	26
5 Conclusion	27
CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques	28
1 Introduction	29
2 Evolutions technologiques de la pile PEMFC	29
2.1 Applications portables	29
2.2 Applications dans le domaine du transport	30
2.3 Applications stationnaires	33
3 Evolutions commerciaux	35
3.1 Evolution des ventes	35
3.2 Evolution du Coût de fabrication des systèmes PEMFC	37
4 Les acteurs industriels de la pile à combustible de type PEMFC	38
5 Barrières et limitation d'une PEMFC	39
5.1 Dégradation de la membrane	39

5.1.1	Mécanismes de dégradations chimiques.....	41
5.1.2	Dégradations sous l'effet de contraintes mécaniques	43
5.2	Dégradation des électrodes.....	46
5.2.1	Sites réactionnels : concept de la zone de « triple contact »	48
5.2.2	Oxydation du support carboné.....	49
5.2.3	Mécanismes de dégradation du catalyseur	51
5.3	Récapitulatif des défauts affectant la cellule PEMFC	53
6	Évolution de la modélisation des piles à combustible type PEMFC	55
6.1	Introduction.....	55
6.2	Classification.....	55
6.2.1	Les modèles 1 D	55
6.2.2	Les modèles 2D	56
6.2.3	Les modèles 3D	59
6.3	Discussion	61
7	Conclusion	61
	CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution.....	62
1	Introduction.....	63
2	Présentation du domaine d'étude.....	63
2.1	Domaine de simulation	64
2.2	Hypothèses du modèle	67
3	Formulation mathématique du problème.....	68
3.1	Modèle thermo-Fluide.....	68
3.1.1	Modèle thermo-fluide dans les Canaux de gaz.....	68
3.1.2	Modèle thermo-fluide dans les Canaux de Diffusion de Gaz (GDL).....	70
3.1.3	Modèle thermo-fluide dans la Membrane	75
3.2	Modèle électrochimique.....	79
3.2.1	Polarisation d'Activation.....	80
3.2.2	Polarisation Ohmique	80
3.2.3	Polarisation de Concentration	81
3.3	Modèle Mécanique.....	81
3.3.1	Contrainte mécanique	82
3.3.2	Contrainte thermique	83
3.3.3	Contrainte hygrothermique.....	83
3.3.4	Équation de la déformation totale	83
4	Méthode et algorithmes de résolution.....	84
4.1	Algorithme principal de résolution du modèle simultané	84
4.2	Algorithmes partiels de résolution du modèle simultané.....	87
4.2.1	Résolution du modèle thermo-fluide	87
4.2.2	Résolution du modèle électrochimique.....	88

4.2.3	Résolution du modèle thermomécanique	89
5	Conclusion	90
	CHAPITRE IV : Simulation, Résultat et Interprétation	91
1	Introduction	92
2	Simulation numérique	92
2.1	Choix de l'outil de simulation.....	92
2.2	Etapas de la Simulation sous Comsol Multiphysics.....	92
2.3	Les conditions aux limites.....	93
2.3.1	Conditions d'entrée $\partial \Omega^{\text{in}}$	94
2.3.2	Conditions de sortie $\partial \Omega^{\text{out}}$	94
2.3.3	Parois des canaux et les extrémités de MEA $\partial \Omega^{\text{sym}}$:.....	95
2.3.4	Surface de contact $\partial \Omega^{\text{contact}}$	95
2.4	Paramètres de la modélisation de la pile PEMFC	95
2.4.1	Paramètres physiques utilisés pour la simulation	95
2.4.2	Définition des caractéristiques des matériaux	97
2.4.3	Géométrie du modèle.....	97
2.5	Maillage de cellule PEMFC	98
3	Validation du modèle	99
4	Résultats et interpretations :	100
4.1	Variation de densité du courant (A/m^2) :	100
4.2	Fractions massiques des réactifs	100
4.3	Distribution de la concentration d'eau	101
4.4	Distribution des pressions	102
4.5	Distribution des vitesses.....	103
4.6	Distribution de la température dans la pile.....	104
4.7	Distribution des contraintes mécaniques dans la pile.....	106
5	CONCLUSION	108
	CHAPITRE V : Etude des effets des paramètres de fonctionnement sur la performance de la pile PEMFC Et Optimisation des conditions de fonctionnement	109
1	Introduction	110
2	Analyse l'influence des paramètres de fonctionnements sur les performances de la pile PEMFC:.....	111
2.1	Influence de la température sur la performance de la pile PEMFC :.....	111
2.2	Influence de la pression sur la performance de la pile PEMFC	112
2.3	Influence de la conductivité sur la performance de la pile PEMFC	113
2.4	Influence de l'humidité des réactifs sur la performance de la pile PEMFC	114
2.5	Influence du couple de serrage sur la performance de la pile PEMFC.....	116
2.6	Influence de l'épaisseur de la membrane sur la performance de la pile PEMFC	117
2.7	Influence de la porosité GDL sur la performance de pile PEMFC.....	117
3	Optimisation des paramètres de fonctionnement	118

3.1	Méthode utilisée pour d'optimisation	118
3.2	Algorithme d'optimisation.....	120
3.3	Résultat	122
4	Conclusion	123
	Conclusion générale et perspectives.....	125
	Publications et communications orales / affiches	128
	Références	130

Nomenclature

C_{O_2}	Concentration de l'oxygène, (mole/m ³)	V	Vitesse selon l'axe y
C_{H_2O}	Concentration de l'eau, (mole/m ³)	S_k	Terme source de l'équation de l'espèce
C_{H^+}	Concentration du proton d'hydrogène, (mole/m ³)	S_T	Terme source de l'équation de la chaleur
D_k	Coefficient de diffusion de l'espèce k , (m ² /s)	T	Température, (K)
D_k^{eff}	Coefficient de diffusion effectif de l'espèce k , (m ² /s)	x, y	Les coordonnées, (m)
F	Constante de Faraday, (C/mole)	ε	Porosité des couches poreuses
i	Courant surfacique dans la membrane, (A/m ²)	ρ	Masse volumique de mélange, (kg/m ³)
J_a	Courant volumique anodique, (A/m ³)	μ^{eff}	Viscosité dynamique effectif de mélange, (kg/m.s)
J_c	Courant volumique cathodique, (A/m ³)	S_U, S_V, S_W	Termes sources des équations de mouvement
K_a, K_m, K_c	Perméabilité : anode, membrane, cathode (m ²)	ρ_m^{sec}	Masse volumique de la membrane, (kg/m ³)
k	Energie cinétique turbulente, (m ² /s ²)	σ_m	Conductivité électrique de la membrane, ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)
E	La dissipation d'énergie cinétique turbulente, (m ² /s ²)	$\eta_{act}, \eta_{ohm}, \eta_{con}$	Surtension d'activation, ohmique, concentration (V)
λ^{eff}	Conductivité thermique effective, (W/m.K)	V_{pile}	la tension réelle de la pile
P	Pression, (N/m ²)	E_{Nement}	la tension idéale de la pile
Pr	Nombre de Prandtl	λ_{H_2O/SO_3^-}	la teneur en eau (mole H ₂ O/ mole SO ₃)
Re	Nombre de Reynolds	HR	Humidité relative
R_{gaz}	Constant des gaz, (J/mole.K)	R	Constante des gaz parfaits J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
r	Rapport de correction du milieu poreux	T	Température K ou °C
U	Vitesse selon l'axe x	t	Temps (s)

Abréviations

PAC	pile à combustible
CFD	Computational fluid dynamics
a	L'anode
c	La cathode
e	L'électrolyte
i	L'espèce i
m	module
0	Etat initiale
1D	Unidimensionnel
2D	Bidimensionnel
atm	Atmosphérique
H ₂	Dihydrogène
H ₂ O	Eau in Entrant
N ₂	Di-azote
O ₂	Dioxygène
int	Intérieur
liq	liquide
GDL	Couche poreuse
exp	Expérimental
ext	Extérieur
diff	Diffusion

Introduction Général

Les défis énergétiques sont en cours de croissance continue suite à l'épuisement des sources d'énergies habituelles d'une part, et aux changements climatiques dus à la pollution d'autre part, donc le développement de nouveaux systèmes de production de l'énergie représentent une priorité pour la communauté scientifique. L'hydrogène est une solution du futur qui préserve l'environnement et permet d'obtenir de l'électricité à l'aide des réactions chimiques. Les technologies de l'hydrogène et en particulier les piles à combustible à membranes échangeuses de protons présentent de nombreux avantages pour être la source de production propre d'énergie électrique de demain. De plus, la pile à combustible peut fonctionner avec de l'hydrogène pur, ce gaz peut être produit non seulement à partir d'hydrocarbures tels que le gaz naturel et le pétrole, mais aussi à partir d'énergies renouvelables (éolienne, solaire, hydraulique, biomasse).

Les piles à combustible peuvent être utilisées dans plusieurs domaines comme le transport, les applications portables (téléphones et ordinateurs) et les applications stationnaires. Elles présentent une technologie qui est toujours en développement. Cette technologie révèle encore de nombreux défis scientifiques, techniques et économiques avant d'être commercialisée à grande échelle. L'un des principaux défis scientifiques et techniques pour la maîtrise de la conception et la production d'une pile à combustible est de connaître son comportement dans son environnement réel d'usage.

Cette pile qui permet la production de l'énergie électrique à partir d'un combustible qui est généralement l'hydrogène, fait l'objet de nombreuses recherches pour augmenter ses performances et diminuer son coût. Beaucoup de recherche se sont orientées vers la modélisation et la simulation des phénomènes qui se produisent au sein de la pile vue que les expériences sont onéreuses et demande beaucoup de temps. La plupart de ces études se concentrent sur la modélisation d'un seul phénomène physique dans les piles à combustible PEMFC, et généralement pour ces modélisations une séparation est souvent faite entre le modèle thermo-fluide, le modèle électrochimique et le modèle mécanique. .

Cependant, notre thèse mis en évidence l'influence des phénomènes thermo-fluide sur la production d'énergie, et l'importance de l'électrochimie et mécanique comme phénomènes couplés relevant du domaine multi-physiques (interactions fluide-structure, électrique ...). En effet ces

influences sont encore largement ignorées bien qu'elles soient de plus en plus ressenties comme déterminantes.

Dans ce contexte, nous savons qu'une pile est soumise à différentes sollicitations dynamiques dans son environnement d'usage réel d'où la nécessité de prendre en compte des couplages multiphysiques dans la modélisation de la pile. Notre approche est basée sur la résolution, au début, des équations de Navier-Stokes, de Darcy, et de Maxwell-Stefan. Ensuite, la prise en compte des effets de couplage thermo-fluide, électrochimique et mécanique afin de donner une description plus réaliste au comportement de la pile. En effet, les paramètres physiques de la pile comme la porosité de la couche de diffusion de gaz (GDL), la pression des gaz, et la résistance de contact 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 gaz.... subissent de fortes variations qui sont liées aux différentes interactions entre ces paramètres. Ces comportements spécifiques sont à l'origine de la modification des courbes de densité de courant et donc de la performance de la pile.

Notre approche nous permettra une meilleure analyse et modélisation des différents mécanismes mis en jeu dans une pile type PEMFC et une identification des courbes caractéristiques des différents paramètres afin de localiser les conditions de fonctionnement optimales en fonction des puissances désirées. La compréhension des différents phénomènes dans le cœur de la pile permet de formuler des recommandations techniques pour optimiser ses performances.

Outre cette introduction générale et les principales conclusions obtenues au cours de ce travail, cette thèse est organisée en cinq chapitres :

Dans le chapitre 1, nous avons donné un aperçu global sur les piles à combustibles leur principe de fonctionnement, leur environnement et leurs applications. Ensuite nous avons présenté une description détaillée de la pile basse température PEMFC en précisant ses constituants et leurs caractéristiques géométriques et structurales.

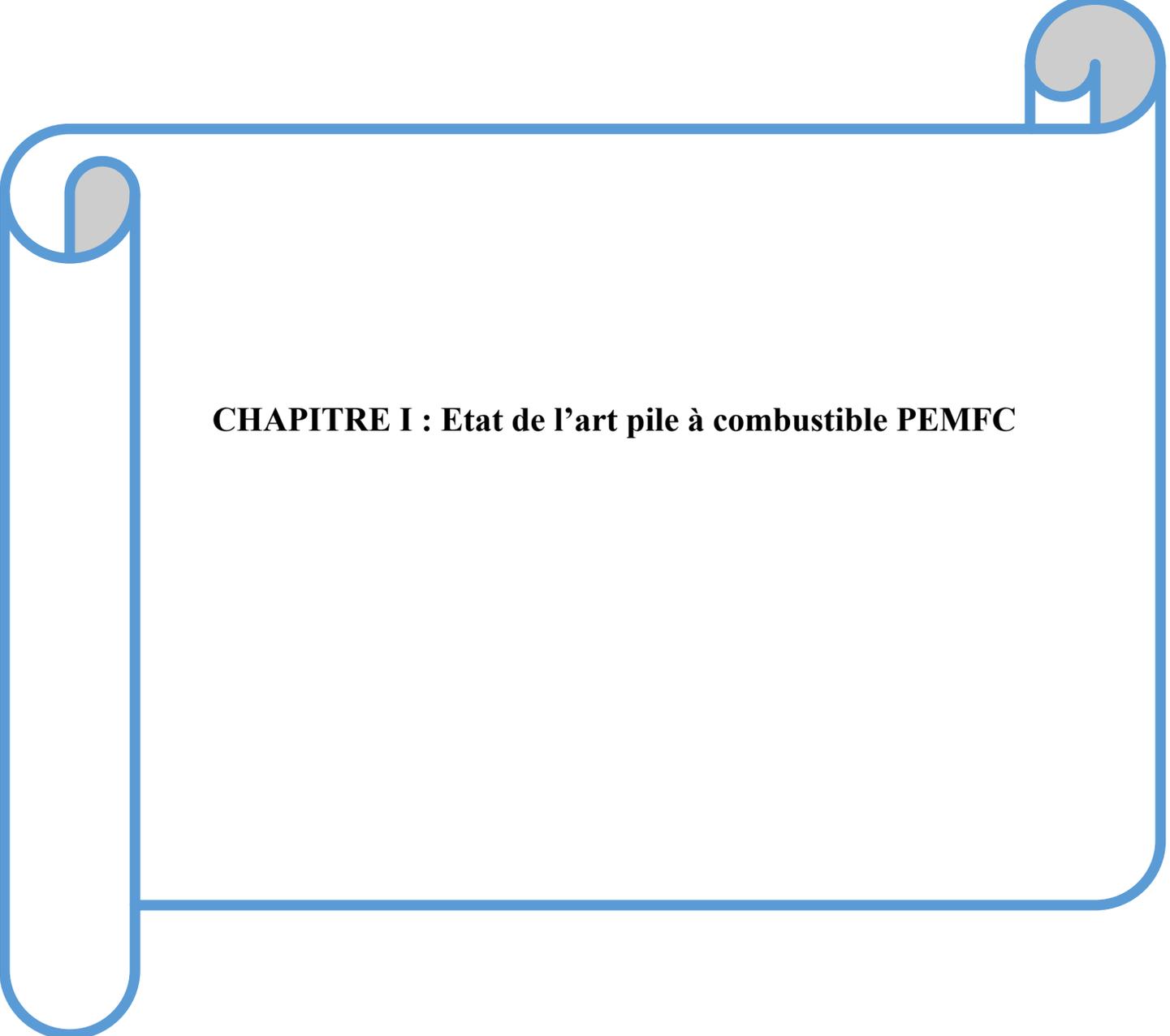
Le chapitre 2 a été consacré à la présentation des récents développements apportés à ce système et les différents facteurs influençant ses performances ainsi que les principaux problèmes qui restent à résoudre. Un aperçu global a été donné concernant les dernières évolutions au niveau de la modélisation en mettant en relief les différentes méthodes et modèles actuels. Nous avons montré que ces modèles sont limités en termes de précision et de reproductivité de la réalité des

phénomènes de la pile PEMFC. Nous nous proposons donc la recherche d'un modèle plus global pour remédier à ces insuffisances.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons le modèle mathématique qui décrit les phénomènes physiques (thermo-fluide, électrochimique et mécanique) dans une cellule élémentaire d'une pile à combustible de type PEMFC. Dans ce modèle, les équations mathématiques de thermo-fluide, les termes sources, mécanique et électrochimique sont présentés. Un modèle bidimensionnel dans le cadre de cette thèse sera détaillé. Les entrées, les sorties du modèle et les relations entre elles seront définies pour bien appréhender les phénomènes internes dans l'Assemblage Membrane Électrodes (AME). La pile sera alimentée soit par des flux des réactifs adaptés (qui assurent une quantité de gaz compatible à la demande de la charge), soit par des flux constants qui dépendent d'un courant de référence et de la stœchiométrie. Dans ce chapitre, nous proposerons un algorithme couplé reliant les trois phénomènes physiques que nous avons établi, les simulations de notre modèle ont été effectuées à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics qui est basé sur la méthode des éléments finis.

Dans le quatrième chapitre, nous avons exposé les étapes de résolution et d'implémentation de son modèle simultané au niveau du logiciel COMSOL Multiphysics et qui commence par la construction de la géométrie de la pile, l'implémentation des conditions aux limites, le choix et le test du maillage... Ensuite nous avons dégagé les profils et les distributions des différents paramètres de la pile en fonction des conditions de fonctionnement.

Dans le cinquième chapitre, nous avons commencé par une validation de notre modèle, ensuite nous avons consacré une partie importante à l'analyse des effets des paramètres structuraux, des conditions de fonctionnement et des paramètres géométriques sur les performances de la pile, puis nous avons terminé ce dernier chapitre par une identification des conditions optimales de fonctionnement.



CHAPITRE I : Etat de l'art pile à combustible PEMFC

1 Introduction

Les piles à combustible sont des dispositifs électrochimiques qui convertissent directement l'énergie chimique de la réaction d'un carburant et d'un oxydant (habituellement hydrogène et l'oxygène) en électricité. Contrairement aux batteries, qui sont des dispositifs de stockage d'énergie, les piles à combustible sont considérées comme des convertisseurs d'énergie, sans émissions des produits polluants et nocifs, et avec production de l'eau et de la chaleur. Selon la température de fonctionnement, on peut distinguer plusieurs types des piles à combustible, chaque type ayant ses propres caractéristiques.

Nous nous intéresserons dans cette thèse aux piles de type PEMFC. Ce type de pile est actuellement très étudiée car les applications sont multiples autant dans le domaine stationnaire que dans le domaine automobile et portable.

2 Bref Historique sur les piles à combustible

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

La première cellule hydrogène-oxygène fut construite en 1839 par Sir William Grove. Il réalise la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau en utilisant dans son expérience un tube en U avec deux électrodes de platine poreux (Figure I. 1) et de l'acide sulfurique comme électrolyte [2]. Cette technique n'a pas suscité assez d'intérêt devant le développement plus rapide des générateurs thermiques et des accumulateurs et piles électriques aux environs des années 1860.

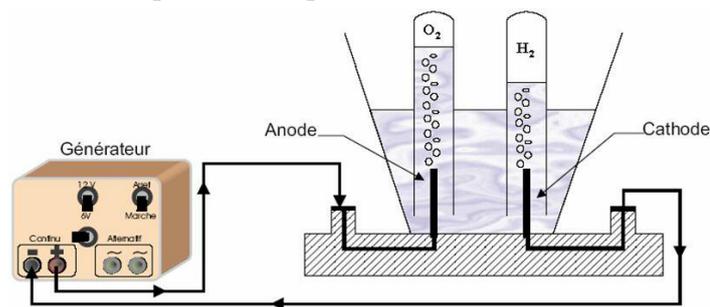


Figure I. 1 : Électrolyse de l'eau

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].

CHAPITRE I : Etat de l'art pile à combustible PEMFC

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.

3 Classification des piles à combustible

Les piles à combustible permettent de convertir l'énergie chimique en énergie électrique à partir de l'oxydation d'un combustible par l'oxygène. Elles sont constituées d'une anode et d'une cathode séparées par un électrolyte isolant électriquement et permettant la diffusion d'un type d'ions ou de protons. Nous distinguons six principales catégories de piles à combustible qui sont désignées par la nature de l'électrolyte qu'elles contiennent. Le Tableau I. 1 regroupe les différentes piles à combustible développées ainsi que leurs caractéristiques et leurs conditions de fonctionnement.

Tableau I. 1: Principaux types de piles à combustible

Type de pile	Electrolyte	Ions dans l'électrolyte	Niveau de température	Combustible	Oxydants	Domaines d'application
AFC	Solution KOH	OH ⁻	60-80°C	H ₂	O ₂ (pur)	Spatial
PEMFC	Membrane Polymère Conductrice de protons	H ⁺	60-100°C	H₂ (pur ou reformé)	Air	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime
DMFC	Membrane Polymère Conductrice de protons	H ⁺	60-100°C	Méthanol	Air	Portable
PAFC	Acide Phosphorique	H ⁺	190°-220°C	H ₂ (pur ou reformé)	Air	Cogénération
MCFC	Li ₂ CO ₃ et KCO ₃ fondus dans une matrice LiAlO ₂	CO ₃ ²⁻	600°-660°C	H ₂ (pur ou reformé)	Air	Cogénération, Production centralisée d'énergie
SOFC	ZrO ₂ et Y ₂ O ₃	O ₂ ⁻	500°-1000°C	H ₂ (pur ou reformé)	Air	Cogénération, Production centralisée d'énergie

D'après ce tableau nous pouvons classer les piles à combustible, selon la température de fonctionnement, en deux catégories : les piles à combustible haute température (200 - 1000 °C) et les piles à combustible basse température ($\approx 100^\circ\text{C}$).

Les piles à combustible haute température sont essentiellement les piles à oxyde solide (SOFC), les piles à carbonate fondu (MCFC), et les piles à acide phosphorique (PAFC).

Les piles à électrolyte alcalin(AFC), les piles à membrane polymère échangeuse de protons, (PEMFC) et les piles à méthanol direct(DMFC) se distinguent par leur faible température de fonctionnement.

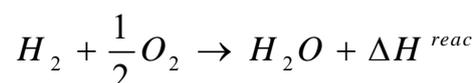
Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous intéresser aux piles à combustible de type PEMFC.

4 La pile à combustible type PEMFC

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux piles de type PEMFC. Ce type de pile est actuellement très étudié car les applications sont multiples autant dans le domaine stationnaire que dans le domaine automobile et portable. Toutefois, certains problèmes scientifiques dans le cœur de pile restent à surmonter. Les différents atouts de ces dispositifs et leur robustesse restent encore à être démontrés pour convaincre les principaux acteurs de l'intérêt du développement d'une économie de l'hydrogène (production, distribution, stockage...).

4.1 Principe de fonctionnement de la pile PEMFC

Les piles PEMFC fonctionnent selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau. L'hydrogène est utilisé comme carburant et l'oxygène (ou l'air) sert de comburant. Le principe de fonctionnement des piles consiste à récupérer l'énergie de combustion de l'hydrogène pour la convertir en énergie électrique. La réaction globale se produisant dans la pile peut s'écrire [4].



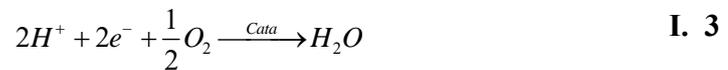
I. 1

Afin de récupérer l'énergie dégagée par la réaction, il est nécessaire de dissocier la réaction totale en deux demi-réactions, séparées spatialement par un électrolyte. L'électrolyte d'une pile PEMFC est une membrane polymère imperméable aux gaz, isolant les réactions d'oxydation de

CHAPITRE I : Etat de l'art pile à combustible PEMFC

l'hydrogène à l'anode et de réduction de l'oxygène à la cathode. Cet électrolyte permet le passage de protons sans être conducteur électronique, donc sans passage d'électrons. Les groupements acides présents dans sa structure, généralement SO₃H ou COOH, assurent le transfert des protons entre l'anode et la cathode.

Les électrodes (anode et cathode) sont les lieux de demi-réactions électrochimiques suivantes :



Ces demi-réactions sont catalysées, à l'aide de platine en général, pour augmenter les cinétiques de réactions, relativement lentes aux faibles températures de fonctionnement de la pile. A l'anode, l'hydrogène se dissocie en protons et électrons. Les protons traversent alors l'électrolyte pour se recombinaer à la cathode avec les molécules d'oxygène, et ainsi former de l'eau. Les électrons circulent dans un circuit externe pour boucler le circuit électrique. Un schéma de fonctionnement est donné sur la Figure I. 2 .

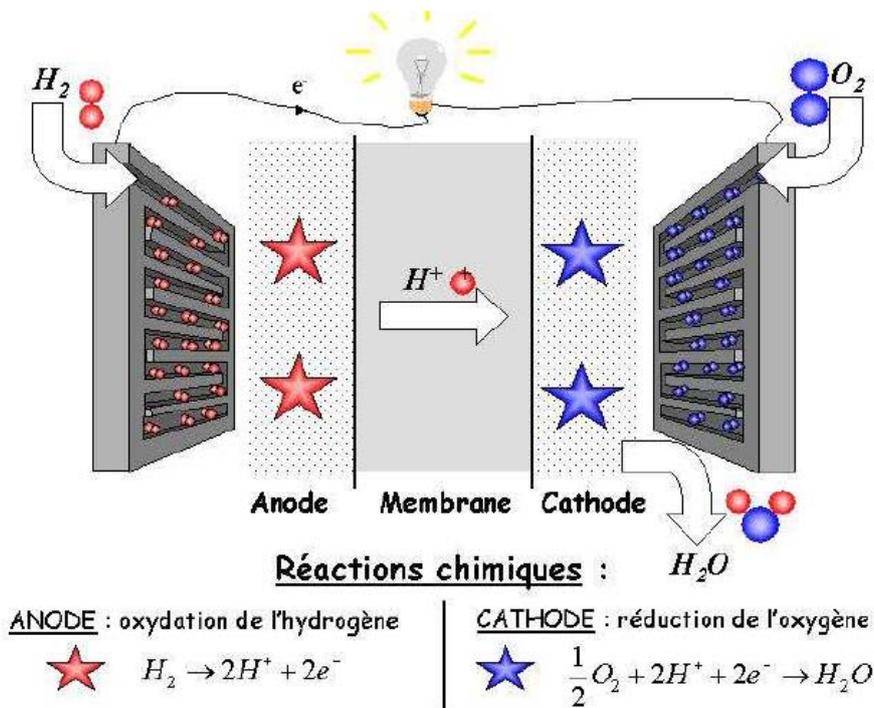


Figure I. 2 : Principe de fonctionnement d'une pile PEMFC

Pour compléter l'Assemblage Membrane Electrodes (AME), des diffuseurs poreux sont accolés de chaque côté afin d'assurer une répartition uniforme des réactifs sur toute la surface des électrodes. Les plaques bipolaires permettent également l'alimentation en gaz du système et son refroidissement. Elles assurent également le contact électrique entre plusieurs cellules connectées en série, afin de disposer d'une puissance plus importante. Une description détaillée des éléments constituant un assemblage typique de cellules de pile PEMFC est donnée dans la section suivante.

Un support est utilisé pour la mise et le maintien en position de l'AME. Pour la production d'une grande puissance, les piles à combustible élémentaires AME sont regroupées en série et placées entre des plaques bipolaires pour constituer un empilement appelé stack. Le stack fonctionne de manière analogue à un groupe de générateurs disposé en série dans un circuit électrique (voir Figure I. 3).

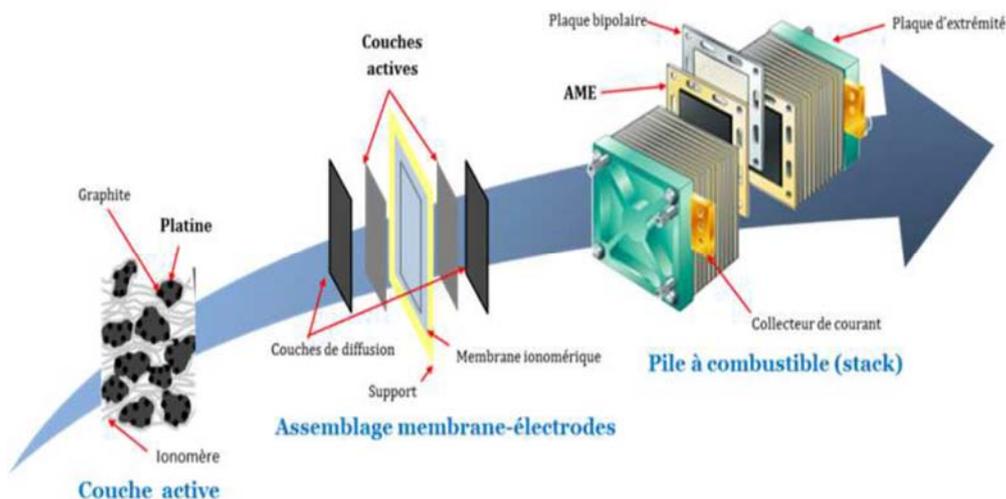


Figure I. 3 : Schéma d'une pile à combustible de type PEMFC.

4.2 Description de la cellule à combustible PEMF

La pile à combustible PEMC est constituée d'un empilement de cellules élémentaires. Celles-ci sont composées d'un assemblage regroupant les électrodes (anode et cathode), l'électrolyte (membrane), les couches de diffusion et les plaques bipolaires [5]. La Figure I. 4 illustre les différents composants de la cellule.

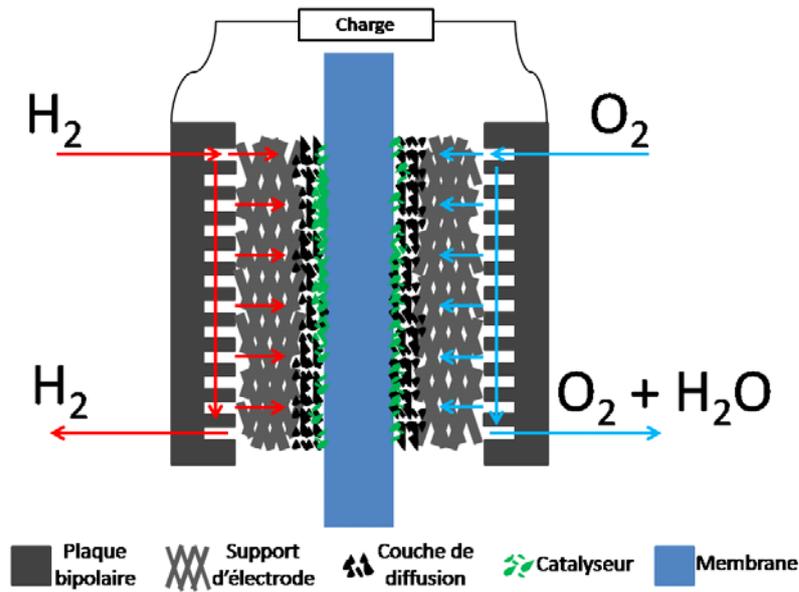


Figure I. 4 : Assemblage d'une cellule élémentaire

4.2.1 Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires servent à la distribution des gaz, à la collecte des électrons et à l'évacuation des produits de la réaction (l'eau à la cathode). Elles sont généralement usinées à partir de plaques de graphite haute densité. Ce matériau présente une forte conductivité électronique et une bonne résistance aux corrosions, acide de la membrane et oxydante du milieu réactionnel. Une description technique des plaques bipolaires produites par Nedstack est donnée dans [6].

Ces plaques sont dites bipolaires car elles assurent simultanément l'alimentation en gaz des deux cellules les encadrant dans le cas d'empilement de cellules. Ainsi, une plaque apporte l'oxygène du côté cathodique et l'hydrogène du côté anodique de la cellule suivante. Ces plaques permettent alors l'alimentation en parallèle des deux pôles d'une pile.

Les canaux d'alimentation gravés dans la plaque doivent pouvoir assurer une alimentation uniforme en gaz sur toute la surface de la pile et une évacuation efficace de l'eau liquide. Les différentes structures géométriques existantes sont données dans la Figure I. 5 : a) structure points en carré, b) structure serpents, c) structure stratifiée, d) structure cascade.

La géométrie habituellement adaptée dans les piles PEM est un prisme parallèle de plusieurs canaux de section rectangulaire serpentant sur la surface de la plaque (Figure I. 5(b)). Le nombre de canaux et leurs dimensions conditionnent fortement le transport des gaz et de l'eau dans la cellule.

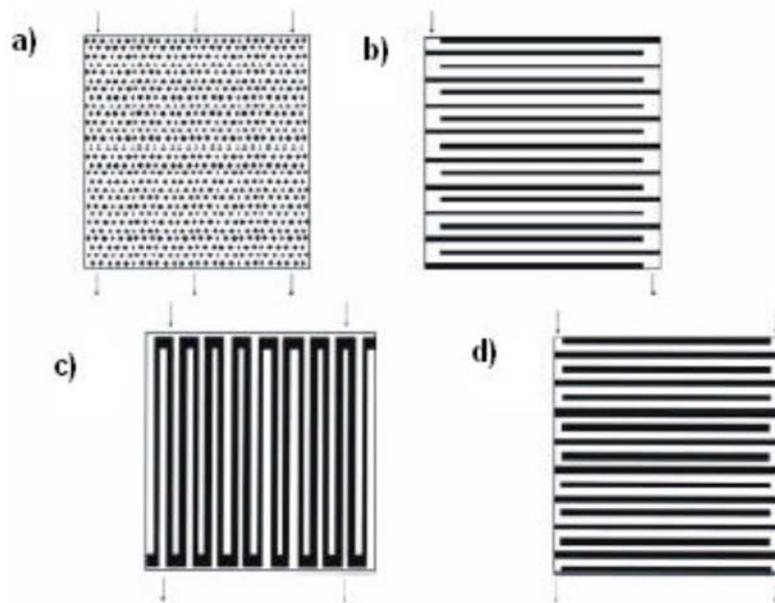


Figure I. 5 : Différentes structures géométriques de canaux

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

L'ensemble de ces circuits internes rend l'épaisseur des plaques importante (supérieure à 1 mm). La compacité et le poids sont encore des facteurs à améliorer pour une réduction de l'encombrement et de l'inertie de la pile. Actuellement, les recherches s'orientent vers des plaques composites pour gagner en densité et compacité. Cependant, les plaques métalliques sont toujours l'objet d'études.

4.2.2 Les couches de diffusion

Les couches de diffusion de quelques centaines de μm ont un rôle double : assurer une répartition uniforme des réactifs sur la surface des électrodes et permettre le transfert des électrons de l'anode vers la cathode via le circuit externe. Ces couches doivent donc être conductrices et poreuses. Des feutres de carbone [7] ou des mousses métalliques sont généralement utilisées.

De plus, afin de faciliter l'évacuation de l'eau produite en pile, ces couches sont traitées au Téflon. Ce traitement hydrophobe réduit les risques d'accumulation d'eau liquide qui peut réduire l'accès des gaz aux électrodes.

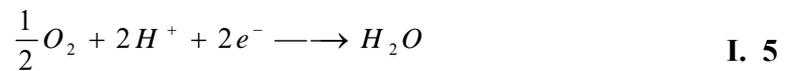
4.2.3 Les électrodes (anode et cathode)

Les électrodes anodique et cathodique sont les lieux des réactions électrochimiques.

L'anode, l'hydrogène est oxydé à l'aide du catalyseur (généralement du platine). La molécule d'hydrogène se scinde en protons et électrons :



A la cathode, les protons se recombinent avec les molécules d'oxygène pour former de l'eau. La réduction de l'oxygène se traduit par l'équation :



Les mécanismes réactionnels, à l'anode et à la cathode sont en réalité composés d'étapes intermédiaires faisant intervenir le platine, catalyseur de la réaction et les espèces adsorbées.

La complexité du mécanisme réactionnel à la cathode se traduit par des surtensions cathodiques nettement plus importantes que les surtensions anodiques.

Les électrodes doivent pouvoir assurer le transfert des protons depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène vers les sites de réduction de l'oxygène via la membrane. De même, les électrons produits à l'anode doivent pouvoir être évacués puis redistribués à la cathode par le circuit extérieur. Ainsi, les électrodes doivent assurer une bonne conductivité ionique et électronique. Pour cela, elles sont constituées d'un mélange intime de carbone (conducteur électronique), d'électrolyte (conducteur protonique) et de platine (catalyseur). Ces zones de triple contact, comme illustré sur la Figure I. 6, sont nécessaires à leur bon fonctionnement.

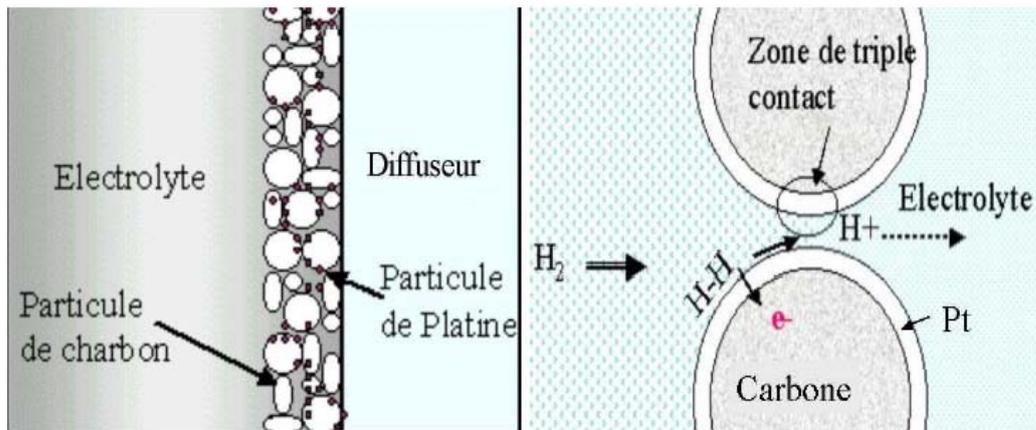


Figure I. 6 : Structure des électrodes (à gauche) et point triple (à droite).

4.2.4 Membrane

L'électrolyte, ou membrane, constitue un des éléments principaux de la pile PEMFC. Son rôle est multiple et les performances de la pile dépendent fortement de ses caractéristiques mécaniques, électriques et chimiques. Elle assure notamment la séparation des deux compartiments anodique et cathodique.

La structure de la membrane Nafion, principal type de membrane commercialisée par *Dupont de Nemours*, est donnée sur la Figure I. 7 . Cet électrolyte est un polymère présentant des groupements acides sulfonates SO_3^- [8] qui permettent le transfert des protons de l'anode à la cathode. La quantité de groupements ioniques dans la membrane est généralement traduite en termes de poids équivalent (EW) de polymère. Les membranes sulfonates doivent présenter un poids équivalent compris entre 1100 et 1350 g/mol , soit entre $0.714 \cdot 10^{-3}$ et $0.909 \cdot 10^{-3} mol/g$, pour les applications envisagées [9]

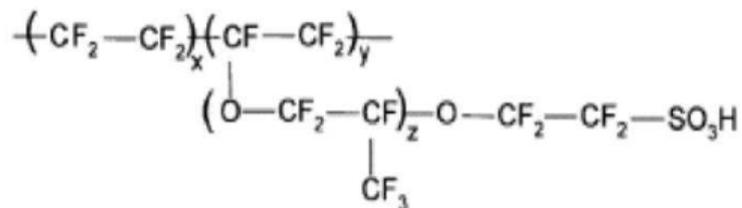


Figure I. 7 : Structure de la membrane Nafion.

Afin de limiter les pertes de rendement, les membranes doivent être imperméables aux gaz (notamment à l'hydrogène, de petite taille moléculaire) et isolants électroniques. En effet, si les gaz peuvent migrer par diffusion d'un compartiment à l'autre, les deux demi-réactions (I.4) et (I.5) sont

localisées au même endroit. Les électrons ne sont alors plus obligés de circuler dans le circuit externe pour se recombinaer à l'autre électrode. De même, tout électron pouvant traverser directement la membrane se traduit également par une consommation de réactifs sans production de courant (toute l'énergie est dégradée en chaleur). Ces phénomènes engendrent une consommation de réactifs sans production d'énergie électrique qui réduit le rendement électrique global.

Les épaisseurs des membranes actuelles sont comprises entre 50 et 200 μm et les surfaces utilisées sont fonction de la puissance désirée.

4.3 Description du Stack

Une cellule de PAC n'est capable de fournir qu'une faible tension entre ces bornes. Pour obtenir une tension de sortie correspondante à la charge électrique placée aux bornes de la PAC, il est nécessaire d'empiler plusieurs cellules en série pour former un Stack [10].

Dans un Stack (Figure I. 8) toutes les cellules sont alimentées en même temps et parallèlement par de l'hydrogène et de l'oxygène à travers les canaux de distribution des plaques bipolaires. Au niveau de chaque cellule, les électrons libérés par l'oxydation de l'hydrogène à l'anode sont collectés par les plaques bipolaires et ramenés à la cathode de la cellule précédente. Une partie de l'eau produite du côté cathode se diffuse vers l'anode à travers la membrane et sort avec l'hydrogène en excès. Une autre partie est évacuée directement avec l'oxygène en excès du côté cathode. Les canaux de distribution des gaz sont reliés ensemble à travers les composants des cellules avec une entrée et une sortie au niveau des plaques terminales [11].

Le dimensionnement du Stack est déterminé en fonction de la conception et du cahier des charges de la PAC. Nous disposons de deux degrés de liberté pour choisir les dimensions du Stack :

- ✓ Le nombre de cellules empilées en série pour déterminer la tension de sortie totale aux bornes du Stack. La tension nominale élémentaire d'une cellule étant de l'ordre de 0,7V, la tension de sortie totale est égale à la tension élémentaire multipliée par le nombre de cellules.
- ✓ La surface d'une cellule pour déterminer le courant maximal que le Stack peut délivrer. Ce courant est proportionnel à la surface de contact des gaz avec les électrodes. En effet, plus cette surface de contact est grande, plus le nombre de molécules d'hydrogène qui

CHAPITRE I : Etat de l'art pile à combustible PEMFC

réagissent, est grand, i.e. plus d'électrons libérés. On parle alors d'une densité de courant du Stack qui représente la quantité de courant fournie par unité de surface de la cellule.

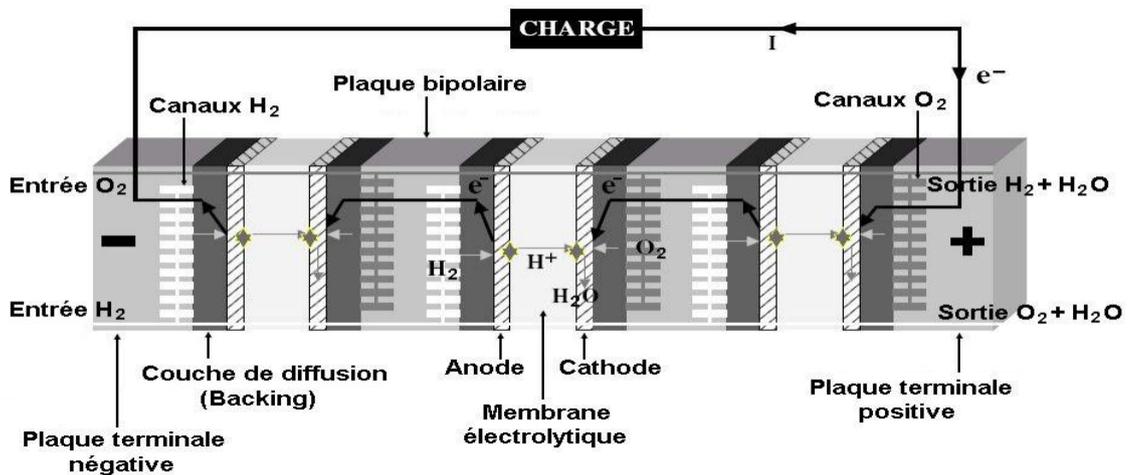


Figure I. 8 : Empilement de cellules (Stack)

Cependant, le dimensionnement du Stack est encadré par des limites technologiques relatives au nombre de cellules, à la densité de courant et à la surface de contact. En effet, le nombre maximal de cellules est égale à 100 dans le cas de plaques bipolaires en graphite et la densité de courant ne peut pas dépasser 1A/cm² avec une surface limitée à 800cm².

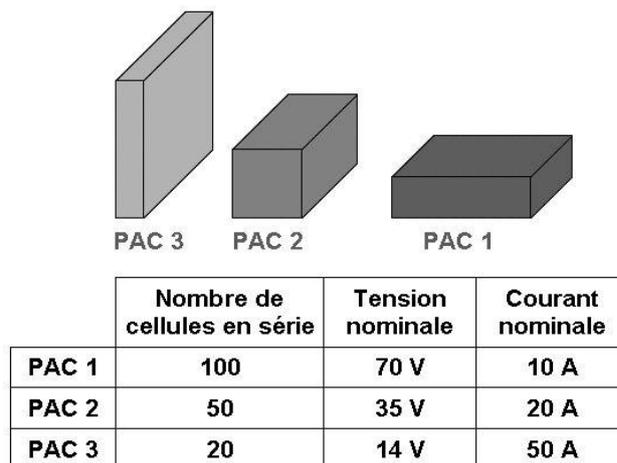


Figure I. 9 : Modularité d'un stack : 3 Exemples de conception d'une PAC de 700W

Ainsi, le Stack est conçu suivant la puissance demandée par le cahier des charges, en ajustant le nombre de cellules à empiler et la surface d'une cellule.

4.4 Environnement de la pile PEMFC

Le stack est intégré dans un système de gestion des courants électriques et de régulation des flux de réactifs comme montre la **Figure I. 10** et produits permettant la régulation des paramètres suivants:

- Températures
- Pressions des réactifs
- Humidification de la membrane.

L'air est mis en pression par un compresseur et le refroidissement du système est assuré par la circulation d'un fluide caloporteur grâce à des pompes. Le débit d'oxygène à la cathode est régulé afin d'obtenir un ratio stœchiométrique entre 1,5 et 2 par rapport à l'hydrogène ce qui permet une bonne évacuation de l'eau formée. L'humidité des gaz est régulée grâce aux systèmes humidificateur et condenseur.

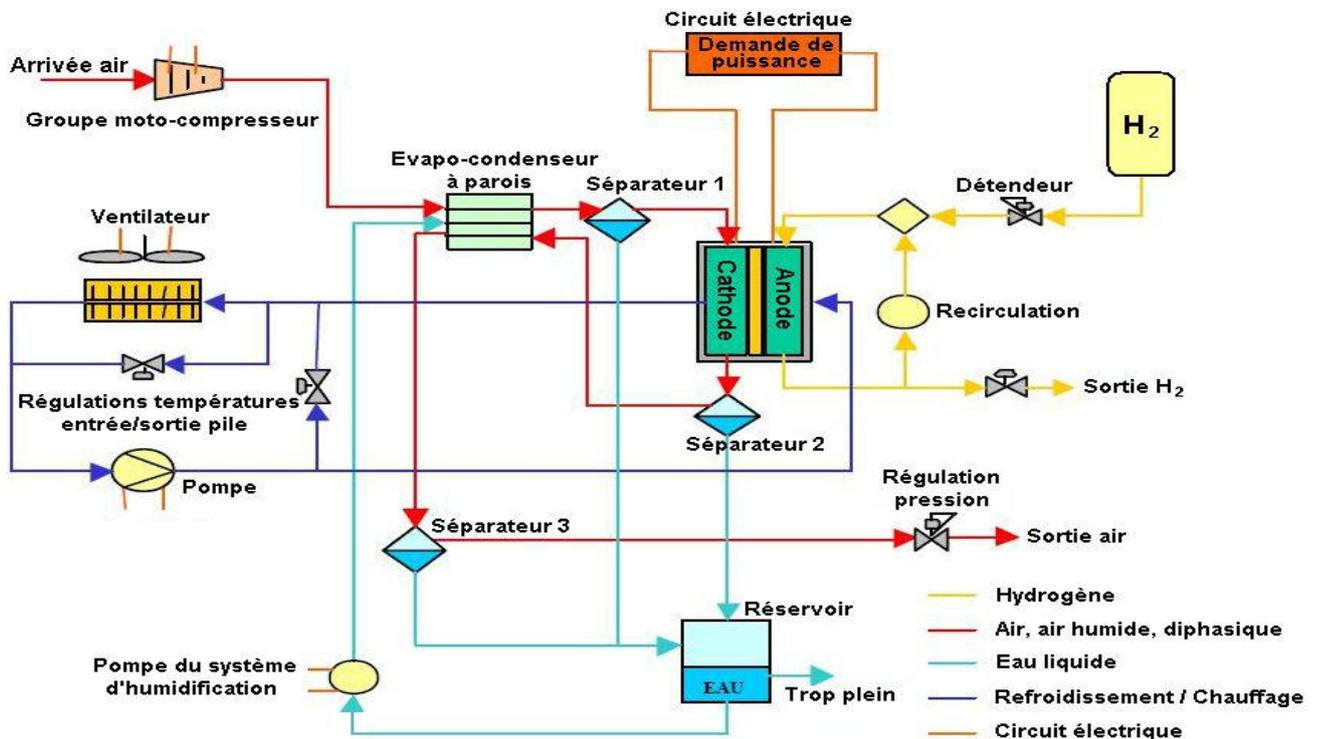


Figure I. 10 : Architecture du système PAC complet

4.5 Performances et avantages des PEMFC

En tant que convertisseur d'énergie, les principaux avantages des piles à combustible de type PEMFC sont les suivants :

- Une grande densité massique énergétique face aux systèmes alternatifs aux moteurs à combustion interne comme le montre le diagramme de Ragone.
- Un rendement élevé (nettement supérieur au rendement de Carnot d'un moteur thermique), le rendement nominal d'une pile de type PEMFC est compris entre 50 et 60%, [2][12].
- Une souplesse d'utilisation (arrêt et démarrage quasi-instantanés).
- Un fonctionnement impactant faiblement l'environnement (dégagement d'eau et de chaleur),
- Un fonctionnement relativement silencieux (peu d'organes sont en mouvement).

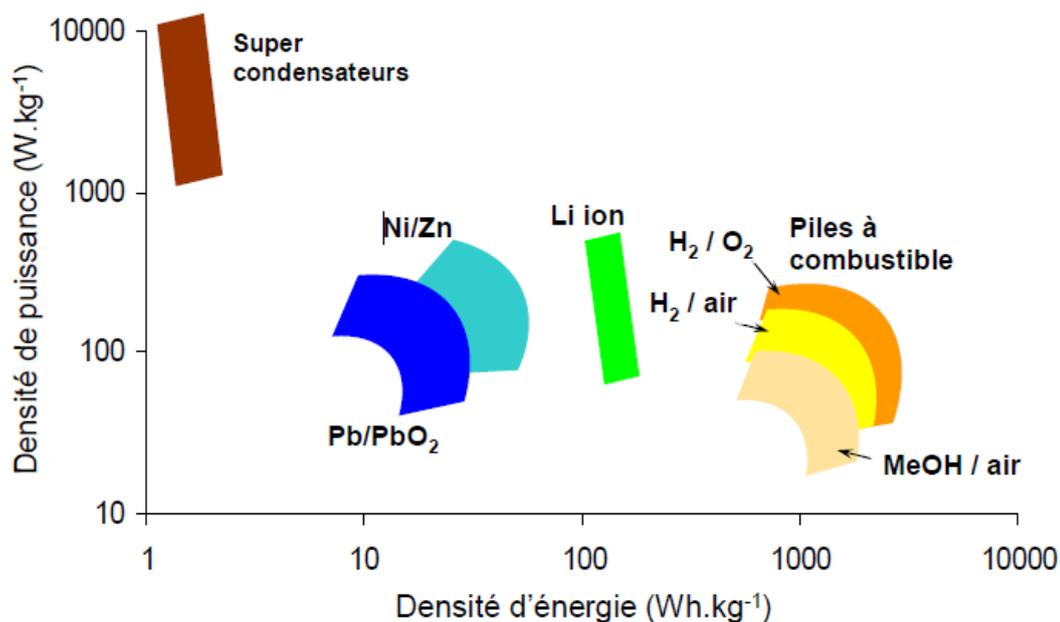


Figure I. 11 : Diagramme de Ragone [13].

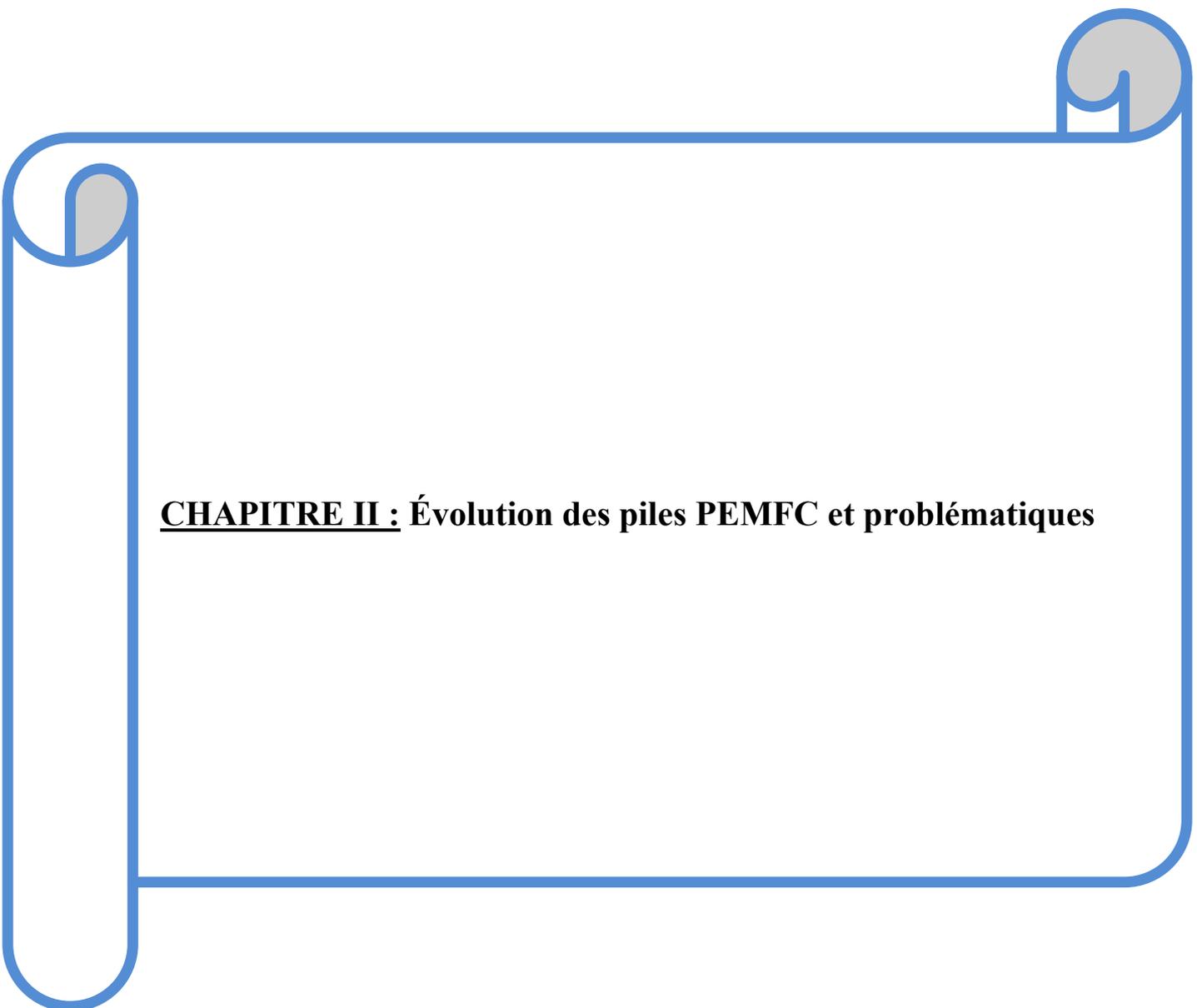
Les principaux inconvénients freinant le développement des PEMFC sont :

- L'utilisation de métaux précieux en tant que catalyseurs de réaction.
- La difficulté de stockage de l'hydrogène (stockage sous pression ou dans des métaux comme le magnésium[14]).
- Leur durabilité.

La durabilité des PEMFC est un verrou technologique important. La durée de vie permettant une commercialisation est aujourd'hui fixée entre 5 000 h pour un système pour la propulsion d'une voiture et 40 000 h pour une application stationnaire [15][16]. La limite pour l'application automobile est calculée en faisant les hypothèses suivantes : une voiture roule à 50 km.h⁻¹ en moyenne et peut parcourir approximativement 250 000 km sur sa durée de vie.

5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons commencé par une introduction générale sur les piles à combustible, en débutant par un bref historique qui donne un aperçu du développement de la PaC depuis 1839. Les différents types de pile sont présentés puis classés selon la puissance, le rendement et l'application. Ensuite nous avons exposé le principe de fonction de la pile à basse température ainsi que une description détaillée de chaque élément constituant une cellule. Enfin de chapitre nous avons présenté l'environnement de la pile en particulier les accessoires qui participe à son fonctionnement.



CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

1 Introduction

Récemment, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) ont connu un énorme développement. Dans cette partie, nous présenterons les dernières évolutions et les défis exigeants de la pile PEMFC. Les développements ont touché plusieurs parties, en particulier, la modélisation des phénomènes, la conception de la pile, les matériaux qui la constituent et les performances obtenues. Nous allons aussi exposer les améliorations techniques apportées pour optimiser les performances des piles à combustible PEMFC. Le point sera mis sur les différentes modélisations utilisées pour simuler le comportement de ces piles et les faiblesses présentées par ces modèles.

2 Evolutions technologiques de la pile PEMFC

2.1 Applications portables

Les applications portables sont des systèmes de petites puissances (moins de 1 kW) alimentant des objets destinés à être transportés. L'utilisation des PEMFC pour ces applications est sensiblement la même que les batteries (celles aux Lithium-ion notamment). Il s'agit d'alimenter des dispositifs électroniques tels que les téléphones (**Figure II. 1**) ou les ordinateurs portables. Pour ce segment, l'argument majeur des PEMFC face aux batteries est le temps de chargement. Alors que pour une batterie classique le temps de recharge se compte en heures, le remplissage d'un réservoir d'hydrogène ne prend que quelques secondes (ou minutes). Toutefois, les récents progrès technologiques des batteries rendent difficile l'émergence des PAC dans ce domaine.



Figure II. 1 : Chargeur de téléphone mobile hybride batterie Li-ion/PEMFC (1.400 mAh), myFC Power Trekk [17]

2.2 Applications dans le domaine du transport

Concernant le domaine de l'automobile, la réduction des émissions de CO₂ exige l'utilisation de technologies propres. Les PAC sont une solution innovante pour la traction automobile, complémentaire aux véhicules à batteries déjà commercialisés.

La commercialisation de véhicules électriques de ville a vu le jour dans les années 90. Renault et PSA Peugeot Citroën ont équipé différents modèles avec des batteries Nickel-Cadmium (Ni-Cd) entre 1995 et 2005. Les véhicules commercialisés proposaient alors une autonomie d'environ 80 km [18]. Mais l'utilisation du cadmium, élément très toxique et polluant dont le recyclage s'avère difficile, a contribué à l'interdiction de vente de ces véhicules en 2006. Parallèlement, d'autres technologies de batteries ont été effectuées par l'hybridation avec un moteur thermique. C'est le cas des batteries Nickel-hydrure métalliques (Ni-MH) équipant les Toyota Prius fabriquées depuis 1997.

Récemment, des véhicules 100 % électriques équipés de batteries au Lithium (Li) ont été mis sur le marché comme la BMW-i3 1 présentée en automne 2013 (Figure II. 2). Quelques mois auparavant, Renault lançait sa Zoé, concept 100 % électrique (Figure II. 3).



Figure II. 2 : BMW-i3 électrique mise sur le marché en 2013.



Figure II. 3 :Renault Zoé électrique mise sur le marché en 2016[19]

Si les perspectives de véhicules 100 % électriques restent attractives, des interrogations demeurent. Ainsi, les aspects environnementaux, ceux liés au recyclage des batteries Lithium (points détaillés[20] [18], la faible autonomie, la durée de recharge des batteries sont jugés comme des points négatifs par les consommateurs. Comme alternative, les constructeurs automobiles ont envisagé les PEMFCs. En effet, celles-ci offrent une autonomie plus importante que celle offerte par les batteries. De plus, les PEMFC ne requièrent pas de long temps de charge, car l'hydrogène est stocké dans un réservoir extérieur. Son remplissage identique à celui des véhicules classiques (essence, diesel, ou GPL) s'effectue en quelques minutes.

Plusieurs constructeurs automobiles (Daimler, Toyota, Honda, Nissan, GM, Ford, Volkswagen, Hyundai, Mercedes, etc.) proposent aujourd'hui des automobiles dotées de PEMFC (prototypes, démonstrateurs ou modèles de série). Le Coréen Hyundai a décidé de produire 1 000 exemplaires de sa ix35 fuel cell d'ici la fin 2020. L'objectif est d'encourager le développement des infrastructures nécessaires à la distribution de l'hydrogène qui constitue un problème. Hyundai commercialisera son modèle à plus grande échelle dès 2020. La ix35 fuel cell (Figure II. 4) est équipée d'une PEMFC d'une puissance de 100 kW et d'un réservoir pouvant contenir 5,64 kg d'hydrogène à 700 bars. Il dispose de 594 km d'autonomie avec un seul plein [22]. Malheureusement, aucune donnée, quant au coût de fabrication et à la durée de vie de la PEMFC, n'a été communiquée par Hyundai.

CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

Toyota a annoncé la commercialisation de sa Mirai (Figure II. 5). Elle est équipée d'une PEMFC d'une puissance de 114 kW (480 km d'autonomie) et de batteries types Ni-MH qui diminuent le temps de réponse de la P à C lors des phases d'accélération [23]. Commercialisée en décembre 2014 au Japon, la Mirai devrait être sur le marché européen dès 2018, à un tarif de 66.000 € hors taxes (soit l'équivalent de trois Renault Zoé)[23].



Figure II. 4 : Hyundai ix35 fuel cell



Figure II. 5 : Toyota Mirai à pile à combustible (PEMFC) commercialisée depuis décembre 2014 au Japon.

Les PEMFCs sont utilisées aussi au niveau des véhicules de manutention et des chariots élévateurs, ces derniers représentent un marché relativement important. En 2009, l'état américain en

CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

a subventionné le développement auprès de certaines multinationales (Coca-Cola, Fedex, Walmart, BMW, etc.). En 2011, des commandes non subventionnées s'en sont suivies. En 2013, l'usine de BMW à Spartanburg (États-Unis) recensait 275 chariots équipés de PEMFC. Ce constat incita BMW à réfléchir sur l'installation d'infrastructures de production d'hydrogène, in situ, à partir de méthane.

D'après l'association des chariots industriels (Industrial truck association), le marché européen du secteur est 56 % plus important que celui nord-américain [24]. Dans cette perspective, concernant le marché européen, les industriels Plug Power et Air Liquide ont créé HyPulsion. Pour son site de Lyon et dès 2013, IKEA a commandé 20 chariots élévateurs (**Figure II. 6**) et plusieurs stations de distribution d'hydrogène. D'autres projets sont en cours de développement et concernent l'utilisation de PEMFC pour des véhicules utilisés dans les aéroports (manutention ou remorquage des avions).



Figure II. 6 : Chariot élévateur HyPulsion. Avec une puissance de 10 kW et de l'hydrogène stocké à 350 bar, le chariot a une autonomie de 8 heures et le plein d'hydrogène s'effectue en 3 minutes[25] .

2.3 Applications stationnaires

Une autre forme d'application des PEMFCs c'est les applications stationnaires de grande puissance nécessitant des milliers de Watt. Ces systèmes sont destinés à la production d'électricité (en continu ou non) de nature à inclure de la cogénération (puissance > 100 kW) ou de la micro-cogénération (< 100 kW). Ces applications regroupent trois sous catégories :

CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

- ✓ La production d'électricité et de chaleur pour des bâtiments collectifs ou individuels,
- ✓ L'alimentation électrique de secours (ou backup Power),
- ✓ L'alimentation électrique de sites isolés (hors bâtiment).

La production d'électricité et de chaleur. Les PEMFC offrent la possibilité de coupler la production d'électricité et de chaleur dédiée aux bâtiments collectifs ou individuels. Tokyo Gas Co, ltd et Panasonic Corporation, pionniers dans ce domaine ont présenté leur dernière version de l'Ene-Farmhome fuel cell en avril 2013. Cette chaudière électrogène à usage individuel (Figure II. 7), d'une puissance thermique de 20 kW alimentée au gaz naturel, assure la production d'hydrogène et alimente la PaC.

Contrairement à une chaudière classique ne produisant que de la chaleur, les chaudières électrogènes fabriquent également de l'électricité (entre 200 et 700 W). Celle-ci permet à la chaudière de fonctionner en cas de panne de courant (mesure post-Fukushima). Pour l'Ene-Farm home fuel cell, le constructeur assure un rendement électrique de 40 %. Dans le cas d'une micro-cogénération, le rendement peut atteindre 95 % (en référence au PCI de l'hydrogène). D'après le fabricant, cette chaudière autorise une réduction de 37 % de la consommation de l'énergie primaire et une réduction de 49 % des émissions de CO₂ par rapport à une chaudière traditionnelle au gaz naturel. En effet, le coût énergétique d'un système PaC avec micro-cogénération est moins élevé que celui d'une production « classique » d'électricité et de chaleur (exemple : centrale thermique utilisant un cycle combiné + chaudière à gaz) [26]. Cette technologie est très employée en Asie, où on recense 40 000 unités vendues, dont la moitié par Panasonic. Bien que ces systèmes aient atteint un seuil de maturité technico-économique, ils restent encore coûteux, autour de 20 000 € comparés à une chaudière classique, 1.000 € et une chaudière à condensation, 10 000 €.

En France, cette technologie semble prometteuse pour les maisons individuelles neuves et rénovées, dans la perspective de la labellisation de performance énergétique (RT 2020 : bâtiment à énergie positive ou BEPOS3). De plus, l'emploi d'hydrogène « vert » permet d'obtenir un cycle de production de chaleur sans pollution. Dans cette perspective, un consortium d'experts mené par GRDF, l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) et l'industriel Viessmann s'intéresse au développement de cette technologie.



Figure II. 7 : Pile à combustible Ene-Farm home fuel cell type PEM d'une puissance de 20 kW thermique et 200 à 700 W électrique développée par Tokyo Gas et Panasonic.

3 Evolutions commerciaux

3.1 Evolution des ventes

La technologie PEMFC prime sur le marché, car elle répond à de nombreuses applications portables et stationnaires. Ainsi, une cellule élémentaire peut délivrer jusqu'à $1 \text{ W}=\text{cm}^2$ (par exemple $0,7 \text{ V}$ à $1,4 \text{ A}=\text{cm}^2$) [27]. Un assemblage de cellules (stack) permet d'obtenir des puissances élevées et variables ; celles - ci dépendent du nombre de cellules, de la surface active et du courant.

Si l'intérêt pour les PEMFC demeure important, les systèmes conçus et développés sont toutefois des prototypes. Néanmoins, la technologie évolue grâce aux industriels et aux pouvoirs publics pour transformer ces prototypes en modèles de série. Nous examinerons ci-après quelques exemples relevant de trois grandes catégories d'applications : portables, transport et stationnaires.

La **Figure II. 8** montre la répartition des ventes de PàC de 2012 à 2017[19]. En 2012, les PàC regroupaient essentiellement des PEMFC (60 %) et des DMFC (40 %) ; en 2013 les PEMFC représentaient 88 % des ventes. Le nombre de PEMFC vendu a sextuplé. Il importe, Figure II. 9 de prendre en considération pour les différents types de PàC, la puissance électrique [19]. Depuis 2012, en termes de puissance, les PEMFC ont peu évolué. Néanmoins, les ventes des SOFC et des MCFC

CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

ont beaucoup augmenté, plus particulièrement en Asie et aux USA. À la lumière de ces quelques données, il apparaît que le développement des PEMFC s'inscrit dans une dynamique de croissance.

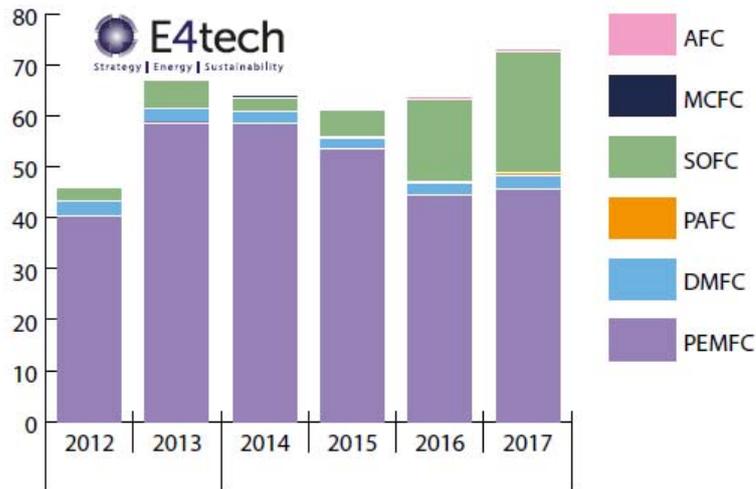


Figure II. 8 : Nombre annuel d'unités vendues entre 2012 et 2017 selon les différents types de piles [9].

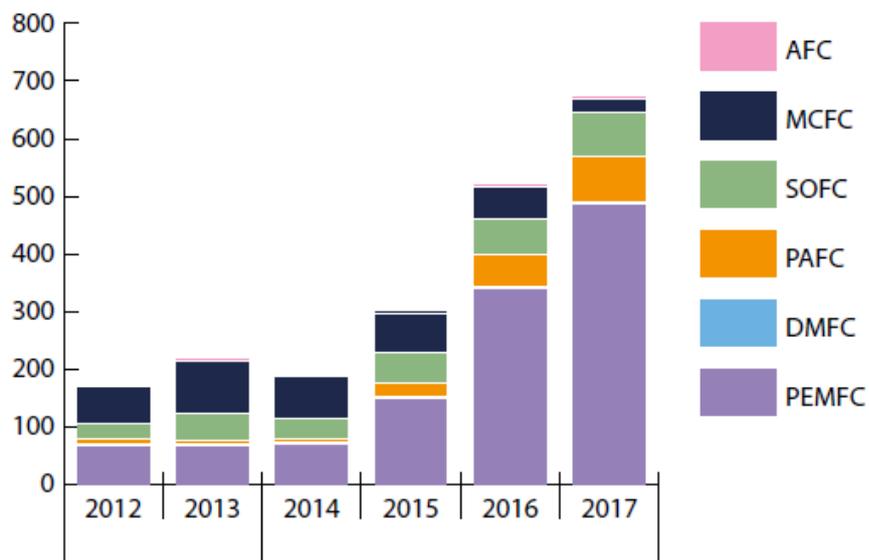


Figure II. 9 : Répartition annuelle de la puissance électrique vendue (en MW), pour les différentes PàC, entre 2012 et 2017 [9].

3.2 Evolution du Coût de fabrication des systèmes PEMFC

D'après la **Figure II. 10**, nous remarquons que les électrodes (platine + carbone) constituent 50 % du prix d'un stack. De ce fait, de nombreux efforts ont été faits ces dernières années, visant à diminuer la quantité de platine qui est utilisée dans la fabrication des électrodes : celle-ci a été divisée par deux depuis 2006. Le coût par unité de puissance des systèmes PEMFC atteignait 55 \$=kW en 2014 contre 124 \$=kW en 2006 (**Figure II. 11**)[28].

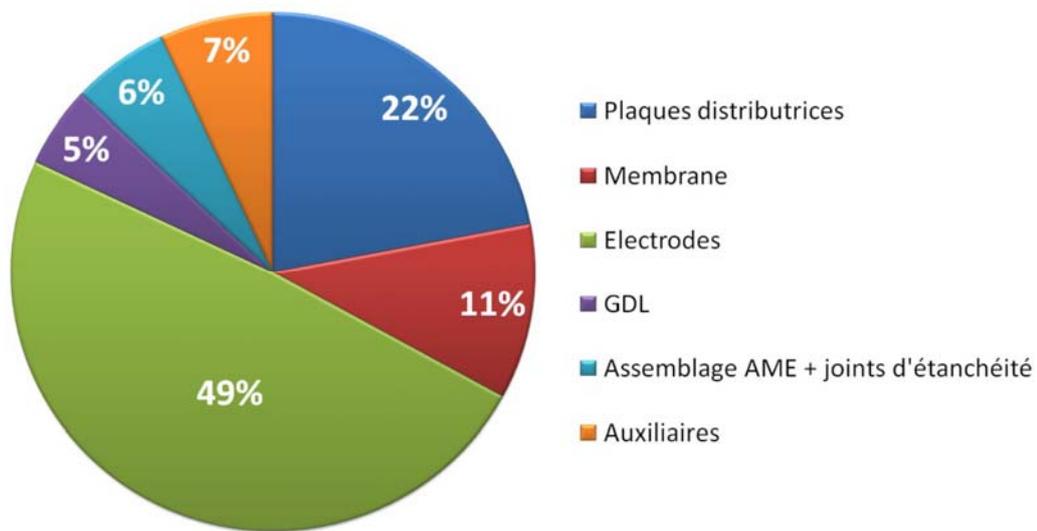


Figure II. 10: Répartitions des coûts d'un stack selon les différents éléments constitutifs. Données issues du DoE [28].

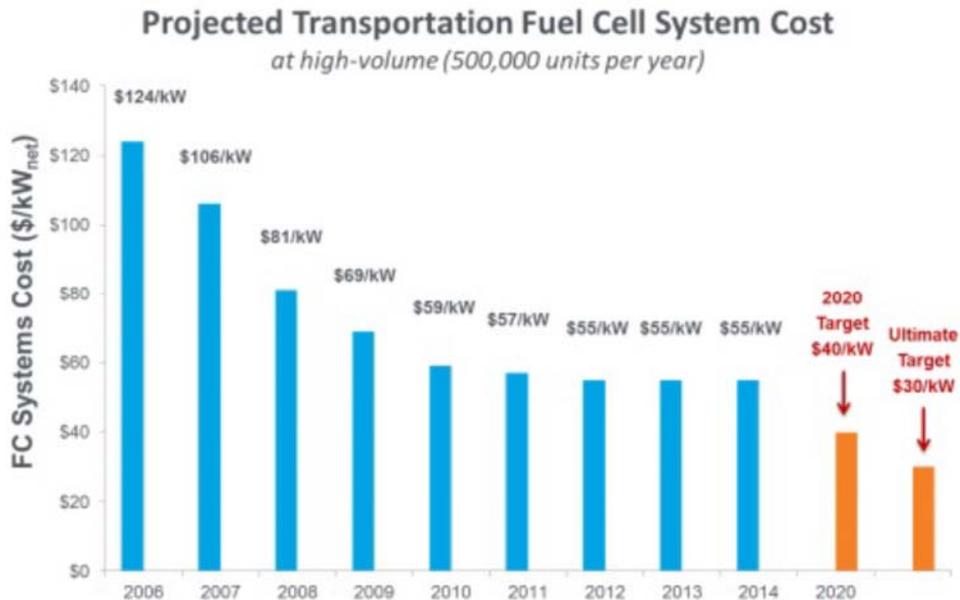


Figure II. 11: Coût d'un système PEMFC en \$/kW depuis 2006 avec un objectif de 30 \$/kW. Estimations faites par le DoE pour un volume de production de 500.000 unités/an d'un système de 80 kWnet destiné aux applications automobiles [28].

Toutefois, le coût (55 \$/kW) demeure loin de celui déterminé pour 2006 par le département américain à l'énergie (Department of Energy, DoE), c'est-à-dire un coût de 30 \$/kW en 2015. En 2012, ces objectifs ont fait l'objet d'une réévaluation fixant un coût de production de 40 \$/kW 8 d'ici 2020 (Figure II. 11) avec à terme un objectif de 30 \$/kW. La raison de ce réalignement est la quantité de platine aux électrodes qui est constante (0,2 mgPt/cm²) et sa diminution se ferait au détriment des performances et de la durée de vie [50].

4 Les acteurs industriels de la pile à combustible de type PEMFC

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

- Ballard Power Systems (Canada)
- Areva /Héliion; Paxitech; Pragma Industries (France)
- 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.

5 Barrières et limitation d'une PEMFC

L'amélioration de la durée de vie des PEMFCs passe par la compréhension des mécanismes de dégradation qui touchent les différents éléments : la membrane, les électrodes, les couches poreuses et les plaques distributrices. Sous certaines conditions, les différents composants peuvent être soumis à des dégradations de nature chimique, électrochimique et/ou mécanique. Bien que de nombreux mécanismes de dégradations ont été mis en évidence ces dernières années, certains restent encore discutés[29][30][31]. Nous allons présenter dans la section suivante, les différents éléments composant une PEMFC et les principales dégradations associées.

5.1 Dégradation de la membrane

Dans les PEMFC, le rôle de l'électrolyte est assuré par une membrane polymère d'une épaisseur comprise actuellement entre 25 et 200 μm . La membrane garantit le transport des protons depuis l'anode vers la cathode tout en préservant une isolation électronique entre les deux compartiments. Par ailleurs, elle doit offrir une faible perméabilité aux gaz. Parmi les différentes familles de membranes utilisées dans les PEMFC (Figure II. 12), les membranes acides perfluoro sulfoniques (PFSA) répondent au mieux à ces critères [51, 80]. La structure chimique de ces membranes est rappelée par la Figure II. 13.

depuis le milieu des années 1960. Le Nafion est un polymère composé d'un squelette fluoro-carboné-hydrophobe (dérivé du poly-tétra-fluoro-éthylène -PTFE-) sur lequel sont greffées des chaînes pendantes se terminant par des groupements sulfonates (SO^-3) hydrophiles, neutralisés par un contre-ion (H^+ en milieu acide). Les membranes en Nafion se distinguent par une bonne conductivité protonique de l'ordre de $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, qui varie selon l'état d'humidification de la membrane. De plus, elles présentent une faible perméabilité aux gaz : inférieure à $10^{-12} \text{ molH}_2/\text{cm}^{-1}/\text{s}^{-1}/\text{kPa}^{-1}$ pour l'hydrogène et inférieure à $10^{-11} \text{ molO}_2/\text{cm}^{-1}/\text{s}^{-1}/\text{kPa}^{-1}$ pour l'oxygène [33]. Cependant, des dégradations de nature chimiques et/ou mécaniques peuvent être à l'origine d'une baisse de performance ou de durée de vie (par exemple, baisse de la conductivité protonique et/ou augmentation de la perméabilité aux gaz).

5.1.1 Mécanismes de dégradations chimiques

La dégradation chimique des membranes a été localisée in situ, par la présence d'ions dans les eaux produites aux électrodes. Dans le même temps, plusieurs produits de dégradation (acide fluorhydrique par exemple) ont été mis en évidence par le biais de techniques telles que la spectroscopie de masse ou la résonance magnétique nucléaire (RMN) [34][35][36]. Des tests ex situ de vieillissement du Nafion en présence de peroxyde d'hydrogène ont permis de mettre en évidence certains mécanismes de dégradation. Il s'agit de tests de « Fenton » recommandés par le DoE. Ce test consiste à traiter le Nafion dans une solution de H_2O_2 (concentrée à 30%) contenant des cations de métaux de transition[37]. Après plusieurs jours, l'analyse de la composition chimique de la solution permet de proposer des mécanismes de dégradation.

Parmi l'ensemble des mécanismes proposés dans la littérature, on citera celui de La Conti et al.[36] où la dégradation chimique de la membrane résulte d'une attaque par des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) ou hydro-péroxydes ($\cdot\text{OOH}$). La Conti et al. [36] proposent un mécanisme en cinq étapes :

1. A l'anode, la molécule de dihydrogène réagit sur le platine pour former deux radicaux d'hydrogène :



2. L'oxygène qui traverse la membrane (de la cathode vers l'anode) réagit avec les radicaux d'hydrogène pour former des radicaux hydroperoxydes :

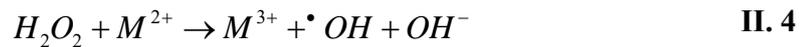
CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques



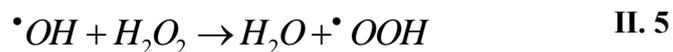
3. Les radicaux hydroperoxy les sont à l'origine de la formation de peroxydes d'hydrogène :



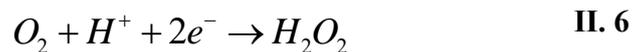
4. Les 3 (II.1) (II.2) (II. 3) réactions ci-dessus se déroulent à l'anode. Cependant les peroxydes d'hydrogène formés peuvent diffuser à travers la membrane (vers la cathode). Une rencontre avec un cation métallique de transition M^{2+} (venant de la dissolution du platine, de la corrosion des plaques bipolaires ou des impuretés liées aux réactifs ou aux processus de fabrication de la membrane [29][36][38][39][40] peut conduire à la formation de radicaux hydroxyles :



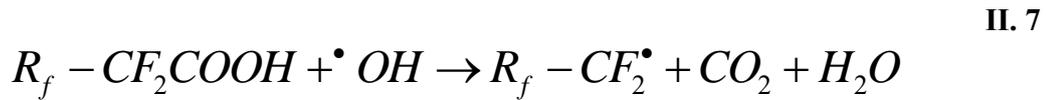
5. Finalement, le radical hydroxyle réagit avec une autre molécule de peroxyde d'hydrogène pour produire un radical hydro-peroxyde, cette fois-ci situé dans la membrane :



A noter que la réduction de l'oxygène à la cathode peut également être à l'origine de la formation d'une faible quantité de peroxyde d'hydrogène (II.6) : moins de 1% par rapport à la quantité d'eau formée [41]. Les peroxydes d'hydrogène formés par le biais de l'ORR (II.7) peuvent également conduire à la formation de radicaux hydroxyles et hydroperoxydes suivant les étapes (II.8) et (II.9).



Pour comprendre comment la formation de radicaux hydroxyles et hydroperoxydes dégrade la membrane, plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature. Parmi eux, on citera celui proposé par Curtin et al.[37] qui traduit l'attaque des radicaux hydroxyles sur les groupements carboxyles ($-CF_2COOH$) situés en bout de chaînes : équations (II.7) à (II.9) où R_f désigne la chaîne carbonée.



Les groupements terminaux du polymère contenant un proton labile (tels que $-CF_2COOH$) favorisent la dégradation par mécanisme radicalaire. Comme présenté ci-dessus, (II.7) à (II.9), le mécanisme de dégradation initié par le groupement $-CF_2COOH$ conduit à la consommation progressive des bouts de chaîne qui se transforment en groupements $-COOH$ (II.9). Ainsi, ce mécanisme conduit à une dépolymérisation de la membrane (ou unzipping mechanism). Dans le cas d'une utilisation en PEMFC, certaines conditions de fonctionnement peuvent accélérer la dégradation chimique de la membrane. Parmi les conditions de fonctionnement les plus endommageantes, on a le fonctionnement en circuit-ouvert (OCV). Dans ce cas, le crossover des gaz est maximal ce qui précipite la dégradation chimique de la membrane. En effet, à l'OCV les pressions partielles des réactifs sont élevées aux interfaces membrane/électrodes (pas de consommation de réactifs) ce qui favorise la perméation de l'hydrogène. Une faible épaisseur, une humidité des gaz importante et une température de fonctionnement élevée sont également des facteurs qui accélèrent la dégradation de la membrane [42].

5.1.2 Dégradations sous l'effet de contraintes mécaniques

En fonctionnement, les membranes sont soumises à des variations de température et d'humidité. La présence d'eau est à l'origine d'un gonflement de la membrane, tandis que l'augmentation de la température provoque une évaporation responsable de sa contraction. Ce phénomène répétitif de variations de température et d'humidité génère des contraintes mécaniques pouvant provoquer des fissures (cracks) ou des petits trous (pinholes) préjudiciables pour les performances. Les propriétés mécaniques du Nafion peuvent être déterminées à partir des courbes de traction qui lient la contrainte à la déformation. Elles se composent de deux parties : une partie élastique à faible déformation dont la pente donne le module d'Young et d'une partie plastique qui s'étend jusqu'à la rupture. La Figure II. 14 montre les propriétés mécaniques de différents AME soumis à des cycle d'humidité : 100 cycles avec une humidité relative (HR) comprise entre 30 et

CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

100% à 65°C [43]. Les résultats montrent une baisse de la résistance mécanique de la membrane, avec l'augmentation du nombre de cycles.

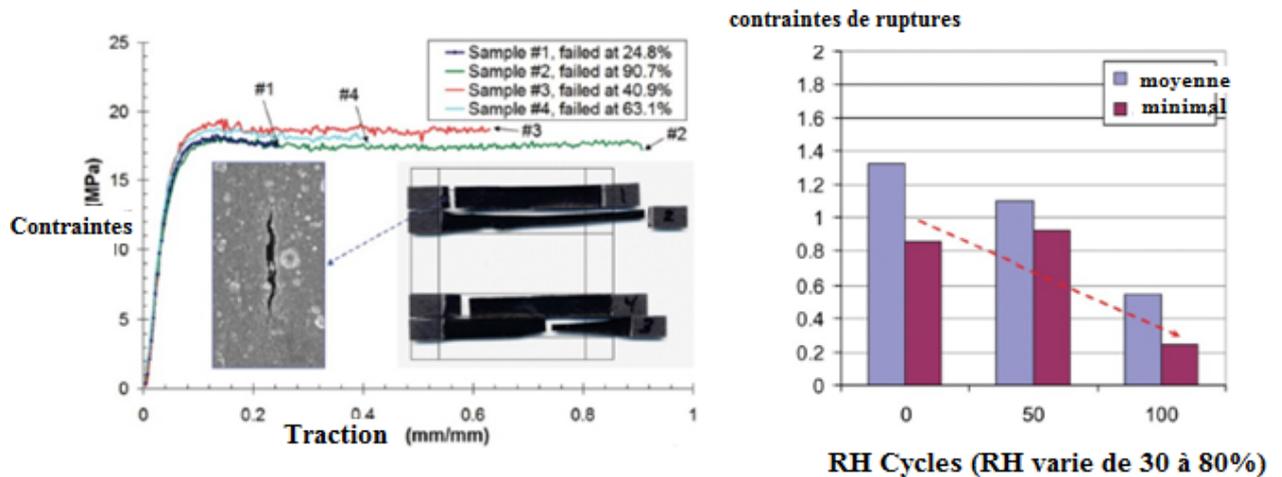


Figure II. 14: (Gauche) : courbes de traction d'un AME après 100 cycles où l'humidité relative varie de 30 à 80% à une température de 65°C. L'image de la micro-fissure est obtenue par microscopie électronique à balayage. (Droite) : contraintes de ruptures minimales et moyennes en fonction du nombre de cycles en humidité [43].

La résistance mécanique de la membrane est également dépendante de la température. La Figure II. 15 montre l'évolution des courbes contrainte-déformation pour du Nafion 112 à 50% HR pour différentes températures. Les membranes PFSA (acides perfluoro sulfoniques) ont une température de transition vitreuse comprise entre 100 et 150°C [44]. Ainsi une augmentation de la température conduit à une diminution de la phase amorphe, ce qui a pour conséquence de diminuer le module d'Young (et donc la contrainte à la rupture).

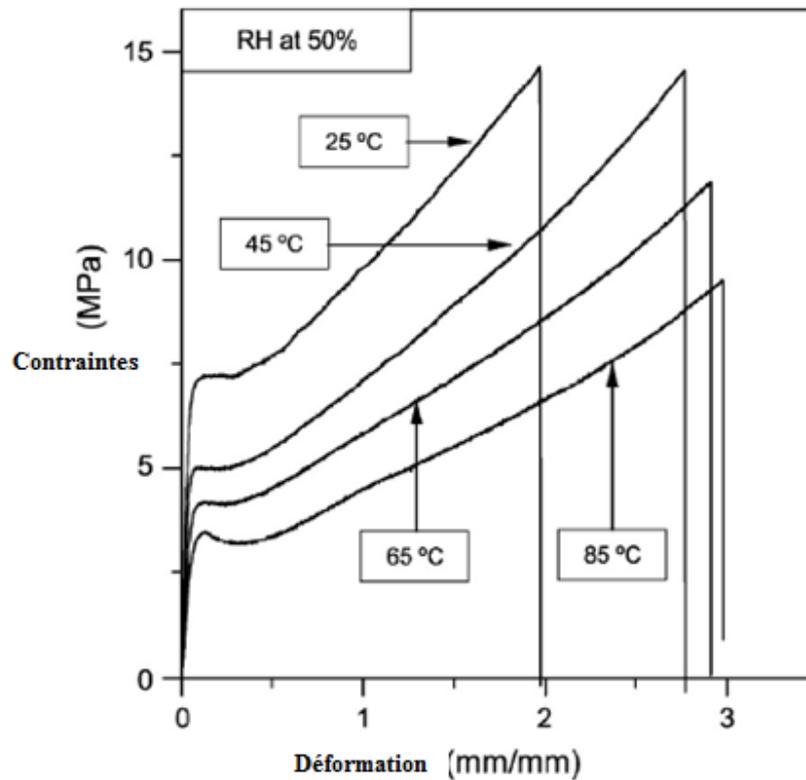


Figure II. 15: Courbes contrainte-déformation pour du Nafion 112 à 50% HR pour différentes températures [45].

Il faut noter qu'en plus de ces contraintes, il faut ajouter celles liées aux phénomènes de cisaillement/compression de la membrane causés par le serrage et la géométrie des plaques (dents/canaux). Une synthèse des causes et des effets des différents mécanismes de dégradation des membranes PFSA dans les PEMFC est proposée par de Bruijn et al.[31] (**Figure II. 16**).

CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

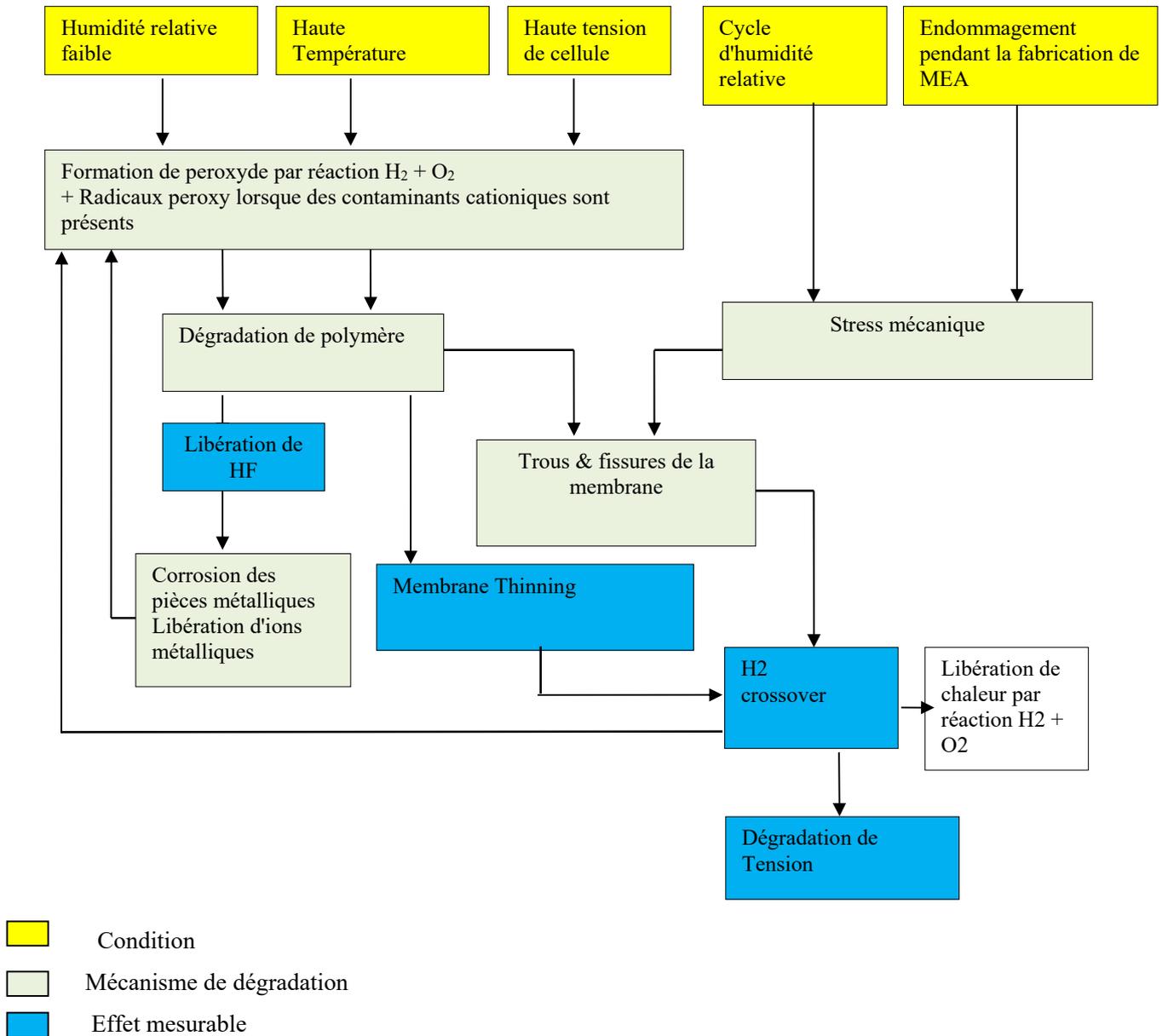


Figure II. 16:Facteurs affectant la durabilité de la membrane.

5.2 Dégradation des électrodes

Les électrodes (ou couches actives, CA) sont les lieux des demi-réactions électrochimiques: oxydation de l'hydrogène à l'anode et réduction de l'oxygène à la cathode. Elles doivent combiner plusieurs caractéristiques parfois antagonistes :

CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

- Supporter le catalyseur de réaction (platine ou alliages de platine).
- Permettre la diffusion des gaz jusqu'aux sites réactionnels et l'évacuation des produits (milieu poreux).
- Assurer la conduction ionique (présence de l'ionomère).
- Être conducteur électronique (support carboné conducteur).

Ces couches à la structure complexe (**Figure II. 17**) sont élaborées à partir d'une poudre de noir de carbone (taille des particules comprise entre 20 et 50 nm), de nanoparticules de platine (2 à 4 nm) et d'électrolyte [46]. Puisque la cinétique de l'ORR (Oxygen Reduction Reaction) est plus lente que celle de l'HOR (hydrogen oxidation reaction), la quantité de platine à la cathode sera plus importante. Typiquement pour les AME commerciaux, le chargement en platine à l'anode est de 0.05 à 0.2 mgPt/cm² et de 0.1 à 0.5 mgPt/cm² à la cathode [47][48].

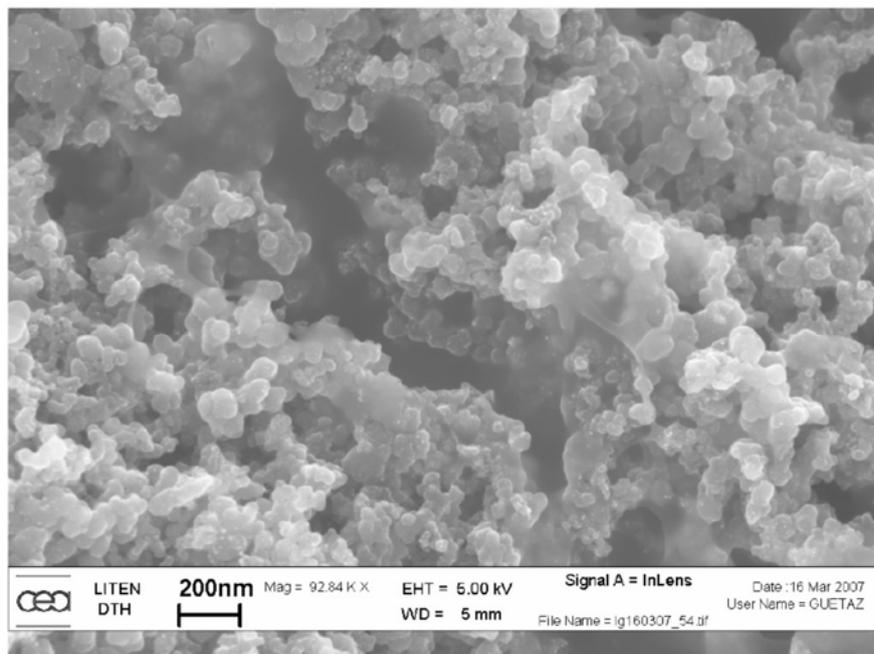


Figure II. 17:Image de couche active Pt/C réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) [48].

Suivant le procédé de fabrication, la couche catalytique peut être déposée soit sur la membrane (catalyst coated membrane, CCM), soit sur la couche de diffusion (catalyst coated substrate, CCS). Dans le cas d'un procédé CCM on parle d'assemblage membrane-électrodes AME (**Figure II. 18**), et dans le cas d'un procédé CCS, on parle d'ensemble gaz-diffusion électrodes (GDE). De nombreuses études ont montré que le procédé CCM (AME) offre de meilleures performances que le procédé CCS

(GDE). En effet, le transfert du catalyseur est plus limité sur la GDL que sur la membrane. De ce fait, le procédé CCM permet d'obtenir une meilleure connexion entre la membrane et l'ionomère de la couche catalytique [49][50][51][52][53][54].

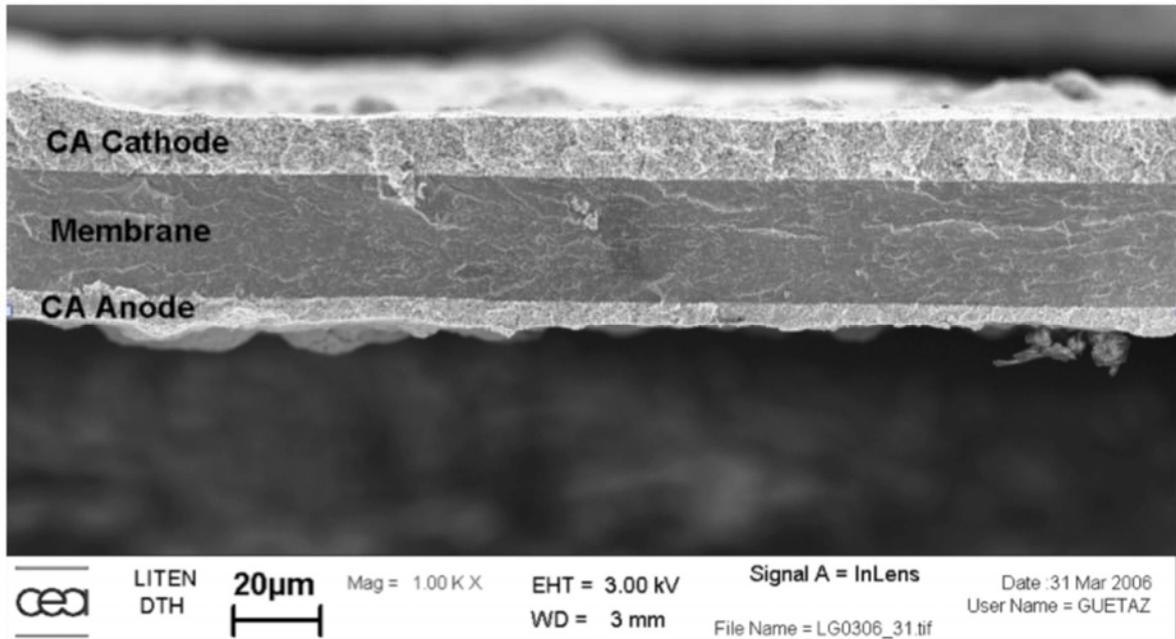


Figure II. 18: Coupe d'un AME (Nafion Pt/C) observé au MEB [48].

5.2.1 Sites réactionnels : concept de la zone de « triple contact »

Les réactions électrochimiques dans les électrodes se déroulent dans une zone confinée appelée « point de triple contact (Triple Phase Boundary, TPB) ». Ce concept a été introduit afin de faciliter la compréhension des mécanismes réactionnels. Il stipule que l'ORR et l'HOR ne peuvent avoir lieu qu'à l'interface entre le platine, le gaz et l'électrolyte [55]. La Figure II. 19(a) représente, de manière schématique, le mécanisme de TPB, dans le cas d'une électrode Pt/C (côté cathode).

En pratique, les mécanismes qui se déroulent au sein de l'électrode restent mal définis. La séparation de charges dépend d'un couplage complexe entre des processus réactionnels et de transports par diffusion [55]. Pour les PEMFC, les investigations pour caractériser la TPB (pour des électrodes types Pt/C et ionomère Nafion) restent difficiles à mettre en œuvre [55][56]. En effet, la structure de la couche catalytique se compose d'un mélange stochastique d'ionomère, de particules de platine, du support carboné pour former un réseau de pores. La Figure II. 19(b) est une observation

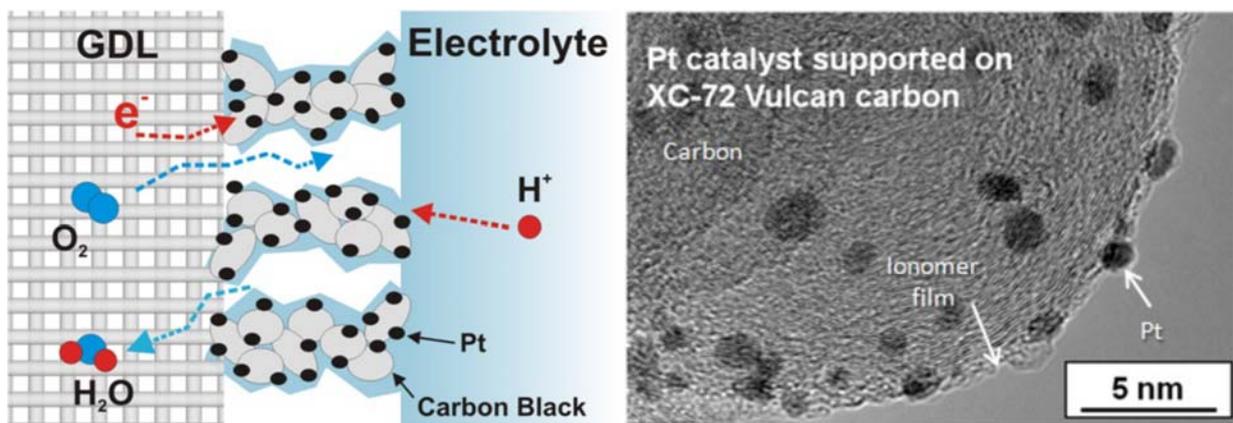
CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

au microscope électronique en transmission (MET) de nanoparticules de platine supportées par du carbone (Vulcan XC-72).

La présence du carbone permet d'assurer la conductivité électronique. Sa grande surface spécifique ($\approx 250 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le Vulcan XC-72) permet une grande activité catalytique[57][48]. La présence de l'ionomère garantit le passage des protons ; la structure poreuse de la couche catalytique (ainsi que de la GDL) permet d'assurer l'acheminement des réactifs et l'évacuation des produits. Puisque les électrodes sont des éléments stratégiques du cœur de pile (en termes de coût et de durée de vie), elles font l'objet de nombreuses recherches. Celles-ci s'orientent autour du catalyseur et de son support afin de (i) comprendre les mécanismes de dégradation et améliorer la durée de vie ; (ii) faire diminuer le coût des électrodes -cela passe également par la recherche de nouveaux matériaux.

5.2.2 Oxydation du support carboné

L'utilisation du carbone dans les électrodes est motivée par plusieurs critères. En plus d'être très disponible et moins coûteux, le carbone assure une bonne stabilité mécanique de l'électrode et une grande conductivité électronique. De plus, il résiste relativement bien à la corrosion en milieu oxydant (présence d'eau, d'air, potentiels élevés, membrane acide, etc.) [58].



(a) Représentation schématique

(b) Observation au MET

Figure II. 19 : Représentation schématique du mécanisme réactionnel dans la zone de triple contact (côté cathode)[27] . (b) : Observation au MET de nanoparticules de platine supportées par du carbone Vulcan XC-72[59] .

CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

Pour la plage de température couverte par les PEMFC, les cinétiques de corrosion du carbone sont lentes en dessous de 1 V [60]. Par ailleurs, la cinétique de formation du CO est souvent négligée face à celle du CO₂ [61][62]. Mas et al. [61] ont mesuré le taux de corrosion du carbone d'une électrode (type Pt/C) soumise à différents potentiels. Les résultats montrent que (à un instant donné) la cinétique de corrosion du carbone augmente significativement au-delà de 1 V (Figure II. 20).

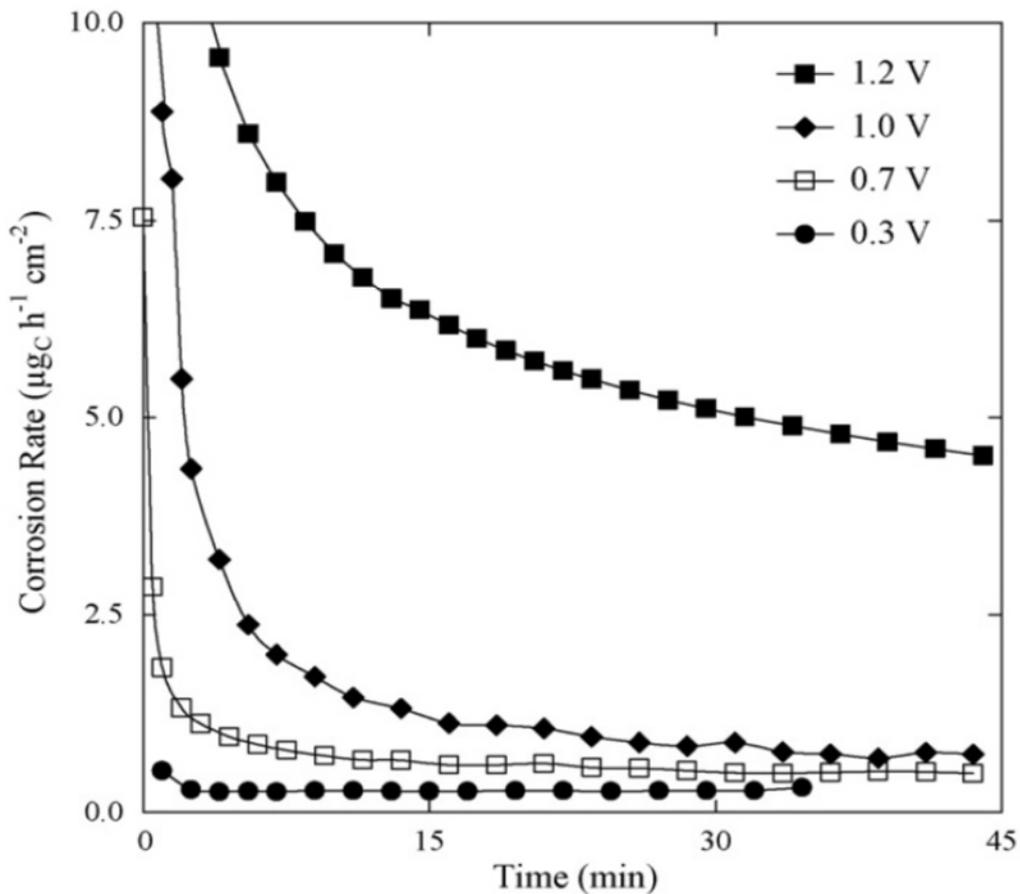


Figure II. 20 : Taux de corrosion du carbone (en $\mu\text{gC}/\text{cm}^2/\text{h}^{-1}$) mesurés par spectroscopie infrarouge, en fonction du temps, pour différents potentiels. A un instant donné, la cinétique de corrosion du carbone augmente significativement pour un potentiel supérieur à 1 V [61].

5.2.3 Mécanismes de dégradation du catalyseur

Dans la littérature, de nombreuses études se sont intéressées aux mécanismes de dégradation du catalyseur. Shao-Horn et al. [63] ont classé les principaux mécanismes de dégradation en quatre grandes familles :

1. le détachement des particules de platine (conséquence de la corrosion du support carboné).
2. mécanismes de migration et de coalescence des particules de Pt.
3. mécanismes de dissolution/précipitation électrochimique du Pt.
4. mécanismes de dissolution/précipitation dans la membrane.

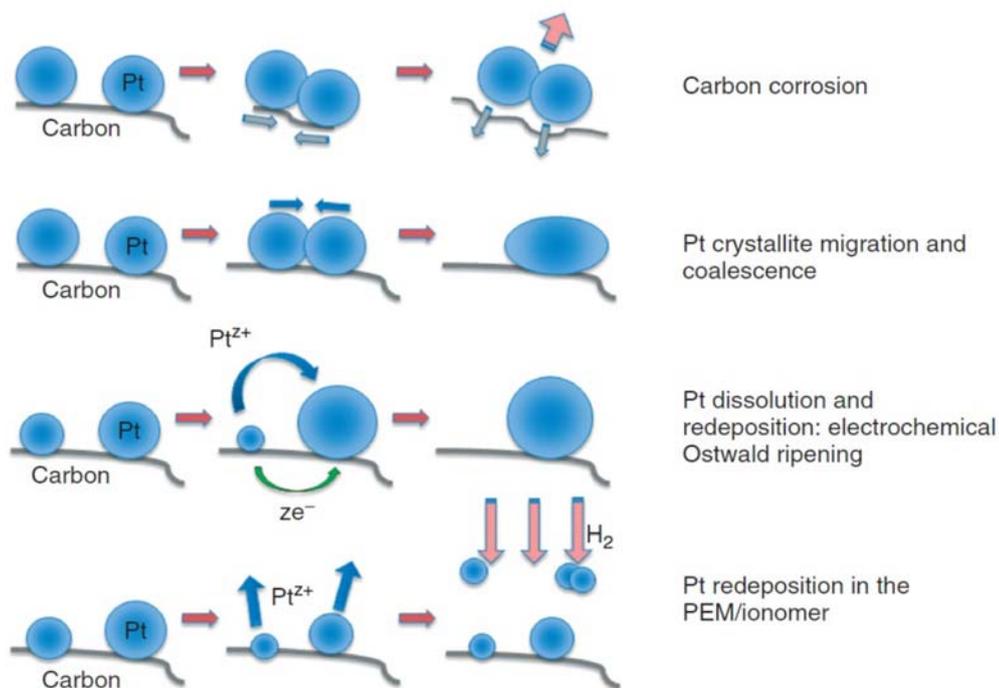
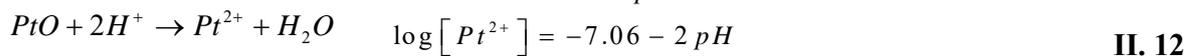
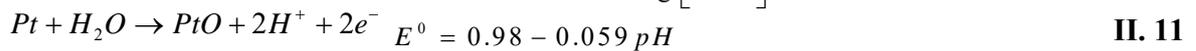
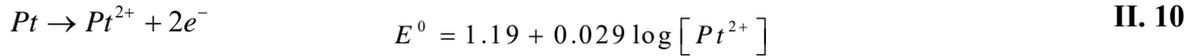


Figure II. 21 : Représentation schématique des quatre principaux mécanismes de dégradations des électrodes Pt/C [64].

Le phénomène de migration et de coalescence traduit la tendance des nanoparticules de platine (situées à la surface du carbone) à vouloir s'agglomérer afin de minimiser leurs énergies de surface totales. En effet, la coalescence de deux cristaux séparés, donne naissance à une particule plus grosse avec un plus faible rapport surface/volume. Il en résulte une perte de la surface active.

Mécanisme de dissolution du platine traduit les phénomènes de dissolution et de précipitation des nanoparticules de platine sur des particules plus grosses. La dissolution du platine peut se faire en une seule étape (II. 10) ou, selon Rinaldo et al. [120], en deux étapes : production d'un film d'oxydes (II. 11) et réaction chimique en milieu acide (II. 12).



Les espèces dissoutes (Pt^{2+}) se déplacent (à l'échelle nanométrique) vers une plus grosse particule à travers l'ionomère, tandis que les électrons se déplacent par l'intermédiaire du support carboné. La disparition de petites particules au profit de particules plus grosses est à l'origine de la baisse de la surface active. Certaines études ont montré que la taille des particules augmente au-dessus de 0.8 V tandis que la quantité de platine dans l'électrode diminue. Cela suggère que pour des potentiels élevés, le mécanisme de dissolution/précipitation est prédominant face au mécanisme de migration/coalescence[65][66]. Dans la pratique, il n'est pas simple de distinguer la contribution de ces deux phénomènes sur la diminution de la surface active et sur la baisse des performances. D'autres auteurs suggèrent une combinaison simultanée des deux phénomènes [67][68].

Mécanisme de dissolution et précipitation dans la membrane (ou long range Ostwaldripening) implique également la dissolution du platine. Dans ce cas, les ions platine diffusent dans la membrane où ils sont réduits chimiquement par l'hydrogène qui traverse la membrane (depuis l'anode). Le déplacement se fait à l'échelle micrométrique, ce qui explique le terme de long range. La preuve directe de l'existence de ce mécanisme est l'observation d'une bande de platine dans la membrane après fonctionnement. Les forces motrices à l'origine du transport des espèces de platine dissoutes dans la membrane peuvent être le déplacement électro-osmotique et/ou une diffusion via un gradient de concentration [69][70]. Le contre- anions des cations Pt^{2+} n'a pas été clairement identifié. Néanmoins, selon Guilminot et al. [70], il s'agit toutefois des ions fluorure (produits de dégradation de la membrane). En effet, ils ont constaté que la concentration de fluorure autour des nanoparticules de platine est plus importante dans le cas d'une membrane bien usagée que dans le cas d'une membrane neuve.

CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

Une synthèse des causes et des mécanismes de dégradation des électrodes types Pt/C dans les PEMFC est proposée (Figure II. 16) par de Bruijn et al.[31] .

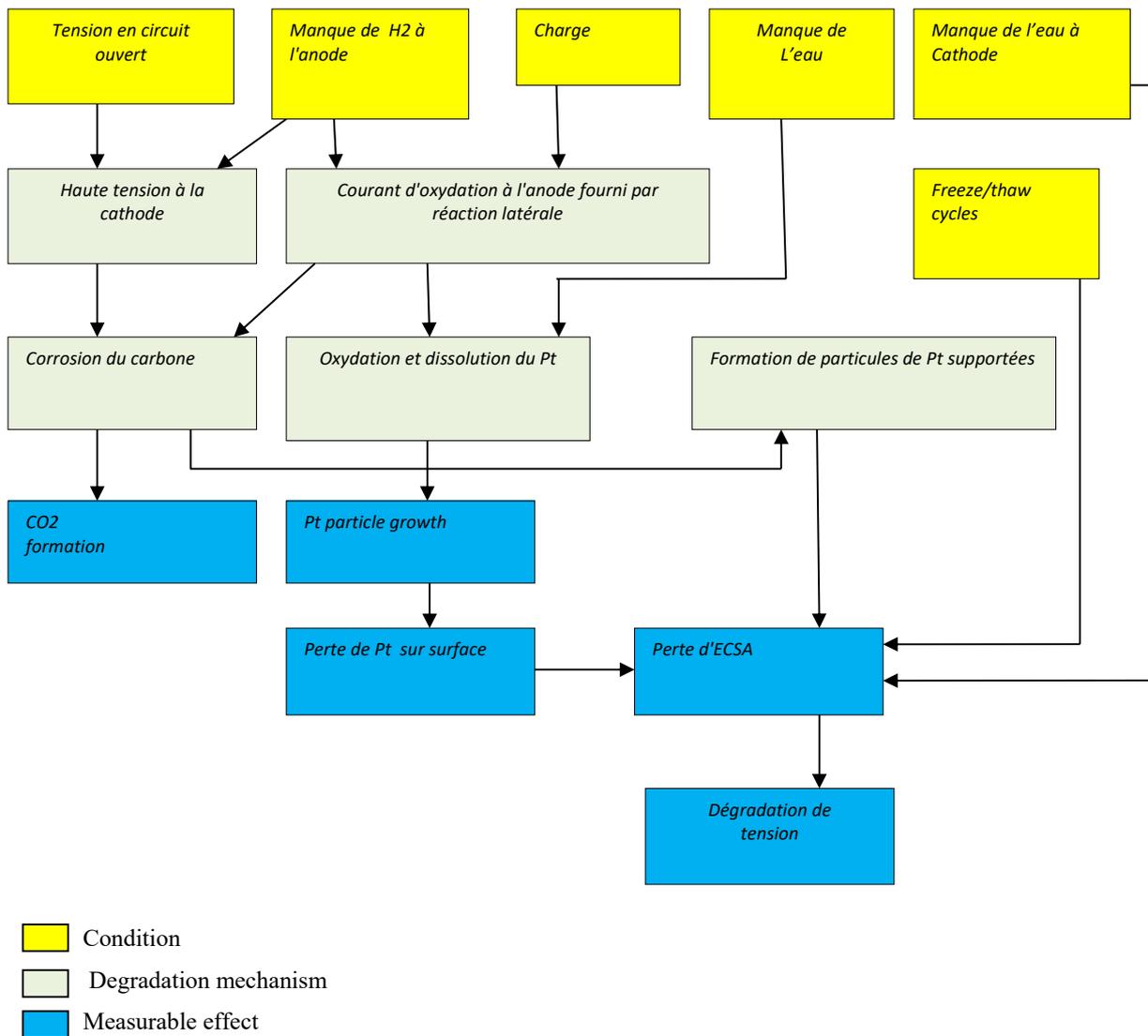


Figure II. 22 : Facteurs influant sur la durabilité de l'électrode.

5.3 Récapitulatif des défauts affectant la cellule PEMFC

Le Tableau II. 1 récapitule les dégradations principales qui peuvent intervenir au sein des différents composants d'une PAC de type PEM. Les causes et les conséquences y sont indiquées.

CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

Composants	Dégradations	Causes	Conséquences
Plaque bipolaire	Déformations / fêlures	Couple de serrage	- Fuites des réactifs
	Obstruction des canaux	- Gel (eau) - Accumulation d'eau	- Mauvais accès des réactifs - Surpression locale (sur la membrane)
		Corrosion	Fragilisation
Joint d'étanchéité	Perte d'étanchéité	- Exposition à l'H ₂ - Milieu corrosif	- Dissolution du joint - Conductivité membrane - Mélange H ₂ / O ₂
Couche de diffusion	Corrosion du carbone	- Radicaux libres - Potentiel électrodes	- Résistance électrique-Rigidité mécanique
	Dissolution du PTFE	- Faible humidité	- Accumulation d'eau
	Ruptures des fibres de carbone	Couple de serrage	Résistance électrique
Couche active	Corrosion du carbone	- Potentiel d'électrode - Cyclages en tension - Appauvrissement en réactifs	-Surface active -Résistance électrique
	Dissolution / agglomération du Pt		
	Empoisonnement	Réactifs contenant des impuretés, des polluants	-Surface active
Membrane	Assèchement	Mauvaise gestion hydrique	
	Empoisonnement	Réactifs contenant des impuretés, des polluants	- Conductivité de la membrane
	Perforations	- Formation de H ₂ O ₂ - Mélange H ₂ / O ₂ - Imprégnation du catalyseur	- Rupture de la membrane

Tableau II. 1 : Principales dégradations intervenant dans une PAC de type PEM [71] .

6 Évolution de la modélisation des piles à combustible type PEMFC

6.1 Introduction

La difficulté de contrôle des phénomènes physiques internes de la PAC est considérée comme l'un des obstacles qui empêchent la progression de cette technologie. Dans ce contexte, la modélisation mathématique occupe une place importante dans les recherches liées à la PAC.

La dernière décennie a reconnu le développement d'un nombre important de modèles de PAC. Les modèles proposés varient en fonction de leur niveau de complexité, leur domaine de validité (une partie ou la totalité d'une cellule, le Stack tout entier, le Stack avec les systèmes auxiliaires) et du domaine (mono, bi ou tridimensionnel) dans lequel se déroulent les phénomènes étudiés.

Nous proposons ici une classification selon le type de modèle. Ceci nous conduit à séparer les modèles existants en trois catégories principales :

6.2 Classification

6.2.1 Les modèles 1 D

Springer et al.[72][73] (1991), présentent un des premiers modèles mathématiques qui est isotherme, monodimensionnel et stationnaire, et décrit le transport d'eau vapeur dans les électrodes, et d'eau liquide dans la membrane. Il intègre également l'épaisseur de la membrane dans le calcul de la résistance de la membrane, et par conséquent dans la chute ohmique de tension. Les paramètres du modèle, comme le coefficient de diffusion d'eau, le coefficient d'entraînement électro-osmotique et la conductivité ionique de la membrane, ont été mesurés expérimentalement.

J. Ramousse et al. 2005 [74], ont effectué, via un modèle monodimensionnel statique, l'analyse des transferts de charge, de masse et de chaleur dans le cœur de pile. Les différents mécanismes mis en jeu dans une PEMFC ont été étudiés afin de prévoir les conditions de fonctionnement optimales pour des puissances désirées. Leur modèle est construit en combinant des descriptions indépendantes des transferts de chaleur et de masse dans la cellule avec une troisième description des transferts couplés de charge et de masse dans les électrodes. Pour ce modèle basé sur l'équation de Butler-Volmer, la description de couche de diffusion de gaz proposée exige seulement des paramètres intrinsèques. Il permet l'évaluation des surtensions anodiques et cathodiques de telle sorte que les courbes simulées de polarisation montrent un comportement de Tafel.

CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

M. Becherif *et al* [75](2010), ont développé un modèle électrique équivalent de pile à combustible PEM, modèle dont les phénomènes physiques (conservation de masse, de charges et d'énergie) sont représentés par une analogie électrique-fluidique et électrique-pneumatique. Leur modèle peut être utilisé pour le contrôle automatique et la gestion de l'énergie de la pile à combustible couplée avec les batteries et les super-condensateurs dans les véhicules.

S. KOLAR *et al* [76] (2016), ont étudié un modèle linéaire du 9ème ordre des piles à combustible PEM. Le modèle non-linéaire de Pukrushpans [77] est utilisé pour la linéarisation. Des simulations sont effectuées pour déterminer les valeurs de fonctionnement en régime permanent du modèle et sont ensuite utilisées dans la linéarisation jacobienne. Le modèle linéarisé est contrôlable et observable par rapport à tous les états et ne nécessite aucune réduction d'ordre. Ce modèle représente la dynamique du système d'une manière plus complète et plus précise. Un contrôleur de positionnement des pôles est incorporé pour obtenir la réponse transitoire souhaitée du système.

6.2.2 Les modèles 2D

Natarajan *et Van Nguyen* [78](2003), présentent un modèle pour le transfert de l'eau dans le GDL de la cathode pour analyser les effets de transport qui se produisent dans le sens d'écoulement.

Les auteurs résolvent leur modèle à deux dimensions en succession, avec chaque nouvelle solution en utilisant les conditions aux limites générées par la solution précédente. Ils ajustent leur relation constitutive développée précédemment pour la variation de la pression capillaire avec la pression de saturation et montrent une comparaison illustrant comment les résultats de modélisation changent. Le travail inclut des études paramétriques montrant les effets de la stœchiométrie, de l'humidité relative, et de la température sur la performance de la pile et présente les courbes de variation de la densité de courant dans le sens d'écoulement. Les résultats du modèle font apparaître également l'influence du champ d'écoulement sur l'accumulation d'eau. Puisque le modèle n'est pas vraiment tridimensionnel, ils n'analysent pas exactement les procédés de transport qui ont les éléments significatifs dans le sens d'écoulement, c'est à dire le transport d'espèces dans le canal de gaz. En outre, la membrane et la couche de catalyseur ne sont pas incluses.

Le modèle est limité car l'équation de mouvement et les équations des espèces et d'eau liquide ne sont pas explicitement résolues dans le canal de gaz.

CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

R.Eckl 2004 [79], étudient les caractéristiques des performances électriques d'une pile PEMFC de 300 Wel, ainsi que les courbes de polarisation sous différentes conditions de fonctionnement (la température, stœchiométrie). Les auteurs démontrent que l'humidification interne a un impact important sur les performances de pile particulièrement quand la pile a été actionnée à basse puissance aux températures élevées. La déshydratation était un problème important et le modèle de gestion tenant compte de placer les paramètres de fonctionnement seulement dans une marge relativement étroite, et par l'application des conditions de fonctionnement extrêmes, les auteurs observent le séchage complet de MEA et aussi bien son inondation.

B.Zhou,al 2006 [80], étudient l'effet d'humidification et de pression sur la performance de PEMFC. Ils concluent que :

- l'injection d'eau liquide à l'anode améliore la performance de la pile, avec une préconisation d'injection d'eau liquide également à la cathode.

- la chute de pression dans les canaux d'écoulement augmente le coût du courant de pompage. La perte de pression est l'un des paramètres importants qui affecte l'efficacité et l'optimisation du système.

Wael ALIMI et al [81] (2007): Présentent un modèle numérique bidimensionnel en régime permanent pour étudier l'influence des différents paramètres internes d'une pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC).

Le modèle tient compte simultanément des cinétiques électrochimiques, de la distribution du courant ainsi que des phénomènes de transport. Les restrictions considérées sont : Les mélanges gazeux doivent être parfaits, les écoulements monophasiques, incompressibles et laminaires ; les électrodes, les couches catalytiques et la membrane seront homogènes et isotropes ; la cellule fonctionnera à température constante (80°C) en régime permanent.

Le modèle est basé sur un unique système d'équations de conservation valable dans les canaux d'alimentations, les couches de diffusion, les couches de catalyseurs ainsi que la membrane. Ce système d'équations est résolu numériquement selon la technique des volumes finis. Il présente la courbe de polarisation de la cellule, et montre les distributions du potentiel électrique dans la phase membranaire dans la direction transversale (direction x) qui englobe les couches catalytiques

CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

anodique et cathodique et la membrane pour différentes valeurs de la tension de la cellule V_{cellule} (0,4 V, 0,6 V et 0,8V).

Les profils montrent une variation décroissante du potentiel électrique dans les trois couches. On remarque que le potentiel membranaire est une fonction croissante de la tension V_{Cellule} appliquée.

G.H. Guvelioglu, H.G. Stenger 2008[82], développent un modèle isotherme d'une cellule de carburant. Le transport de masse, la quantité de mouvement, et les processus électrochimiques dans l'électrolyte et les couches catalytique ont été simulés. La méthode des différences finies est utilisée pour résoudre ce modèle à plusieurs composantes de transport couplé avec, le flux dans le milieu poreux, le potentiel électrique, la cinétique électrochimique et le flux de l'eau dans la membrane. L'équilibre complexe de l'eau dans la membrane a été étudié et les conditions de fonctionnement où la membrane devient déshydratée ont été identifiées. Les effets de la largeur du canal et les dimensions de la plaque bipolaire, la porosité, l'humidité relative des gaz d'entrée sur les performances des cellules ont été évalués.

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

DAOUDA FOF ANA [83](2013) le travail a consisté à l'optimisation du fonctionnement de l'électrode cathodique d'une pile à combustible de type PEM par voies numérique et expérimentale. Il s'agissait tout d'abord de décrire les différents mécanismes ayant lieu au niveau de la cathode pour passer en second lieu à leur optimisation par la conception de nouveaux types d'électrodes cathodiques à structure multicouche en se basant sur la technique de pulvérisation cathodique d'une faible quantité de platine.

Au cours de ce travail, les phénomènes de transport et les réactions électrochimiques ayant lieu au niveau de l'électrode cathodique ont été décrits par un modèle mathématique diphasique et

bidirectionnel, incluant les équations caractéristiques de transport des espèces réactives, de l'eau liquide et des charges.

Le modèle mathématique a été appliqué pour trois configurations de l'électrode cathodique à structure multicouche et résolue avec le logiciel de calcul commercial, Comsol Multiphysics 3.5a. Les trois configurations sont différentes par le nombre et l'alternance de leurs couches de carbone Nafion et de platine. À partir de la comparaison des résultats de simulation de ces trois configurations à une, deux et trois couches actives, ils ont observé que la dernière configuration résulte en une densité de courant limite (1.4 A/cm²) plus élevée que celle des électrodes à une (1.2 A/cm²) et deux couches (~1.1 A/cm²). En effet, l'épaisseur de la couche active et leur porosité sont les deux paramètres les plus importants à tenir en compte lors de la conception d'une telle structure. En outre, la détermination de la distribution surfacique de l'eau au niveau de la cathode a montré que sa quantité condensée pour la structure à trois couches est nettement inférieure à celles des deux autres configurations, réduisant ainsi le problème du phénomène de noyage généralement rencontré dans les cathodes des piles standards. Cette même configuration résulte aussi en une fraction massique d'oxygène dans la couche active beaucoup plus importantes que celles des deux autres configurations.

H. ABDI et al[84](2017) étudient les performances d'une PEMFC sous des états d'inondation de la cathode. Un modèle quasi-stationnaire, bidimensionnelle de gestion de l'eau et de la chaleur est proposé. Le modèle est utilisé pour l'examen des performances en termes de densité de courant locale et moyenne. L'analyse de résultats montre que, le transport d'eau par diffusion de la cathode vers l'anode est insuffisant pour maintenir la membrane hydratée pour des densités de courant élevées. L'augmentation de la température d'humidification de l'anode de 80 à 95°C permet une meilleure hydratation de la membrane, ayant pour résultat une conductivité ionique et une densité de courant plus élevées. On note qu'avec l'injection de l'eau liquide dans le mélange gazeux à l'anode, on obtient une meilleure densité de courant moyenne et une distribution plus uniforme.

6.2.3 Les modèles 3D

Xiao-Dong Wang et al. 2008 [85]: Un modèle a été employé pour analyser l'effet des paramètres de conception des plaques bipolaires sur le fonctionnement d'une cellule PEMFC. L'effet de la formation de l'eau liquide dans les pores des couches poreuses a été également pris en considération dans le modèle, tandis que l'écoulement diphasique complexe était négligé. L'étude

CHAPITRE II : Évolution des piles PEMFC et problématiques

montre que pour un canal d'écoulement sous forme de serpentin simple, la performance de la cellule s'améliore en augmentant le nombre de coudes. Ainsi, la performance d'une cellule à serpentin simple est mieux adaptée que celle à doubles ou à triples serpentins.

Maher A.R. Sadiq Al-Baghdadi 2009[86]développent un modèle présentatif qui permet de simuler les processus de transport pour le développement et l'optimisation des systèmes PEMFC. Ce modèle décrit les phénomènes de transport, la cinétique électrochimique des électrodes, le mécanisme de changement de phase et l'interaction des nombreux phénomènes de transport qui ne peut pas être étudié expérimentalement. A travers ce modèle, les profils des espèces, la distribution de température, de tension et de la densité de courant locale sont présentés et analysés pour un régime stationnaire.

M. Hadi Akbari et al. 2009 [87]développent un modèle qui contient les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement, d'espèces, d'énergie et de charge, en tenant compte de la cinétique chimique basée sur l'équation de Butler-Volmer. Dans cette étude les effets des dimensions du canal d'écoulement sur le fonctionnement de la cellule sont étudiés. Les résultats de simulation indiquent que l'augmentation de la largeur du canal améliore la densité de courant.

M. BORIS et al[88] (2011) Ce travail avait pour but de réutiliser le code développé sous Matlab pour développer un modèle fluide puis prendre en compte le couplage entre les phénomènes fluidiques et électriques au sein du stack . Une partie du travail a donc consisté à s'approprier et à comprendre le code développé puis utiliser ce code pour développer de nouveaux modèles. Le modèle fluide permet de modéliser l'évolution de la concentration en oxygène dans les canaux en supposant le champ de vitesse connu et en imposant la concentration en entrée. Une fois le modèle fluide correctement codé, ils ont pu passer à l'étude du couplage électrique fluide. Une partie de leur travail constitue à implémenter le chargement en eau. En effet l'eau formée par la réaction chimique peut se condenser dans les canaux et ainsi obstruer l'écoulement des gaz en alimentation. Cette partie demande encore des efforts de développement. La circulation des gaz dans les canaux Hydrogène et dans les canaux Oxygène a été codée ainsi que des fonctions permettant le calcul des termes de flux de diffusion et de flux osmotique en fonction des activités de l'eau.

6.3 Discussion

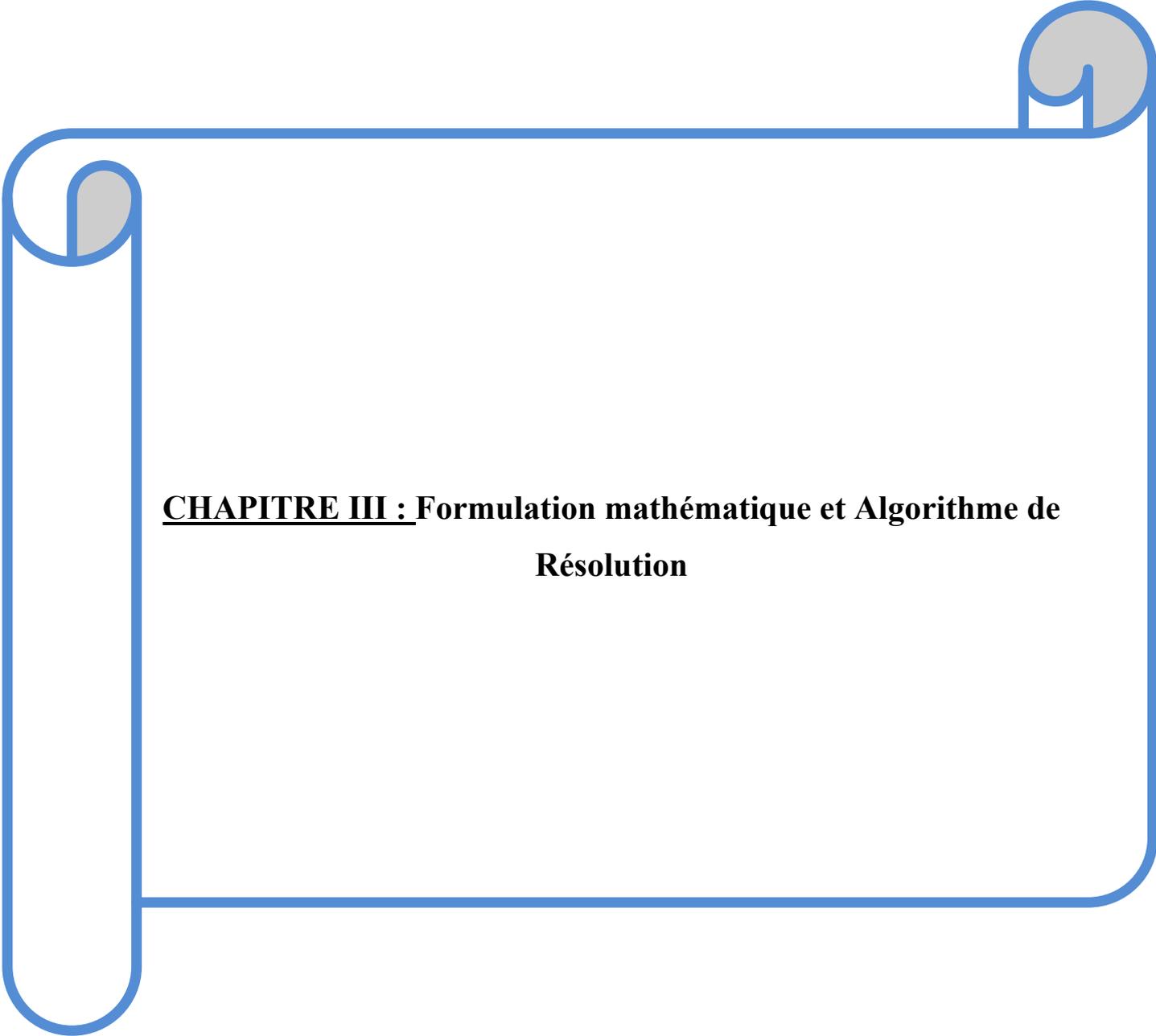
Après avoir présenté les principaux modèles utilisés pour étudier les piles à combustibles PEMFC, nous avons pu faire les remarques suivantes :

- La plupart des modèles traitent un seul phénomène
- La plupart des modèles prend en considération des hypothèses simplificatrices : isotherme, pression constante, vitesse des gaz constante....

C'est dans ce contexte que naît le sujet de notre thèse, à savoir le développement d'un modèle complet et qui traite simultanément toutes les phénomènes qui se déroulent au niveau de la pile PEMFC.

7 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de définir le fonctionnement d'un système électrochimique en fort développement : la pile à combustible PEMFC. Le contexte énergétique-économique et les récentes avancées technologiques laissent espérer une mise sur le marché prochainement. De nombreux avantages énergétiques et environnementaux sont attribués à cette technologie, qui prendrait toute sa valeur avec une politique plus avancée sur le développement de la filière hydrogène. Une analyse des modèles utilisés dans la modélisation de ces piles nous a permis de dégager les insuffisances et les manques qu'ils présentent. Ceci nous a poussés à chercher un modèle plus complet qui couple tous les phénomènes de la pile PEMFC.



CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

1 Introduction

L'étude des performances des piles à combustibles type PEMFC nécessite la compréhension et l'étude des phénomènes physiques, mécanique et électrochimiques qui se produisent dans ces piles. La modélisation et la simulation en utilisant des méthodes numériques permettent de résoudre ce problème.

Lors de son fonctionnement la pile à combustible de type PEMFC est soumise à plusieurs phénomènes : transport de la matière [89], transfert de la chaleur[90], électrochimiques [91] et mécaniques [92]. Ces phénomènes interagissent et agissent directement sur les performances de la pile.

Dans ce chapitre, nous allons donner une description détaillée de la pile étudiée, ensuite, nous allons présenter le domaine d'étude tout en proposant une formulation mathématique des phénomènes qui se produisent dans le cœur de la pile, ces phénomènes dépendent des conditions de fonctionnement (la pression partielle des réactifs, la température, l'humidité relative...). Un modèle bidimensionnel dans le cadre de cette thèse sera détaillé. Les entrées, les sorties du modèle et les relations entre elles seront définies pour bien appréhender les phénomènes internes dans la cellule de la pile. La pile sera simulée, alimentée, soit par des flux des réactifs adaptés (qui assurent une quantité de gaz compatible à la demande de la charge), soit par des flux constants qui dépendent d'un courant de référence et de la stœchiométrie.

2 Présentation du domaine d'étude

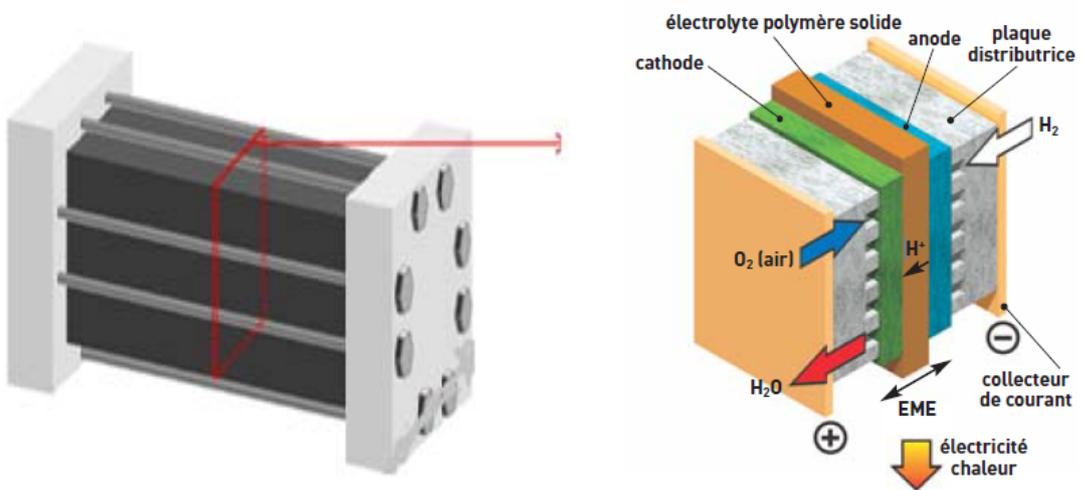
Les phénomènes physiques actifs rencontrés dans les différentes zones de la pile sont : Le transport dans les milieux continus et poreux qui comportent les équations de conservation de la quantité de mouvement, de la chaleur, et de la masse ainsi que les relations empiriques, avec des termes sources qui expliquent les réactions électrochimiques et l'effet Joule.

Pour pouvoir construire le modèle mathématique d'une cellule à géométrie planaire, il faut d'abord définir une image géométrique macroscopique, sur laquelle nous plaçons le système de coordonnées et définissons le système d'équations composant notre modèle.

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

2.1 Domaine de simulation

Les différents éléments du modèle sont présentés et détaillés dans ce paragraphe. La géométrie d'une cellule du modèle PEMFC se compose de deux canaux d'écoulement rectilignes coté cathodique et anodique. Ces canaux sont séparés par deux couches de diffusion (GDLs) à l'intérieur desquelles se trouvent les zones de réaction dites actives ou catalytiques (CLs), situées de part et d'autre d'une membrane échangeuse de protons appelée aussi électrolyte, l'ensemble est communément appelée Membrane-Electrod-Assembly (MEA) comme montré dans la **Figure III. 1**.



A : Stack d'une pile à combustible PEMFC

B : Cellule d'une pile à combustible PEMFC

Figure III. 1 : Schéma tridimensionnel d'une PEMFC et ses composants.

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

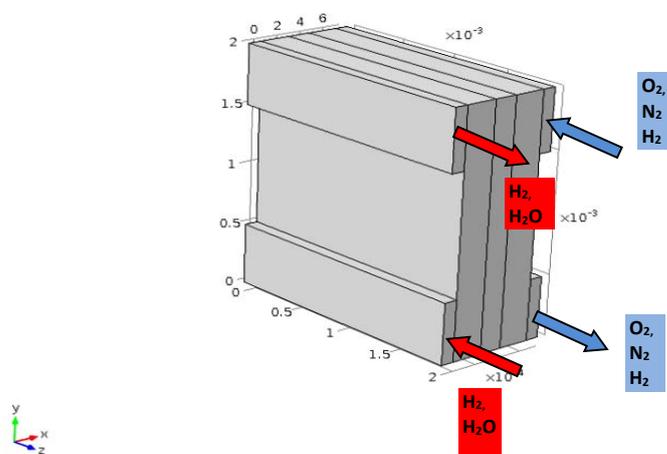
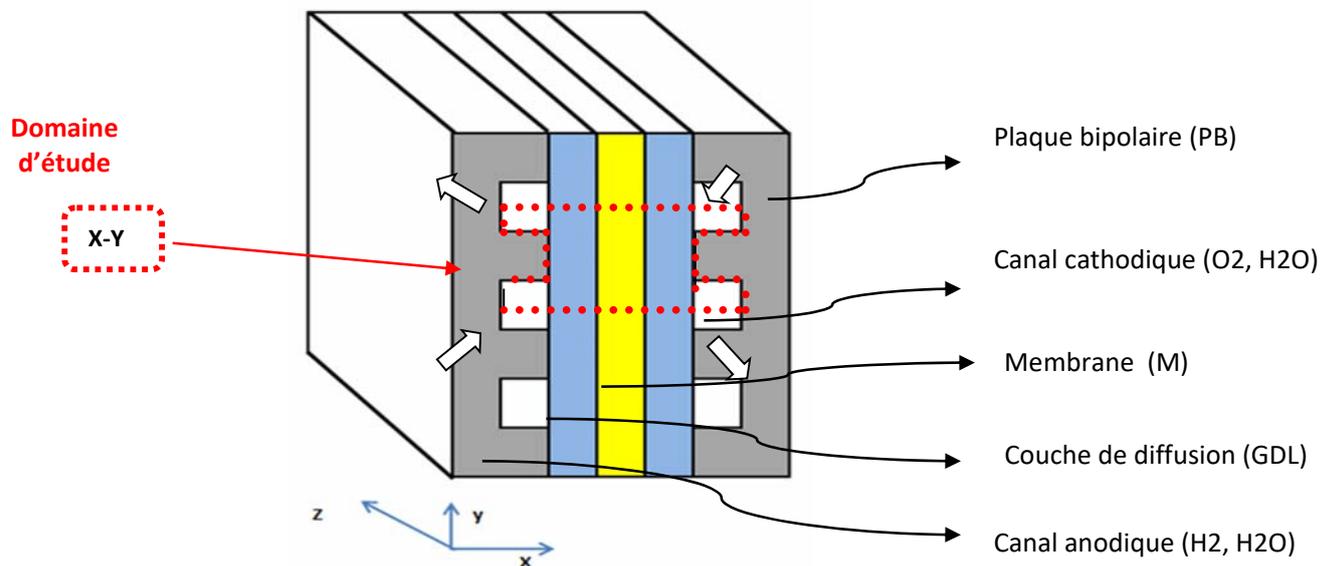


Figure III. 2 : Schéma tridimensionnel du domaine d'étude.

Le choix du domaine d'étude est une étape importante de notre étude, ce choix est basé sur les considérations de répétabilité, de symétrie, et de simplicité.

Le domaine d'étude choisit est un domaine 2D dans le plan (O, x, y) , il est compris entre le plan médian d'un canal i et le plan médian du canal suivant $i+1$ comme montre la

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

Figure III. 3. Ce domaine permet de bien simuler les phénomènes qui se produisent au cœur de la pile et les interactions aux niveaux des interfaces GDLs/membrane. Les changements des caractéristiques des gaz pendant leurs écoulements suivant l'axe z sont pris en considération à travers des conditions aux limites appliquées aux surfaces de contact gaz/GDL. Les flux de gaz anodique et cathodique sont opposés (flux à contre-courant). Chacune des deux plaques bipolaires est représentée par une condition aux limites pour le transport de charges (densité de courant imposée, ou tension imposée), et une condition d'isolation pour le transport des gaz.

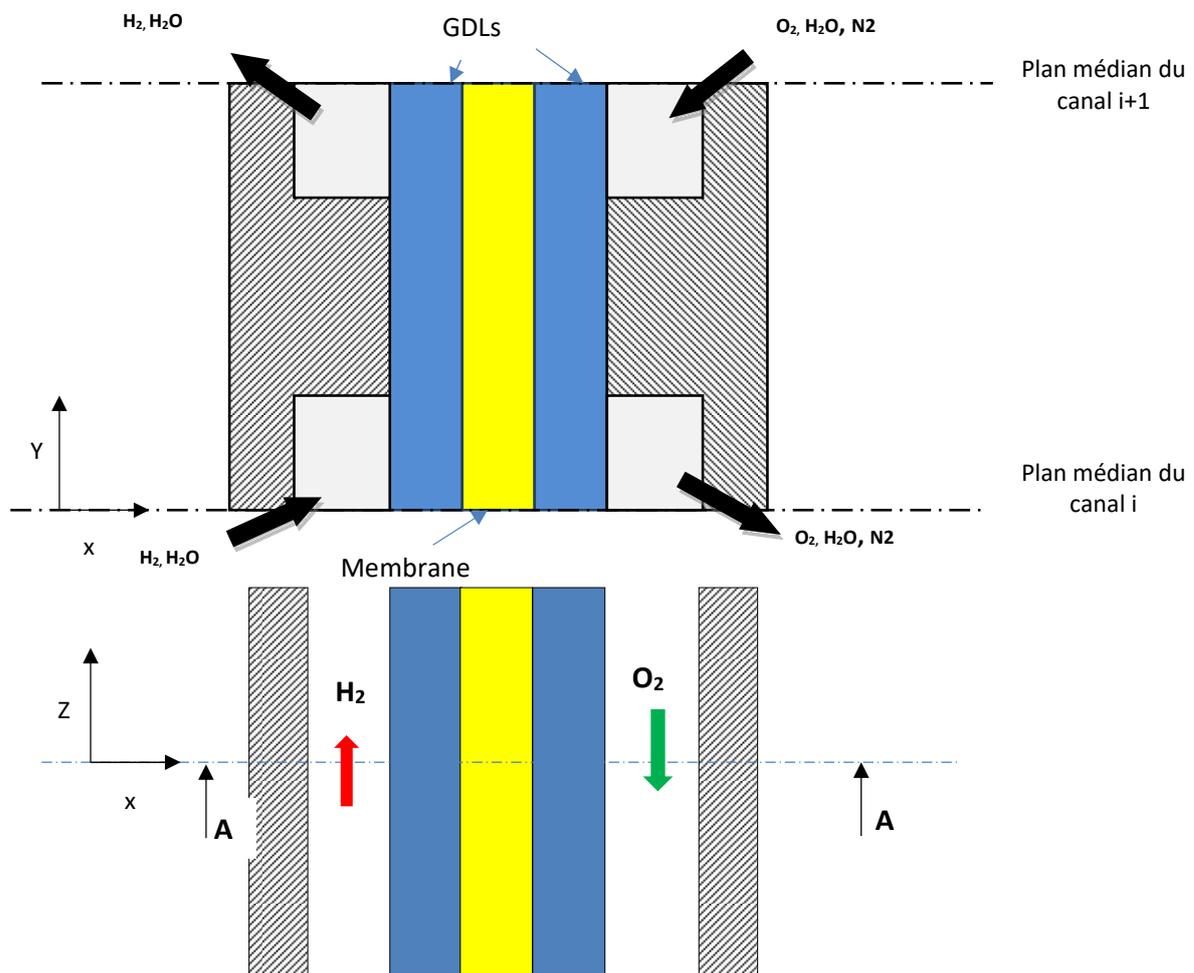


Figure III. 3 : Schéma bidimensionnel du domaine d'étude.

La pile étudiée est constituée d'une suite de domaines répétitifs appelés cellules, ce domaine est illustré sur la **Figure III. 1**, dans notre travail nous allons étudier une seule cellule et les résultats obtenus seront étendus aux autres cellules par changement des conditions entrées-sorties.

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

2.2 Hypothèses du modèle

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

- Les changements des paramètres provoqués par l'écoulement suivant l'axe z seront représentés localement par leurs moyennes.
- l'hypothèse de continuité est adoptée aux niveaux des plans médians des canaux
- La cellule est alimentée par l'hydrogène et de l'oxygène humides. En effet, 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.
- Les paramètres sont considérés en régime permanent car ils ne dépendent pas du temps pendant le fonctionnement normale de la pile, donc nous pouvons considérer l'état de fonctionnement de la cellule est stationnaire.
- Les écoulements sont laminaires, à faible nombre de Reynolds (compte tenu de leur faible vitesse).
- Les gaz circulant dans la pile sont supposés parfaits et incompressibles.
- Le modèle est supposé monophasique : L'eau est présentée sous forme de vapeur (uniquement) dans les diffuseurs et liquide dans la membrane.
- Les éléments de la cellule PEMFC sont considérés isotropes.
- La membrane est considérée imperméable aux gaz mais conductrice aux ions H^+ .
- les couches de catalyseur sont supposées des interfaces. vu leur faible épaisseur qui ne dépasse pas 10 μm devant les épaisseurs des autres éléments constituant le cœur de pile qui sont plus de 100 μm .

3 Formulation mathématique du problème

L'étude de la performance d'une pile à combustible exige la modélisation de nombreux phénomènes couplés dans les différentes parties de la cellule tels que, le flux des réactifs, le transfert de chaleur, la consommation des réactifs et leur transport, la production d'eau, et les contraintes mécaniques. Afin de simuler tous ces phénomènes, le modèle mathématique employé dans ce travail se base sur trois modèles : le **modèle thermo-Fluide**, le **modèle électrochimique** et le **modèle mécanique**. Le premier représente les phénomènes de transfert de quantité de mouvement, de chaleur et des espèces dans les différentes parties de la cellule (canaux, couches de diffusion des gaz, et membrane). Le second représente le processus des réactions d'oxydoréduction des réactifs dans les couches catalytiques et sert également à quantifier les termes sources des équations du modèle thermo-Fluide. Et le troisième concerne le comportement mécanique de la membrane dû à des déformations élastiques, plastiques, thermiques et hygrothermique.

3.1 Modèle thermo-Fluide

Pour étudier le phénomène thermo-Fluide, on utilise un modèle bidimensionnel stationnaire contenant les équations de conservation de la quantité de mouvement, des espèces, et de l'énergie exprimées en coordonnées cartésiennes comme suit :

3.1.1 Modèle thermo-fluide dans les Canaux de gaz

Les réactifs entrent et sortent de la pile à combustible par les canaux de gaz comme montré dans la **Figure III. 4**. Généralement, les canaux sont usinés dans les plaques bipolaires. Le réseau entier du canal de gaz, est conçu de façon à distribuer uniformément les réactifs à travers la surface des canaux de diffusion de gaz GDL. Dans les canaux de gaz, l'équation de continuité, l'équation de Navier Stokes et celle de l'énergie, régissant les processus physiques [93].

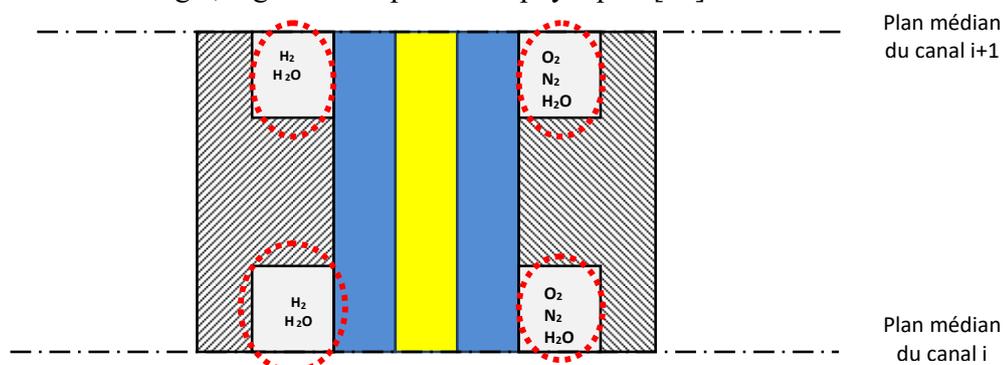


Figure III. 4 : Domaine d'étude « Canaux de gaz ».

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

Le canal d'écoulement pouvant être considéré comme un milieu poreux de porosité $\varepsilon = 1$ et de perméabilité infinie. Ceci permet d'éliminer le terme de Darcy dans cette partie.

Les équations qui régissent cette partie sont exprimées comme suit :

3.1.1.1 Equation de continuité dans les canaux de gaz

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

3.1.1.2 Equation de mouvement dans les canaux de gaz

$$\frac{\partial \rho U}{\partial t} + U \frac{\partial \rho U}{\partial x} + V \frac{\partial \rho U}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial y} \right) \quad \text{III. 2}$$

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

3.1.1.3 Equations de conservation des espèces dans les canaux de gaz

$$\frac{\partial \varepsilon \rho C_i}{\partial t} + U \frac{\partial \varepsilon \rho C_i}{\partial x} + V \frac{\partial \varepsilon \rho C_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_i^{eff} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D_i^{eff} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \quad \text{III. 4}$$

L'indice inférieur « i » indique l'oxygène sur le côté de la cathode, l'hydrogène sur le côté de l'anode et la vapeur d'eau sur les deux côtés.

3.1.1.4 Equation d'énergie dans les canaux de gaz

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial x} + V \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha^{eff} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha^{eff} \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad \text{III. 5}$$

3.1.1.5 Propriétés physiques des canaux de gaz

Les canaux de gaz sont modélisés avec les propriétés physiques présentées dans le Tableau III. 1.

Tableau III. 1 : Propriétés physiques des canaux de gaz

	Porosité ϵ	Perméabilité k	Viscosité effective μ^{eff}	Diffusivité thermique α^{eff}	coefficient de diffusion des espèces D^{eff}
Canal	1	∞	μ	α	D_{H_2}, D_{O_2}

3.1.2 Modèle thermo-fluide dans les Canaux de Diffusion de Gaz (GDL)

Les couches de diffusion des gaz sont modélisées comme étant des milieux poreux (Voir **Figure III. 5**).

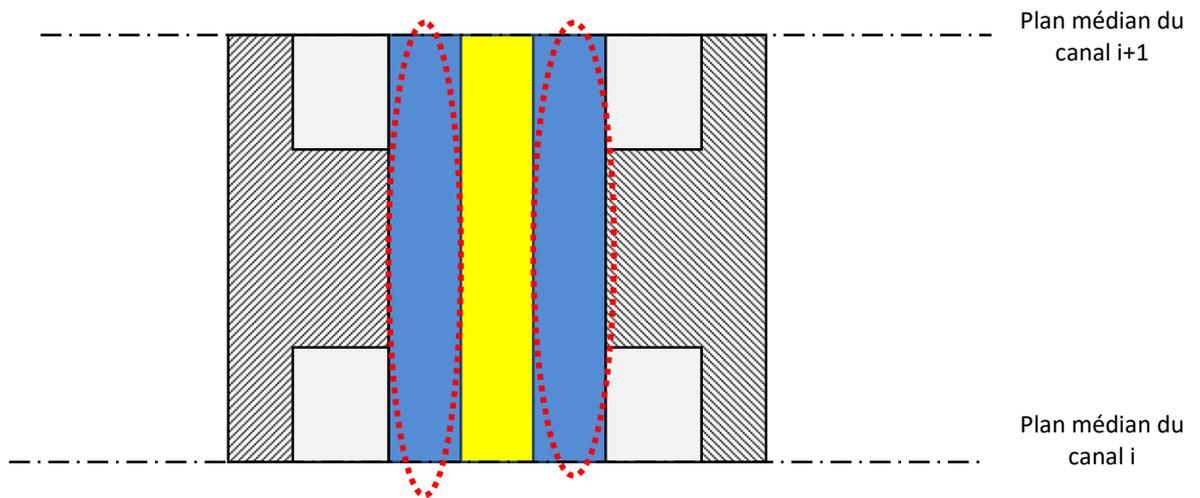


Figure III. 5 : Domaine d'étude « Couche de diffusion GDL »

Les équations de Navier-Stokes, de chaleur et du transport des espèces dans ces couches deviennent:

3.1.2.1 Equation de continuité dans GDL

$$\frac{\partial \epsilon_d \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho \epsilon_d U}{\partial x} + \frac{\partial \rho \epsilon_d V}{\partial y} = 0$$

III. 6

3.1.2.2 Equation de mouvement dans GDL

$$\frac{\partial \varepsilon_d \rho U}{\partial t} + U \frac{\partial \varepsilon_d \rho U}{\partial x} + V \frac{\partial \varepsilon_d \rho U}{\partial y} = -\varepsilon_d \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_d \mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon_d \mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial y} \right) + S_U \quad \text{III. 7}$$

$$\frac{\partial \varepsilon_d \rho V}{\partial t} + U \frac{\partial \varepsilon_d \rho V}{\partial x} + V \frac{\partial \varepsilon_d \rho V}{\partial y} = -\varepsilon_d \frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_d \mu^{eff} \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon_d \mu^{eff} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + S_V \quad \text{III. 8}$$

Les termes sources S_U et S_V dans les couches de diffusion de gaz modélisent le comportement du milieu poreux et ils sont basés sur la loi de Darcy.

$$\begin{cases} S_U = -\varepsilon_d \frac{\mu}{k_d} U \\ S_V = -\varepsilon_d \frac{\mu}{k_d} V \end{cases}$$

Où ε : la porosité, k : la perméabilité de chaque milieu poreux de la pile, μ : la viscosité.

3.1.2.3 Equations de conservation des espèces dans GDL

$$\frac{\partial \varepsilon \rho C_i}{\partial t} + U \frac{\partial \varepsilon \rho C_i}{\partial x} + V \frac{\partial \varepsilon \rho C_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_i^{eff} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D_i^{eff} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + S_i \quad \text{III. 9}$$

S_i : terme source pour l'espèce i , qui peut être l'oxygène, l'hydrogène ou la vapeur d'eau et qui est définis par la relation [94]:

$$S_i = -\frac{b_{si}}{n_e^- F} J \quad \text{III. 10}$$

J : densité de courant local

b_{si} : Coefficient stoechiométrique d'espèce i .

n_e^- : Nombre d'électrons transférés.

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

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

$$S_{H_2} = -\frac{1}{2F} J_a \quad \text{III. 11}$$

$$S_{O_2} = -\frac{-1/2}{2F} J_c = \frac{1}{4F} J_c \quad \text{III. 12}$$

$$S_{H_2O} = -\frac{1}{2F} J_c = -\frac{1}{2F} J_c \quad \text{III. 13}$$

Où la densité de courant local est définie par la formule de Butler-Volmer :

$$j_a = j_{0,a}^{ref} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}} \right) \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act} \right) \right] \quad \text{III. 14}$$

$$j_c = j_0^{ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right) \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act} \right) \right] \quad \text{III. 15}$$

Où :

j : La densité de courant locale

$j_{0,a,c}^{ref}$: La densité de courant d'échange de référence.

α : Coefficient de transfert de charge.

C : les concentrations d'espèces.

η_{act} : Surtension électrique ou pertes d'activation.

R : Constante des gaz parfait.

F : Constante de Faraday.

Les équations (III. 14) et (III. 15) sont une formulation générale de la fonction de Butler-Volmer. La simplification de cette fonction en tenant compte des termes prépondérants donne les équations de Tafel qui peuvent encore s'écrire:

$$j_a = j_{0,a}^{ref} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act} \right) \quad \text{III. 16}$$

$$j_c = j_{0,c}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act} \right) \quad \text{III. 17}$$

3.1.2.4 Equation d'énergie dans GDL

Le transfert de chaleur dans une pile à combustible se fait par les trois modes : par conduction, par convection et par rayonnement. Mais comme notre pile fonctionne à de basses températures, le mode de transfert par rayonnement est négligé. Le processus de transfert d'énergie peut être régi par l'équation (III.5)[93].

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial x} + V \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha^{eff} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha^{eff} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + S_T \quad \text{III. 18}$$

➤ Termes sources dans l'équation d'énergie S_T

Afin de modéliser avec précision le transfert de chaleur dans une pile à combustible PEMFC, on doit accorder une attention particulière à l'évaluation des sources de chaleur dans la cellule qui sont directement liées aux chutes de tension dues à l'énergie chimique fournie par les réactions chimique des gaz qui n'est pas transformée en électricité et qui sera libérée sous forme de chaleur.

Le terme source de chaleur dans l'équation d'énergie (III.18) inclut :

- ✓ La génération de chaleur interne dans la pile à combustible est à l'effet des deux termes dont l'un est dû à des changements d'entropie et l'autre est issu de la chaleur produite par la surtension d'activation des réactions dans le catalyseur [74] :

$$S_T = \left[\frac{T(-\nabla S)}{nF} + \eta_{act} \right] i \quad \text{III. 19}$$

Où : ∇S est la variation d'entropie dans les réactions chimiques, n est le nombre d'électrons et η_{act} est la surtension d'activation.

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

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

	GDL	
	Coté anode	Coté cathode
S_T	$\eta_{act} i + \frac{i^2}{\sigma_{cat}}$	$\left[\frac{T(-\nabla S)}{nF} + \eta_{act} \right] i + \frac{i^2}{\sigma_{cat}}$

Les divers phénomènes qui sont responsables de la production de chaleur dans les cellules des piles à combustible sont: l'effet Joule dû à la résistivité protonique de la membrane, les réactions électrochimiques aux électrodes, et la sorption ou la désorption d'eau [96].

3.1.2.5 Propriétés physiques de couche de diffusion

Les couches de diffusion des gaz sont modélisées comme étant des milieux poreux ayant les propriétés physiques présentées dans le **Tableau III. 3**.

Tableau III. 3 : Propriétés physiques de couche de diffusion

	Porosité ϵ	Perméabilité k	Viscosité effective μ^{eff}	Diffusivité thermique α^{eff}	coefficient de diffusion des espèces D^{eff}
GDL	0.4	$2.10^{-10} m^2$	$r \cdot \mu$	k_{eff} / C_p	D_{H_2}, D_{O_2}

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

pour expression : $r = 2.25 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^2}$

- k_{eff} : Conductivité thermique effective du milieu poreux.
- C_p : Chaleur spécifique

3.1.3 Modèle thermo-fluide dans la Membrane

La membrane est modélisée comme étant un milieu poreux, les équations de Navier-Stokes, de chaleur et du transport des espèces dans cette couche deviennent:

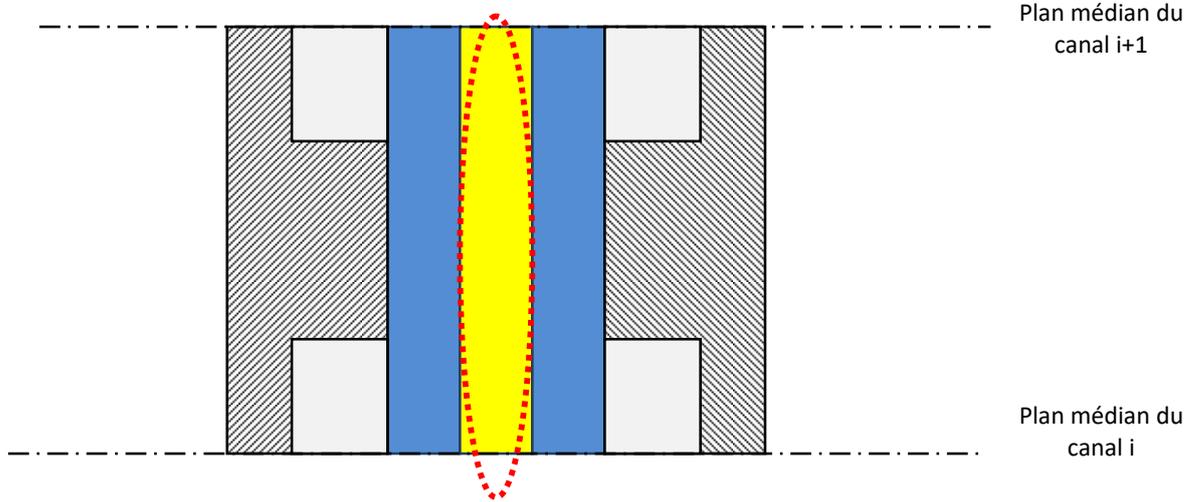


Figure III. 6 : Domaine d'étude « Membrane »

3.1.3.1 Equation de continuité dans la Membrane

$$\frac{\partial \varepsilon_m \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho \varepsilon_m U}{\partial x} + \frac{\partial \rho \varepsilon_m V}{\partial y} = 0 \quad \text{III. 20}$$

3.1.3.2 Equation de mouvement dans la Membrane

$$\frac{\partial \varepsilon_m \rho U}{\partial t} + U \frac{\partial \varepsilon_m \rho U}{\partial x} + V \frac{\partial \varepsilon_m \rho U}{\partial y} = -\varepsilon_d \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_m \mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon_m \mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial y} \right) + S_U \quad \text{III. 21}$$

$$\frac{\partial \varepsilon_m \rho V}{\partial t} + U \frac{\partial \varepsilon_m \rho V}{\partial x} + V \frac{\partial \varepsilon_m \rho V}{\partial y} = -\varepsilon_m \frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_m \mu^{eff} \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon_m \mu^{eff} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + S_V \quad \text{III. 22}$$

$$\begin{cases} S_U = -\varepsilon_m \frac{\mu}{k_m} U \\ S_V = -\varepsilon_m \frac{\mu}{k_m} V \end{cases}$$

3.1.3.3 Equations de conservation des espèces dans la Membrane

$$\frac{\partial \varepsilon \rho C_i}{\partial t} + U \frac{\partial \varepsilon \rho C_i}{\partial x} + V \frac{\partial \varepsilon \rho C_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_i^{eff} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D_i^{eff} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + S_i \quad \text{III. 23}$$

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

$$S_{H_2O} = - \frac{\partial (n.i_{H^+})}{\partial x} - \frac{\partial (n.i_{H^+})}{\partial y} \quad \text{III. 24}$$

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. [97] :

$$n = 2.5 \frac{\lambda_{H_2O/SO_3^-}}{22}$$

Avec :

i_{H^+} : Courant protonique.

λ_{H_2O/SO_3^-} : Teneur en eau (Voir équation III.34).

➤ **Le coefficient de diffusion des espèces D^{eff}**

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

Afin d'expliquer les contraintes géométriques du milieu poreux, les diffusivités sont corrigées en utilisant la formule de Bruggemann [98][99]:

$$D_i^{eff} = D_i \varepsilon^{1.5} \quad \text{III. 25}$$

Les diffusivités de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'eau sont calculées en utilisant l'équation[99]

$$D_i = D_i^0 \left(\frac{T}{T^0} \right)^{1.5} \left(\frac{P^0}{P} \right) \quad \text{III. 26}$$

Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane. Il est donné par la relation [100] :

$$D_{H_2O}^m = D' \cdot \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot \frac{\lambda_{H_2O/SO_3^-}}{a \cdot (17.81 - 78.9a + 108a^2)} \quad \text{III. 27}$$

a : l'activité de l'eau.

D' : Coefficient de diffusion mesuré à température constante (30°C). Son expression est [100]:

$$D' = 2.642276e(-13) \lambda_{H_2O/SO_3^-} \text{ Pour } \lambda_{H_2O/SO_3^-} \leq 1.23 \quad \text{III. 28}$$

$$D' = 7.75e(-11) \lambda_{H_2O/SO_3^-} - 9.5e(-11) \text{ Pour } 1.23 \leq \lambda_{H_2O/SO_3^-} \leq 6 \quad \text{III. 29}$$

$$D' = 2.5625e(-11) \lambda_{H_2O/SO_3^-} + 2.1625e(-10) \text{ Pour } 6 \leq \lambda_{H_2O/SO_3^-} \leq 14 \quad \text{III. 30}$$

3.1.3.4 Equations d'énergie dans la Membrane

Les divers phénomènes qui sont responsables de la production de chaleur dans les cellules des piles à combustible sont: l'effet Joule dû à la résistivité protonique de la membrane, les réactions électrochimiques aux électrodes, et la sorption ou la désorption d'eau [96].

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial x} + V \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha^{eff} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha^{eff} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + S_T \quad \text{III. 31}$$

- ✓ La source de chaleur associée à l'effet Joule qui est provoqué par la résistance au transfert protonique dans la membrane est donnée par:

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

$$S_T = \frac{i^2}{\sigma_m} \quad \text{III. 32}$$

Où σ_m : conductivité de la membrane, exprimée en fonction de la température et de la teneur en eau λ , exprimé par la corrélation suggérées par Springer [72][101].

$$\sigma_m = (5.139\lambda - 3.26) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad \text{III. 33}$$

La teneur en eau de la membrane s'exprime comme le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de sites sulfoniques du polymère SO_3^- [102][103].

$$\lambda_{H_2O/SO_3^-} = \frac{C_{H_2O}}{\frac{\rho_{sec}^m}{M_m} - bC_{H_2O}} \quad \text{III. 34}$$

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.

3.1.3.5 Propriétés physiques de la membrane

Les couches de diffusion des gaz et la membrane sont modélisées entant que milieux poreux ayant les propriétés physiques présentées dans le Tableau III. 4.

Tableau III. 4 : Propriétés physiques de la membrane

	Porosité ε	Perméabilité k	Viscosité effective μ^{eff}	Diffusivité thermique α^{eff}	coefficient de diffusion des espèces D^{eff}
Membrane	0.4	$2.10^{-10} m^2$	$r \cdot \mu$	k_{eff} / C_P	D_{H_2}, D_{O_2}

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

3.2 Modèle électrochimique

Le potentiel réel d'une pile à combustible décroît par rapport au potentiel de Nernst, à cause des polarisations qui sont : Polarisation d'activation, Polarisation ohmique et Polarisation de concentration [104][73] .

$$V_{pile} = E_{Nernst} - n_{act} - n_{ohm} - n_{conc} \quad \text{III. 35}$$

V_{pile} : Tension réelle d'une pile unitaire [Volt]

E_{Nernst} : Potentiel thermodynamique (idéal) de chaque pile et représente la tension réversible [Volt]

n_{act} : Polarisation d'activation de l'anode et de la cathode [Volt]

n_{ohm} : Polarisation ohmique de l'anode et de la cathode [Volt].

n_{conc} : Polarisation de concentration de l'anode et de la cathode [Volt].

L'expression de l'équation de Nernst dans le cas de la production de l'eau liquide dans la PEMFC :

$$E_{Nernst} = 1.229 - 0.85 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298.15) + 4.31 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \left[\ln(P_{H_2}^*) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}^*) \right] \quad \text{III. 36}$$

$P_{H_2}^*$ et $P_{O_2}^*$ sont les 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 :

$$P_{O_2}^* = P_{c.cah} \cdot [1 - X_{H_2O}^{sat}] \quad \text{III. 37}$$

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

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

Étant donné que nous utiliserons de l'hydrogène pur qui ne contient pas du monoxyde de carbone à l'anode :

$$P_{H_2}^* = P_{a.cah} \cdot \left[1 - \frac{1}{2} X_{H_2O}^{sat} \right] \quad \text{III. 38}$$

$P_{a.cah}$: Pression de l'hydrogène à l'anode dans de la surface catalytique de l anode.

3.2.1 Polarisation d'Activation

Sachant que la polarisation d'activation augmente avec la densité de courant, son expression peut être écrite sous la forme:

$$n_{act} = - \left[\Psi_1 + \Psi_2 \cdot T + \Psi_3 \cdot T \ln(C_{O_2}) + \Psi_4 \cdot T \cdot \ln(i) \right] \quad \text{III. 39}$$

Où i est le courant de fonctionnement de la pile et $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ sont des coefficients paramétriques pour chaque modèle de pile:

- $\Psi_1 = -0.948$
- $\Psi_2 = 0.00286 + 0.0002 \cdot \ln(A) + (4.3 \cdot 10^{-5}) \ln(C_{H_2})$
- $\Psi_3 = 7.6 \cdot 10^{-5}$
- $\Psi_4 = -1.93 \cdot 10^{-4}$

Et CO_2 est la concentration de l'oxygène à l'interface de la surface catalytique de la cathode et CH_2 est la concentration de l'hydrogène à l'interface de la surface catalytique de l'anode qui sont déterminés par les équations de transport.

3.2.2 Polarisation Ohmique

Les pertes Ohmiques dans l'électrolyte obéissent à la loi d'ohm, nous pouvons exprimer les pertes ohmiques par l'équation suivante:

$$\eta_{ohm} = R_m \cdot i \quad \text{III. 40}$$

R_{ohm} est la résistance spécifique de la membrane :

$$R_m = \frac{e_m}{\sigma_m} \quad \text{III. 41}$$

Où e_m est l'épaisseur de la membrane

La conductivité est écrite en fonction de la température et la teneur en eau [42] :

$$\sigma_m = \varepsilon_m \sigma_{m303} \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad \text{III. 42}$$

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

$$\sigma_{m303} = (0.5139 \lambda_{H_2O/SO_3} - 0.326) \quad \text{III. 43}$$

3.2.3 Polarisation de Concentration

Ces pertes sont données par la relation suivante:

$$n_{con} = -\frac{RT}{2.F} \left(1 - \frac{i}{i_{max}} \right) \quad \text{III. 44}$$

i : Densité de courant de fonctionnement.

i_{max} : Densité de courant maximale

3.3 Modèle Mécanique

La pile subit des sollicitations mécaniques non négligeables dues principalement au serrage des plaques bipolaires. Ces pressions appliquées compriment la pile de façon hétérogène. La GDL est comprimée sous la dent de la plaque bipolaire et est gonflé sous le canal. Ces changements au niveau de la GDL et la membrane affectent les caractéristiques de la pile à savoir, l'écoulement des gaz, la conductivité de la membrane ...

Le but de cette étude est de déterminer l'effet des contraintes dues à la production de chaleur au cœur de la pile (par effet Joule et réaction chimique exothermique) et à la pression de serrage sur les autres propriétés de la pile; dans le but par la suite de parvenir à produire un modèle numérique.

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

En effet, les calculs couplant les effets thermiques, par effet Joule, et mécaniques ne pouvant être effectués directement, plusieurs étapes sont nécessaires.

Pour évaluer les contraintes, nous avons établi ce modèle à partir des calculs mécanique et thermomécanique, des contraintes dans les différents constituants de la pile et en particulier dans la membrane en régime de fonctionnement normal.

Pour caractériser le comportement mécanique de la pile à combustible et quantifier l'influence de la température, l'humidité et la pression de serrage on utilise la loi de Hooke généralisée :

$$\sigma = C \varepsilon \quad \text{III. 45}$$

σ : Tenseur des contraintes

C : Tenseur d'élasticité

ε : Tenseur des déformations

Avec :

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^m + \varepsilon_{ij}^T + \varepsilon_{ij}^{RH} \quad \text{III. 46}$$

ε_{ij}^m : représente la déformation mécanique (assemblage, différences de pressions)

ε_{ij}^T : représente la déformation thermique (dilatation thermique)

ε_{ij}^{RH} : représente la déformation hygrothermique (gonflement de la membrane humidifiée)

3.3.1 Contrainte mécanique

Pour un matériau isotrope, la contrainte mécanique ε_{ij}^m peut s'exprimer selon la formule suivante :

$$\varepsilon_{ij}^M = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \delta_{ij} \sigma_{kk} \quad \text{III. 47}$$

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

Où σ_{ij} représente les composantes de contrainte selon l'axe i et j (o,x,y), E est le module de Young, ν

est le coefficient de Poisson du matériau, avec
$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

3.3.2 Contrainte thermique

On peut exprimer la **déformation thermique** selon l'équation suivante :

$$\varepsilon_{ij}^T = \alpha(T - T_0)\delta_{ij} \quad \text{avec} \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}, \quad \text{III. 48}$$

Où α est le coefficient linéaire d'expansion thermique, T la température courante et T_0 la température de référence.

3.3.3 Contrainte hygrothermique

La déformation hygrothermique s'exprime selon :

$$\varepsilon_{ij}^{RH} = \beta_{ij} (C - C_0) \quad \text{III. 49}$$

Où β_{ij} est le tenseur du coefficient de gonflement dû à l'absorption d'humidité, lorsque le modèle est isotrope, $\beta_{ij} = \beta \delta_{ij}$. C représente l'humidité relative et C_0 est la valeur de référence.

3.3.4 Équation de la déformation totale

En remplaçant chaque terme par son expression dans l'équation de la déformation total, on aura :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \delta_{ij} \sigma_{kk} + \alpha \Delta T \delta_{ij} + \beta_{ij} \Delta C \delta_{ij} \quad \text{III. 50}$$

L'expression pour les composantes de contrainte peut s'écrire comme suit :

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left[\nu \delta_{ij} \varepsilon_{kk} + (1-2\nu) \varepsilon_{ij} - (1+\nu) \alpha \Delta T \delta_{ij} - (1+\nu) \beta_{ij} \Delta C \right] \quad \text{III. 51}$$

On pose :

$$\mu^* = E/2(1+\nu)$$

$$\lambda = 2\nu\mu^*/(1-2\nu)$$

$$\alpha' = \alpha(3\lambda + 2\mu^*)$$

$$\beta' = \beta(3\lambda + 2\mu^*)$$

$$\text{et } \varepsilon_{kk} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$$

Nous obtenons l'expression suivant :

$$\sigma_{ij} = 2\mu^* \varepsilon_{ij} + (\lambda \varepsilon_{kk} - \alpha' \Delta T - \beta' \Delta C) \delta_{ij} \quad \text{III. 52}$$

En élasticité, le tenseur de déformation est lié au déplacement u par :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{III. 53}$$

En négligeant les forces du corps, l'équation d'équilibre est représentée par :

$$\sigma_{ij,i} = 0 \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

En remplaçant les équations, l'équation de déplacement peut s'exprimer par :

$$\mu^* \nabla^2 u_i + (\lambda + \mu^*) u_{k,ki} - \alpha' \Delta T - \beta' \Delta C = 0, \quad (i, k = 1, 2, 3) \quad \text{III. 54}$$

4 Méthode et algorithmes de résolution

4.1 Algorithme principal de résolution du modèle simultané

Une analyse des équations intégrées dans les différents modèles qui régissent le fonctionnement de la pile à combustible PEMFC montre une dépendance entre leurs paramètres. En effet, pour résoudre les équations du modèle thermo-fluide il est nécessaire de connaître le flux d'eau

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

dans la membrane ce dernier ne peut être calculé sans la résolution du modèle électrochimique. Or, les concentrations d'eau aux interfaces membrane-électrode doivent être connues pour évaluer la diffusion d'eau dans celle-ci. En plus, la détermination des pressions partielles des réactifs et produits de réaction, du flux d'eau dans la membrane, permet de calculer les différentes surtensions aux électrodes (équations de Volmer-Tafel) et dans la membrane (loi d'Ohm).

Donc il est inévitable de développer un algorithme principal pour résoudre le modèle simultané ce modèle principal intègre des algorithmes partiels pour la résolution des trois modèles qui gouvernent les phénomènes qui se produisent au niveau de la pile à combustible PEMFC. Le schéma synoptique présenté sur la Figure III. 6 résume les interactions entre ces modèles.

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

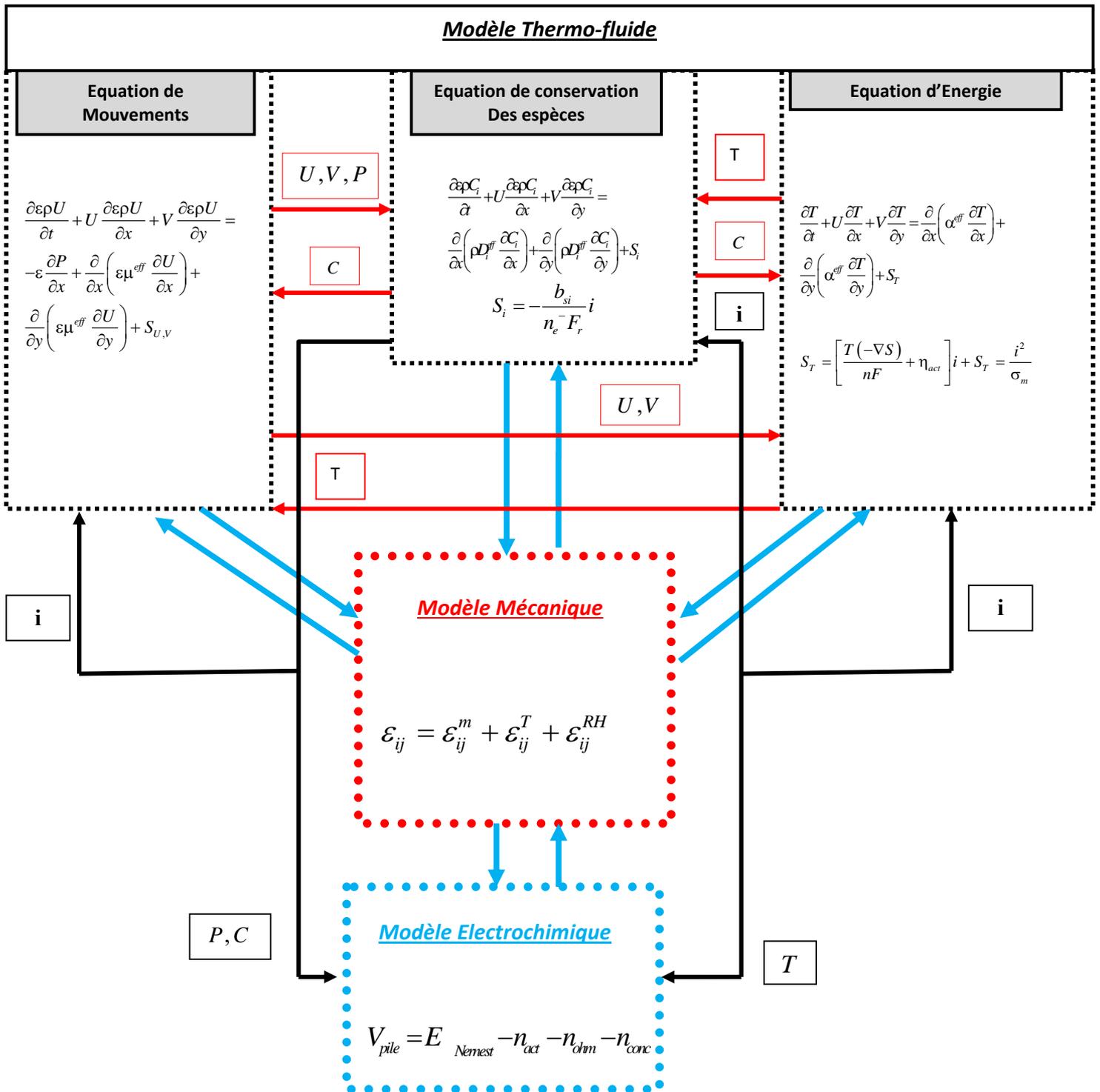


Figure III. 6 : Schéma algorithmique du couplage de différents phénomènes dans la cellule.

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

4.2 Algorithmes partiels de résolution du modèle simultané

4.2.1 Résolution du modèle thermo-fluide

Un programme de résolution sous Comsol a été développé sur la base de l'algorithme de calcul présenté dans la Figure III. 7.

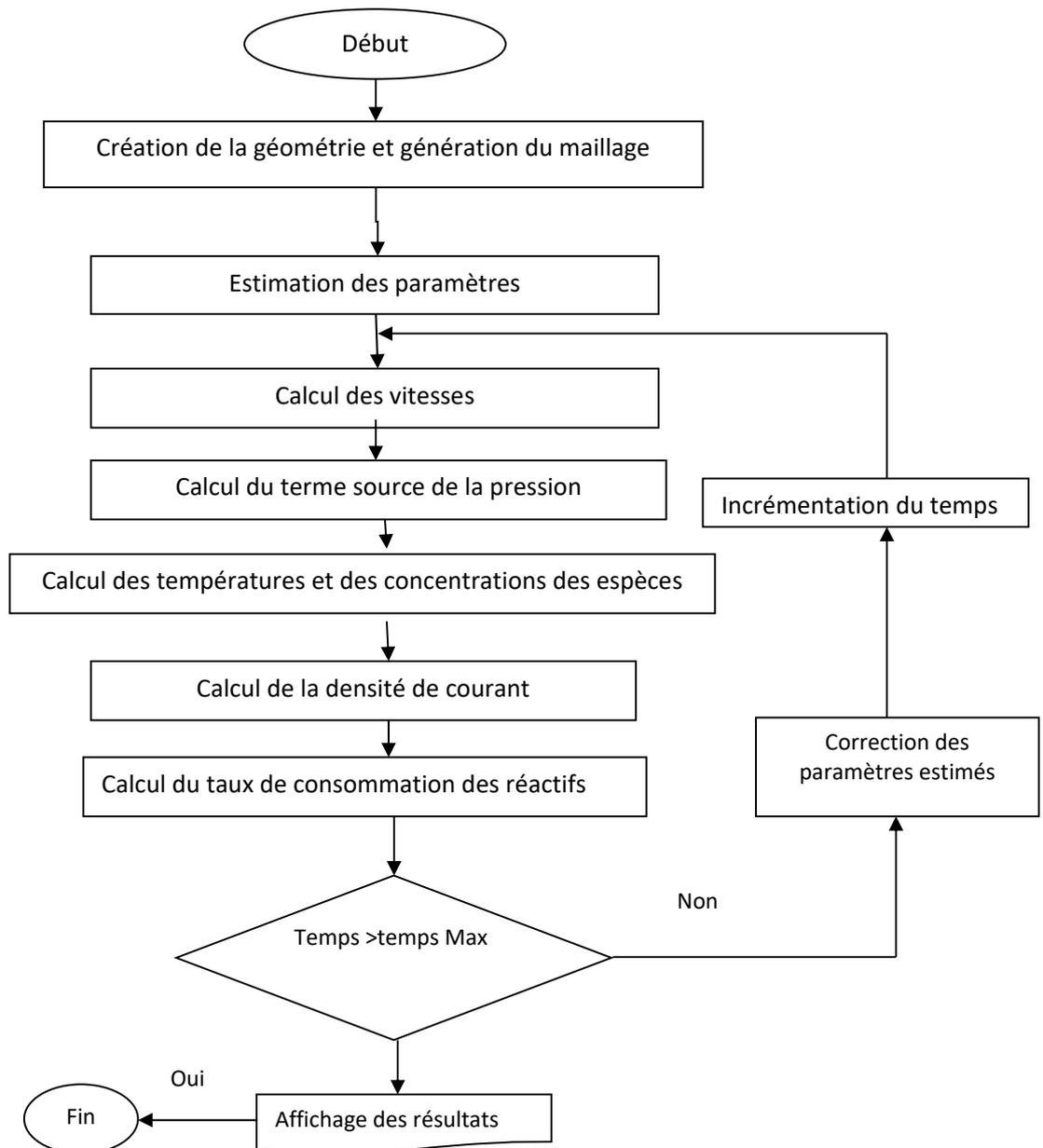


Figure III. 7 Organigramme de calcul du modèle Thermo fluide.

CHAPITRE III : Formulation mathématique et Algorithme de Résolution

4.2.2 Résolution du modèle électrochimique

Afin de résoudre les équations du modèle électrochimique séparé, nous avons développé un programme sous Matlab. L'algorithme de résolution est donné la Figure III. 8

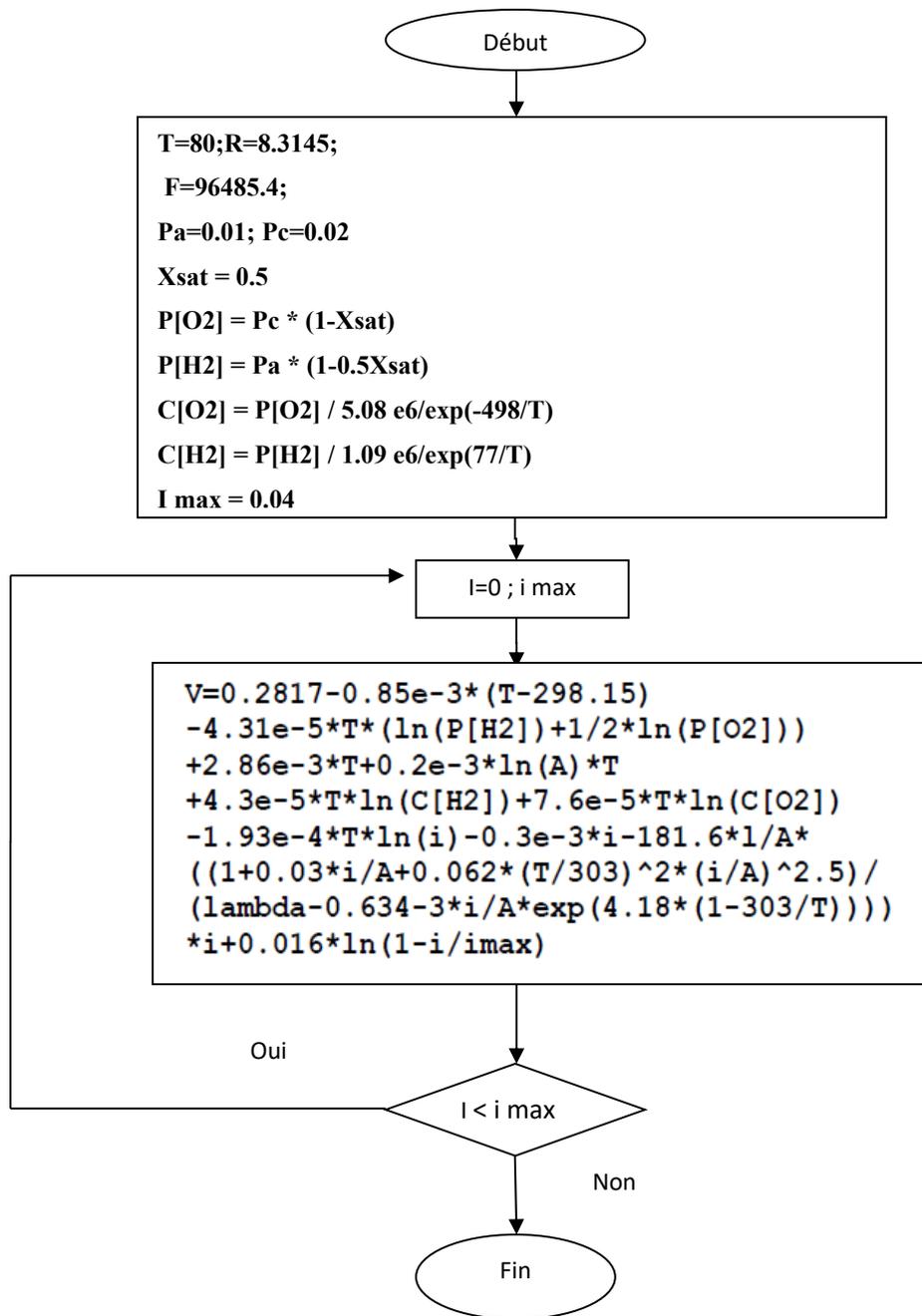


Figure III. 8 Organigramme de calcul du modèle électrochimique.

4.2.3 Résolution du modèle thermomécanique

Pour calculer la déformation mécanique de la pile à combustible PEMFC due à des contraintes thermiques, hygrothermique et pression de serrage, nous avons développé un algorithme de calcul comme montré dans la **Figure III. 9**.

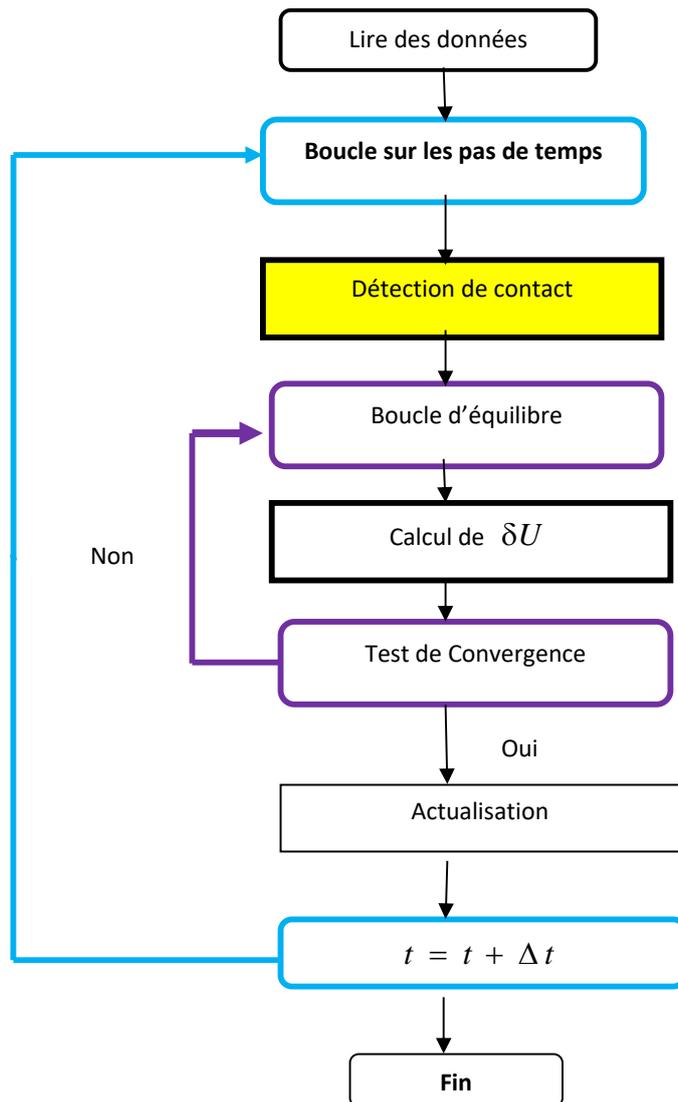
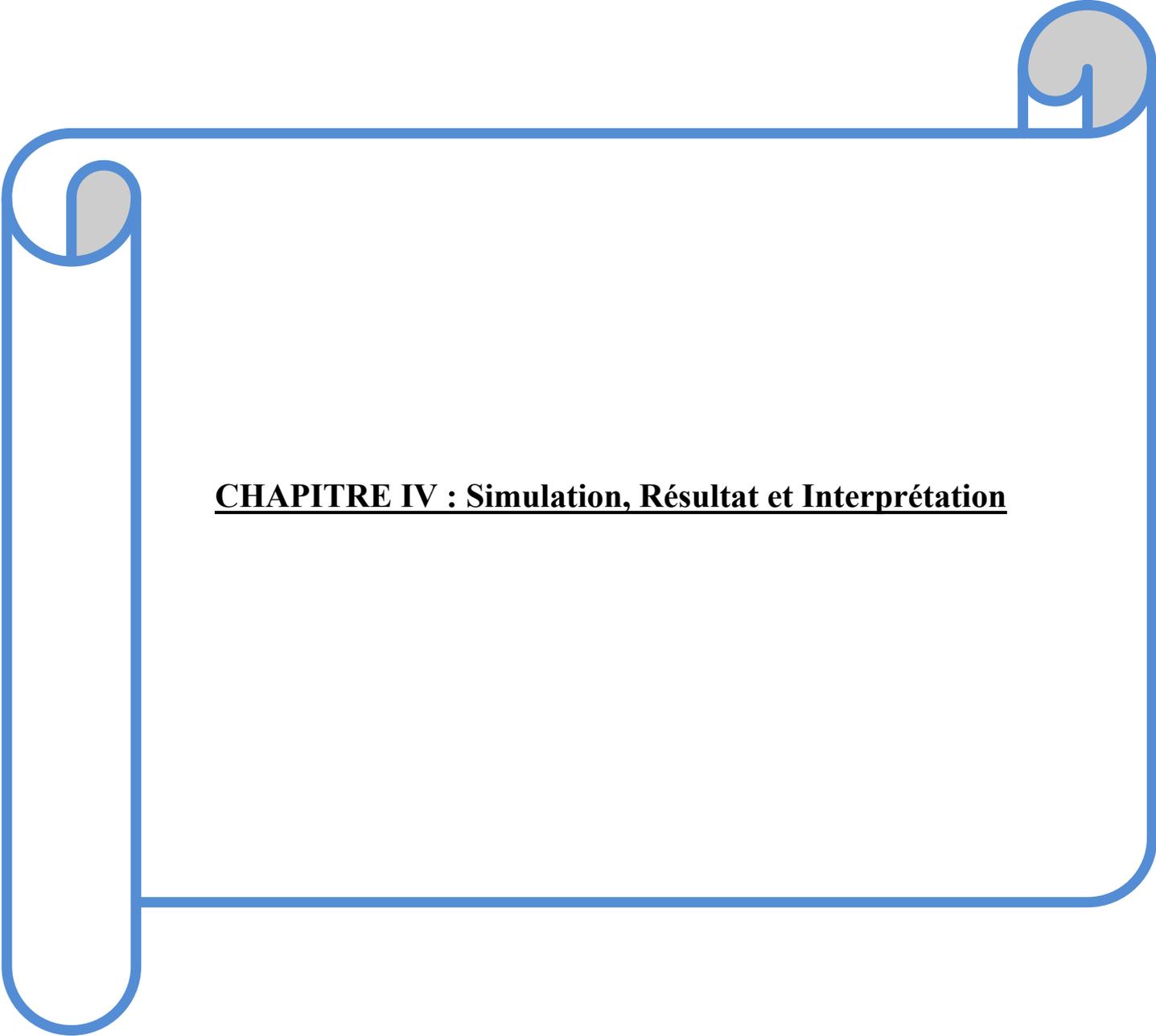


Figure III. 9 Organigramme de calcul du modèle Thermomécanique.

5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons élaboré les trois phénomènes qui régissent le fonctionnement de la pile et nous avons développé les différentes équations mathématiques dans les différentes parties de la cellule choisie. Nous avons aussi élaboré les différents algorithmes qui permettent la résolution de ces équations.

Dans ce chapitre nous avons aussi présenté l'algorithme de couplage des différents modèles qui régissent le fonctionnement de la pile avec une description générale des équations du modèle thermo-fluide, du modèle électrochimique et du modèle thermomécanique pour tenir compte l'interaction des différents paramètres qui affectent la performance de la pile à combustible PEMFC.



CHAPITRE IV : Simulation, Résultat et Interprétation

1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter la méthode suivit pour installer le couplage, ensuite nous allons montrer les résultats de notre modélisation et simulation numérique concernant l'évolution des différents paramètres caractérisant les performances de la pile à combustible PEMFC.

Les résultats qui seront obtenus vont permettre :

- D'évaluer les pertes d'énergies chimiques et électriques,
- De proposer des pistes pour améliorer la puissance électrique produite par la pile.

2 Simulation numérique

2.1 Choix de l'outil de simulation

Il est très intéressant d'avoir un environnement de simulation qui inclut la possibilité de coupler différents phénomènes physiques, c'est le cas de notre modèle étudié. Nous avons choisit le logiciel COMSOL Multiphysics qui présente différents modules physiques, parmi lesquels on trouve la mécanique des Fluides, le transfert thermique, l'électricité, l'électromagnétisme, la chimie, la mécanique des structure. Il offre aussi la possibilité de combiner plusieurs phénomènes physiques lors d'une même simulation numérique.

Ce logiciel de calcul numérique utilise la méthode des éléments finis modulaires permettant de modéliser une grande variété de phénomènes physiques caractérisant un problème réel. Il sera également un outil de conception grâce à son aptitude à gérer les géométries complexes.

2.2 Etapes 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 IV. 1

- ✓ Choisir le système de coordonnées pour le modèle, la formulation mathématique du problème, et le type d'études que l'on souhaite effectuer (stationnaire ou en fonction du temps).
- ✓ Définir les paramètres, les équations et les variables du modèle (dans le répertoire Définitions Globales).
- ✓ Définir la géométrie du modèle.
- ✓ Sélectionner le ou les matériaux adéquats du modèle dans le répertoire (Matériels).

CHAPITRE IV : Simulation, Résultat et Interprétation

- ✓ Choisir les conditions initiales et aux limites de votre modèle pour chaque physique utilisée.
- ✓ Choisir la taille des éléments à utiliser pour le maillage ainsi que les différents types de maillage qui existent.
- ✓ Régler les paramètres du solveur et lancer les calculs dans le répertoire études.
- ✓ Afficher les résultats souhaités de la manière la plus significative dans le répertoire résultat.

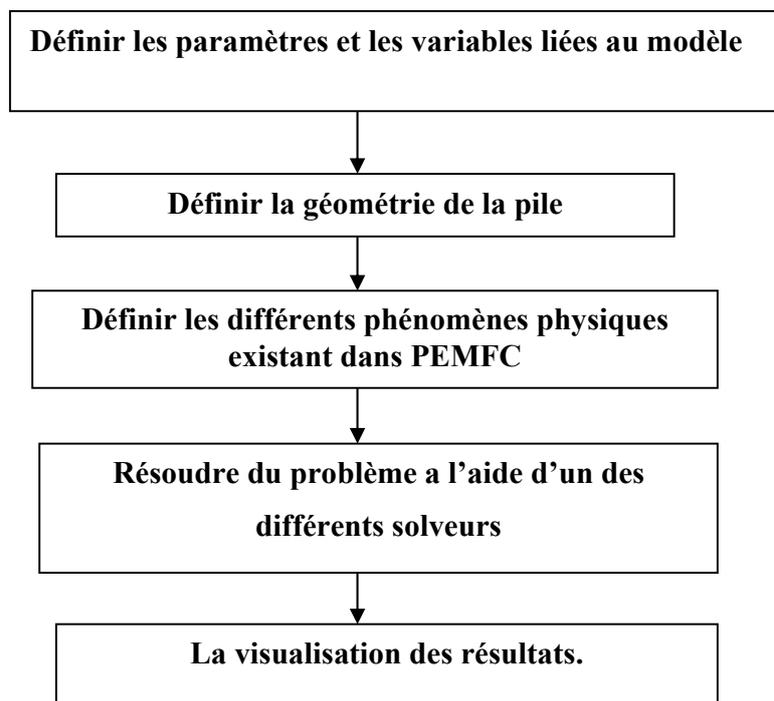


Figure IV. 1 : Etapes de simulation sous Comsol Multiphysics

2.3 Les conditions aux limites

Les conditions aux limites sont appliquées à toutes les frontières externes du domaine de calcul, la condition de Dirichlet est utilisée à l'entrée des canaux. A la sortie des canaux, on suppose que les gradients, dans le sens de l'écoulement, des vitesses de pression et des concentrations des espèces sont nuls (condition de Neumann). Sur les parois des canaux et les extrémités de MEA, les conditions aux limites pour la pression, les vitesses et les concentrations des espèces sont aussi de type Neumann.

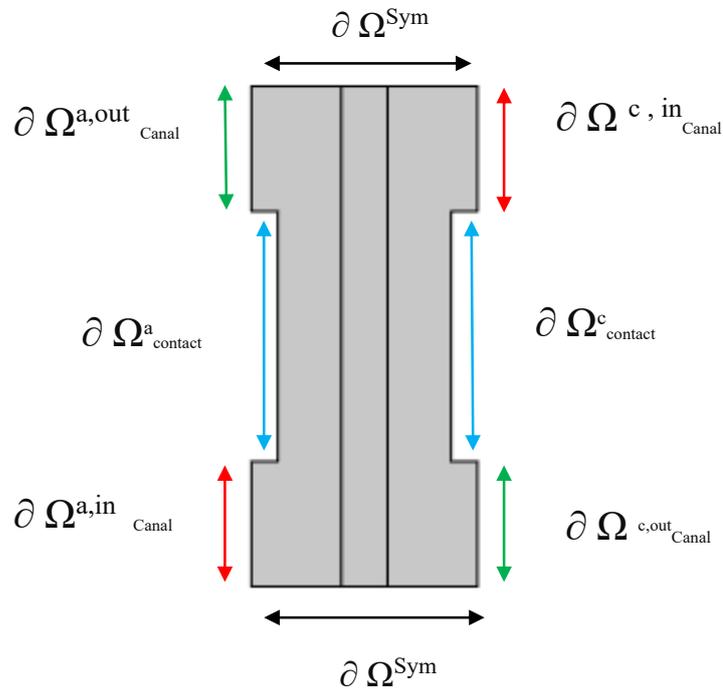


Figure IV. 2 : Définition de la géométrie 2D. Domaines (Ω) et frontières ($\partial \Omega$)

2.3.1 Conditions d'entrée $\partial \Omega^{\text{in}}$

Dans la simulation effectuée nous avons adopté les valeurs des vitesses, des concentrations d'espèces, et de la pression d'admission à l'anode et à la cathode suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} U = U \text{ max} \\ V = V \text{ max} \\ P = 1.1 \text{ atm} \end{array} \right.$$

Et sur le côté anodique $\partial \Omega^{\text{a,in}}$, on a : $\text{H}_2 = 2 \text{ g/mol}$

Sur le côté cathodique, $\partial \Omega^{\text{c,in}}$ on a : $\text{O}_2 = 32 \text{ g/mol}$

2.3.2 Conditions de sortie $\partial \Omega^{\text{out}}$

A la sortie des canaux d'écoulement des gaz et pour toutes les variables, les conditions aux limites sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial U}{\partial n} = 0 \\ \frac{\partial V}{\partial n} = 0 \\ \frac{\partial P}{\partial n} = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial n} = 0 \\ \frac{\partial C_{O_2}}{\partial n} = 0 \\ \frac{\partial C_{H_2}}{\partial n} = 0 \\ \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial n} = 0 \end{array} \right.$$

2.3.3 Parois des canaux et les extrémités de MEA $\partial \Omega^{\text{sym}}$:

Sur les Parois des canaux et les extrémités de MEA, les conditions aux limites pour la pression, les vitesses et les contraintes mécaniques sont:

$$U = V = \frac{\partial P}{\partial n} = \frac{\partial T}{\partial n} = \frac{\partial F}{\partial n} = 0$$

2.3.4 Surface de contact $\partial \Omega^{\text{contact}}$

L'effort de serrage a appliqué par les boulons est :

$$F_{\text{serrage}} = 1 \text{ Mpa}$$

2.4 Paramètres de la modélisation de la pile PEMFC

2.4.1 Paramètres physiques utilisés pour la simulation

Parmi les parties les plus fastidieuses du développement du modèle, il y a la détermination des paramètres corrects pour le modèle, qui finira par déterminer la précision des résultats. L'ensemble des paramètres utilisés pour nos modélisations sont répertoriées dans les tableaux suivants.

Tableau IV. 1: Propriétés physique utilisées dans la simulation.

CHAPITRE IV : Simulation, Résultat et Interprétation

Paramètres	Valeur	Description
kappa_s	1000[S/m]	Conductivité, phase solide
kappa_m	9[S/m]	Conductivité, membrane
V_cell	0.9 [V]	Tension de cellule
T	333[K]	Température
kappa_p	1e-13[m^2]	Perméabilité GDL
eta	2.1e-5[Pa*s]	Viscosité du fluide
p_ref	1[atm]	Pression de référence
p_a_in	1.1*p_ref	Pression d'entrée d'anode
p_c_in	1.1*p_ref	Pression d'entrée cathodique
drag	3	Coefficient de traînée proton-eau à travers la membrane
E_eq_a	0[V]	Potentiel d'équilibre, anode
E_eq_c	1[V]	Potentiel d'équilibre, cathode
i0_a	1e5[A/m^2]	Densité du courant d'échange, anode
i0_c	1[A/m^2]	Densité de courant d'échange, cathode
S	1e7[m^2/m^3]	Aire de surface spécifique
eps_mic	0,2	Microscopic porosity inside agglomerates
eps_mac	0,4	Porosité microscopique à l'intérieur des agglomérats
D_agg	$1.2e-10[m^2/s]*((1-eps_mac)*eps_mic)^{1.5}$	Coefficient de diffusion efficace dans les agglomérés
D_effH2_H2O	$0.915e-4[m^2/s]*(T/307.1[K])^{1.5}*(eps_mac)^{1.5}$	Coefficient de diffusion effectif, H2_H2O
D_effO2_N2	$0.22e-4[m^2/s]*(T/293.2[K])^{1.5}*(eps_mac)^{1.5}$	Coefficient de diffusion effectif, O2_N2
D_effH2O_N2	$0.256e-4[m^2/s]*(T/307.5[K])^{1.5}*(eps_mac)^{1.5}$	Coefficient de diffusion effectif, H2O_N2
D_effO2_H2O	$0.282e-4[m^2/s]*(T/308.1[K])^{1.5}*(eps_mac)^{1.5}$	Coefficient de diffusion effectif de, O2_H2O
wH2_in	0,1	Fraction massique d'entrée H2
wO2_in	0.21*0.8	Fraction massique d'entrée O2
wH2Oc_in	0,2	Fraction massique d'entrée cathodique, H2O
MH2	2[g/mol]	Masse molaire, H2
MO2	32[g/mol]	Masse molaire, O2
MH2O	18[g/mol]	Masse molaire, H2O
MN2	28[g/mol]	Masse molaire, N2
xH2_in	$(wH2_in/MH2)/(wH2_in/MH2+(1-wH2_in)/MH2O)$	Fraction molaire d'entrée, H2
cH2_ref	$xH2_in*p_ref/KH2$	Concentration de référence, H2
cO2_ref	$xO2_in*p_ref/KO2$	Concentration de référence, O2
l_act	10[um]	Épaisseur de couche active
xO2_in	$(wO2_in/MO2)/(wO2_in/MO2+wH2Oc_in/MH2O+(1-wO2_in-wH2Oc_in)/MN2)$	Fraction molaire d'entrée, O2
P_serr	1 [MPa]	Pression de serrage

CHAPITRE IV : Simulation, Résultat et Interprétation

2.4.2 Définition des caractéristiques des matériaux

L'écriture du modèle nécessite la connaissance des propriétés thermo physiques des différents matériaux constituant le cœur de la pile c.-à-d. la matrice solide et la nature de fluide.

Tableau IV. 2 : Propriétés physique des matériaux utilisées dans la simulation.

Matériaux	Composite Cellule	Densité ρ (Kg /m ³)	Capacité thermique massique $C P$ (J/Kg.K)	Conductivité thermique k (W/m.K)
Graphite	Plaque bipolaire (PB)	1600	710	28
Téflon	Zones de diffusions (GDL)	2200	1000	0.15
Nafion 117	Membrane	2240	1046	0.186

2.4.3 Géométrie du modèle

La cellule étudiée dans cette modélisation est représentée sur l'interface graphique du logiciel en respectant les constituants et les dimensions comme montre la Figure IV. 3 et le Tableau IV. 3 ci-dessous.

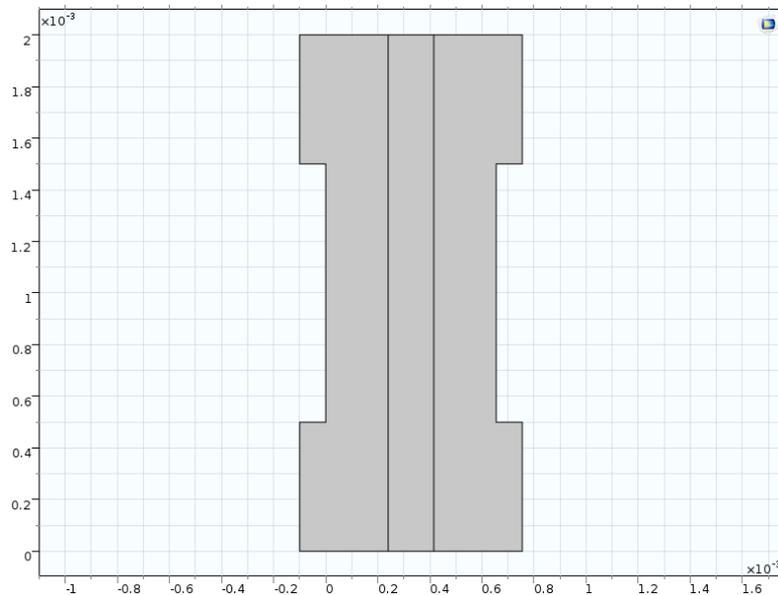


Figure IV. 3 : Définition de la géométrie 2D sous COMSOL.

CHAPITRE IV : Simulation, Résultat et Interprétation

Tableau IV. 3 : Propriétés géométrique de la pile PEMFC

	Largeur	Hauteur
Canal	$1e^{-4}m$	$5e^{-4}m$
Anode	$240e^{-6}m$	$2e^{-3}m$
Membrane	$175e^{-6}m$	$2e^{-3}m$
Cathode	$240e^{-6}m$	$2e^{-3}m$

2.5 Maillage de cellule PEMFC

Après avoir construit la géométrie, et avant d'entamer le calcul nous avons procédé au 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 Figure IV. 4. Une étude sur l'influence du maillage sur la convergence de la solution a été effectuée et le maillage présenté sur la Figure IV. 4 donne les meilleurs résultats.

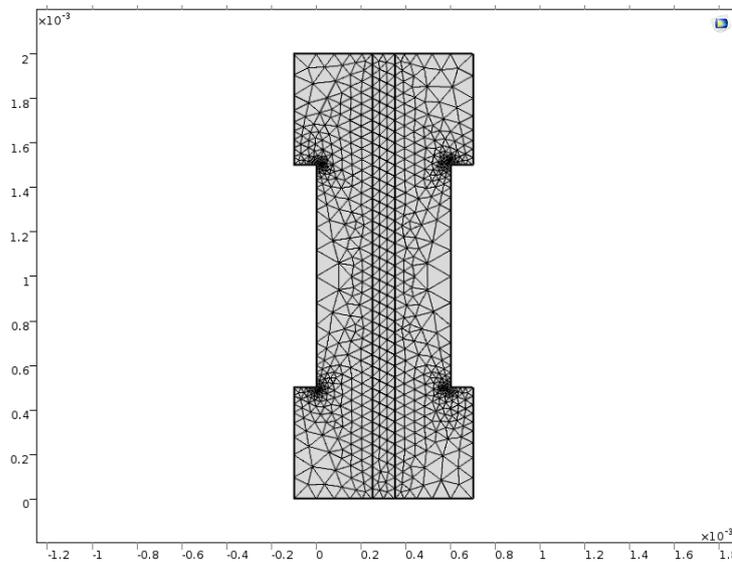


Figure IV. 4 : La géométrie après le maillage

Tableau IV. 4 : Propriétés et caractéristiques du maillage utilisé

Propriété	Valeur
Qualité minimale des éléments	0.6945
Qualité moyenne des éléments	0.9109
Éléments triangles	328
Éléments d'arêtes	88
Éléments ponctuels	20

3 Validation du modèle

Afin de valider notre modèle, nous avons procédé à une comparaison entre les résultats de notre simulation correspondant aux conditions de fonctionnement et aux paramètres de base cités dans le Tableau IV. 1 avec les données expérimentales et les résultats numériques obtenus respectivement par [106] et [107] où, la sortie est la courbe de polarisation, à savoir, la tension de la cellule en fonction des courbes de densité de courant.

Les courbes de polarisation sont fortement liées aux distributions de chaque Espèce dans une pile à combustible PEM, et peuvent également être mesurées directement et précisément à travers des expériences.

La courbe qui représente nos résultats, montrée sur la **Figure IV. 5**, se situe entre celle obtenue par Atifi et al qui a utilisé une modélisation séquentielle des phénomènes dans la pile PEMFC et celle obtenue par l'expérimentation. Les résultats de notre modèle sont plus proches de l'expérimentation ce qui justifie l'importance de traiter ces phénomènes d'une façon couplée.

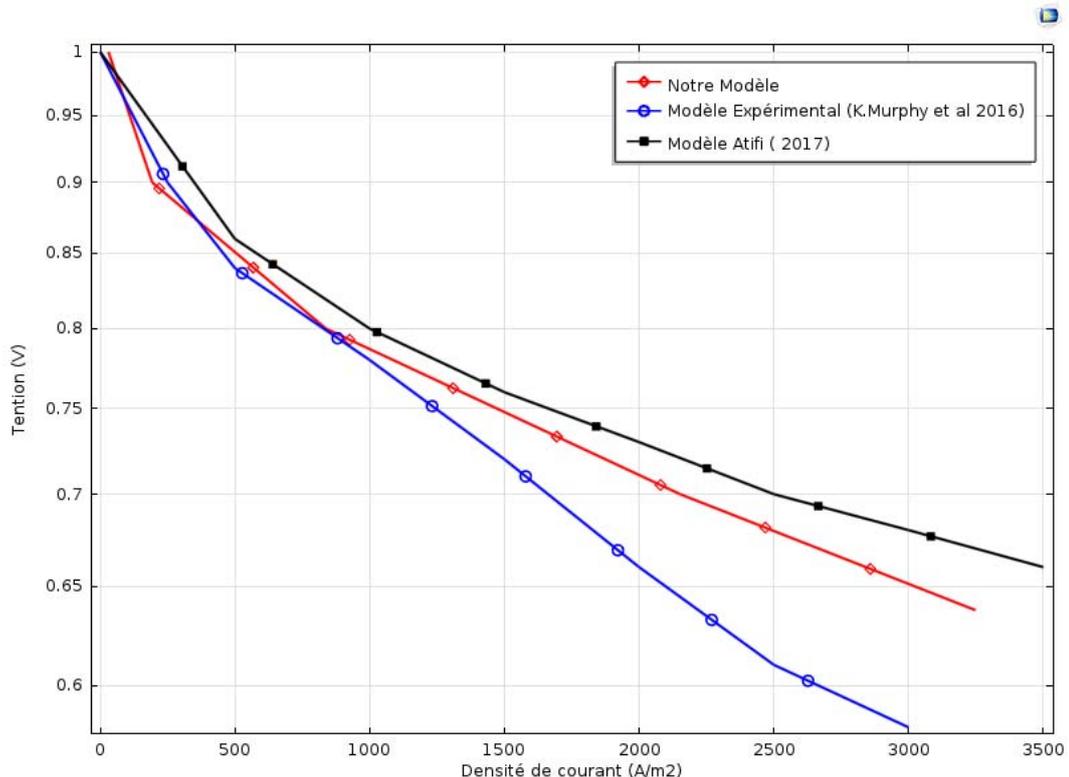


Figure IV. 5: Comparaison entre notre modèle et les résultats expérimentaux de K. Murphy et al [106]

4 Résultats et interprétations :

4.1 Variation de densité du courant (A/m²) :

La **Figure IV. 6** présente la variation de la densité du courant au niveau de la PEMFC, on remarque que la valeur maximale de densité de courant se produit dans les régions situées aux coins des collecteurs qui sont les éléments responsables de la pile pour la production électrique.

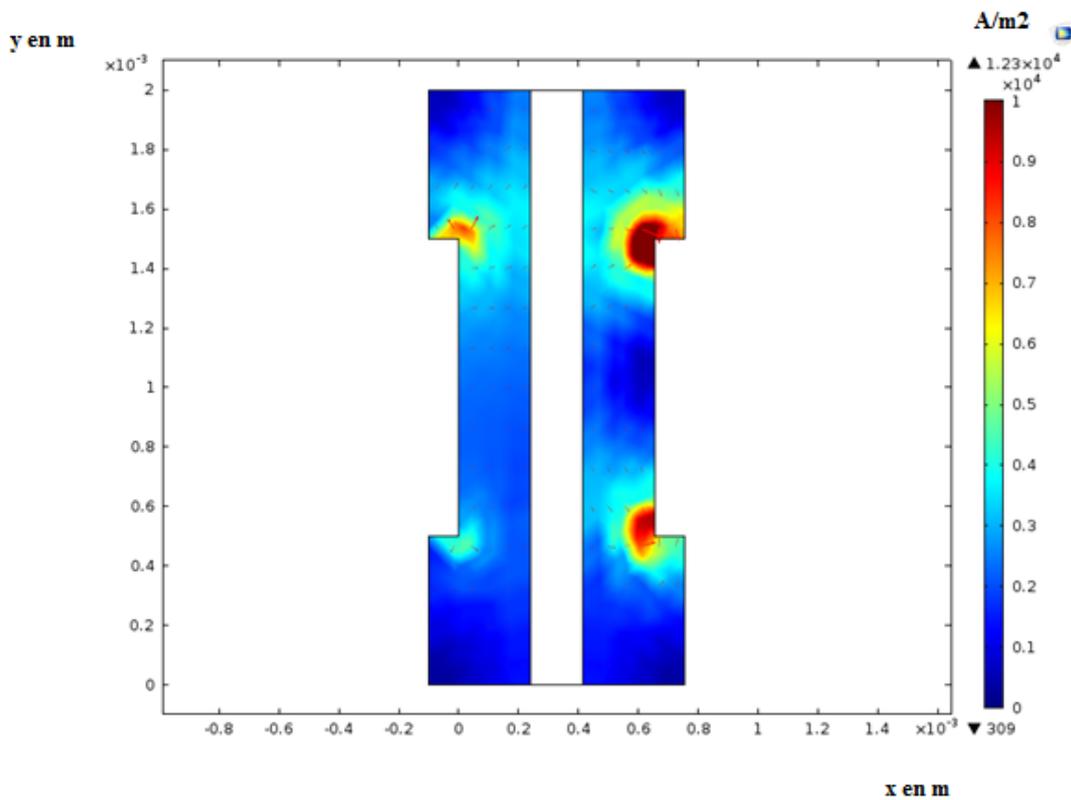


Figure IV. 6 : Distribution de densité du courant (A/m²)

4.2 Fractions massiques des réactifs

La **Figure IV. 7** montre les fractions massiques des réactifs (oxygène et hydrogène) dans les couches de diffusion de gaz anodique et cathodique. On remarque que la fraction d'hydrogène augmente de l'entrée (en bas) vers la sortie (en haut) sur la couche de diffusion anodique. 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. Dans le côté cathodique, nous remarquons une diminution de la

teneur en oxygène le long du sens d'écoulement. Bien que la consommation d'oxygène soit faible, la surtension de concentration dans les agglomérats apporte une contribution substantielle à la surtension de concentration. Un petit changement dans le flux d'oxygène entraîne une modification substantielle de la polarisation cellulaire.

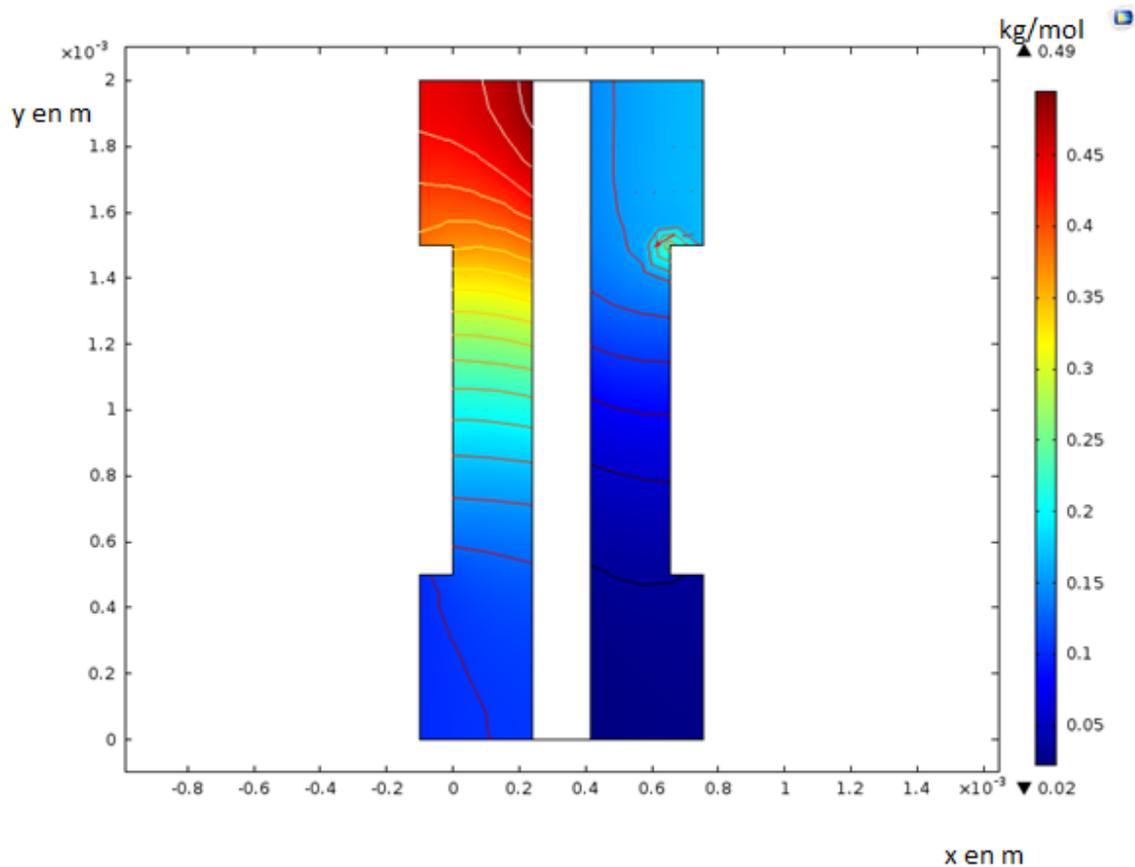


Figure IV. 7 : Fractions massiques des réactifs de l'hydrogène du côté anodique et de l'oxygène du côté cathodique

4.3 Distribution de la concentration d'eau

L'étude de la répartition de la concentration d'eau est requise afin d'éviter en même temps, l'assèchement et la submersion de la membrane et d'assurer le bon fonctionnement de la cellule. Si l'eau produite dans le catalyseur de la cathode ne parvient pas à sortir de la cellule, elle va s'accumuler, se condenser et bloquer les couches poreuses provoquant un effet néfaste sur le processus de transport des réactifs vers les couches actives. Ce phénomène entraîne une diminution des performances de la cellule et même entrainer son dysfonctionnement.

CHAPITRE IV : Simulation, Résultat et Interprétation

L'eau produite au niveau de la cathode se divise en deux parties : la première traverse la membrane et la couche de diffusion vers le canal anodique, et la deuxième traverse la GDL vers le canal cathodique. L'eau dans les canaux est entraînée par les forces de convection dans le sens d'écoulement pour qu'elle soit évacuée vers l'extérieur : c'est la raison pour laquelle la concentration d'eau dans les canaux croît graduellement de l'entrée vers la sortie de la cellule comme montré sur la **Figure IV. 8**.

Nous remarquons que l'eau étant produite du côté cathodique, sa concentration y est plus importante que celle du côté anodique à cause de la faible perméabilité de la membrane.

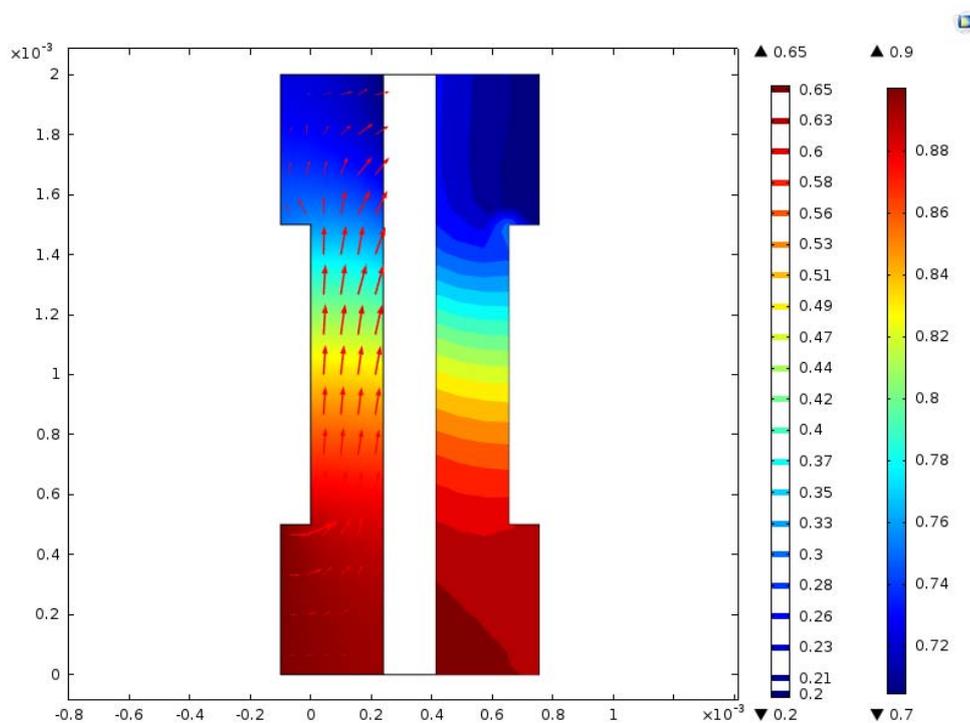


Figure IV. 8 : Distribution de la concentration de H₂O en %

4.4 Distribution des pressions

La **Figure IV. 9** présente la distribution de pression au niveau de l'entrée des canaux anodique et cathodique. En fait, on remarque que la pression est concentrée au niveau de l'entrée de chaque canal ce qui explique l'utilisation d'un système auxiliaire pour injecter les gaz sous pression afin de distribuer au mieux les gaz sur la surface de la cellule.

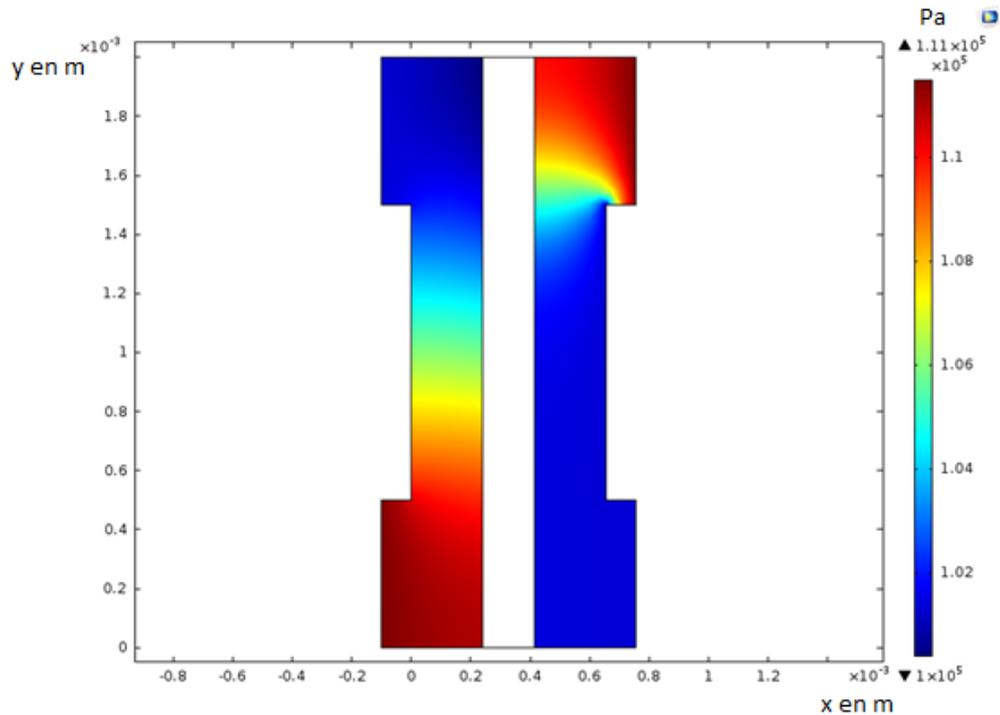


Figure IV. 9 : Distribution de pression

4.5 Distribution des vitesses

Les profils des vitesses, dont la distribution est représentée dans la **Figure IV. 10**, sont laminaires et prennent la forme du profil de Poiseuille où la vitesse la plus élevée dans chaque couche de diffusion (GDL) est située en son centre. Ce profil est maintenu tout le long du GDL. Les vitesses des côtés cathodique et anodique sont égales comme le montre la **Figure IV. 10**. La vitesse d'écoulement dans les couches de diffusion est négligeable par rapport à celle dans les canaux, ce qui nous ramène à conclure que les processus de transfert de masse et de chaleur sont faits respectivement par diffusion et par conduction. Le transfert convectif devient négligeable à cause de la faible vitesse d'écoulement dans la GDL.

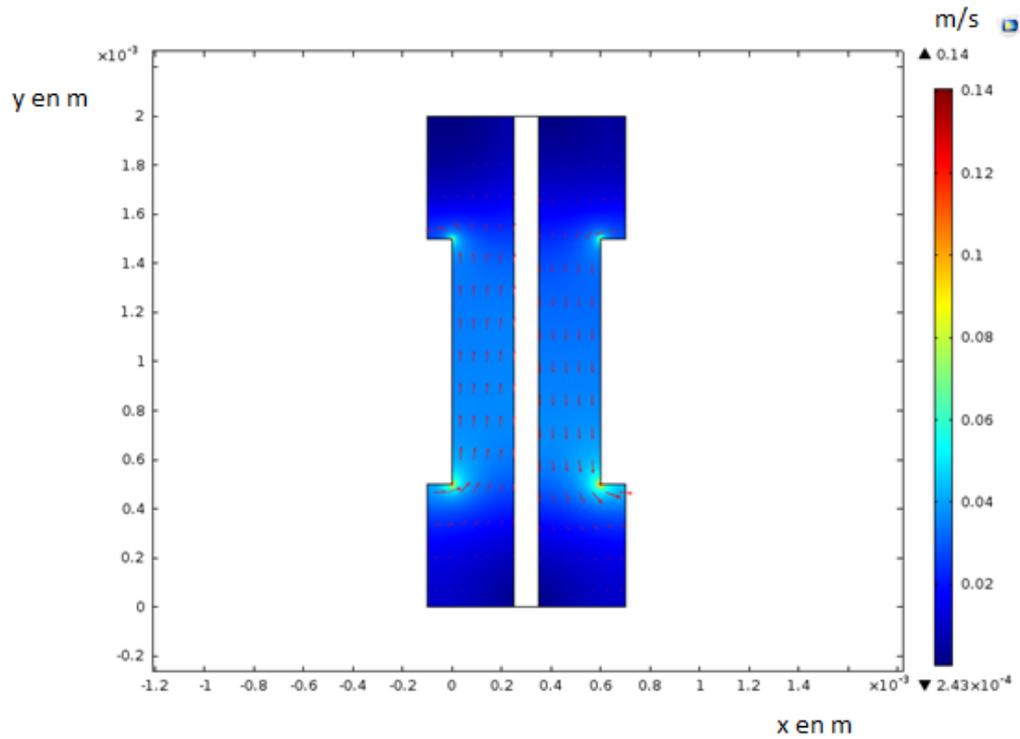


Figure IV. 10: Distributions de la vitesse dans GDL (m/s)

4.6 Distribution de la température dans la pile

L'étude thermique d'une PEMFC est indispensable, car l'augmentation de la température peut sécher la membrane et même entraîner sa rupture alors que sa diminution favorise la condensation de l'eau qui peut la noyer. **Figure IV. 11** Montre la répartition de la température à l'intérieur du cœur de la cellule et à l'interface GDL/Membrane du côté cathodique. En effet, la température la plus élevée est enregistrée au niveau de la cathode à sa sortie, Car l'eau est produite au niveau de la partie cathodique et dégagé par le canal de sortie où la convection thermique.

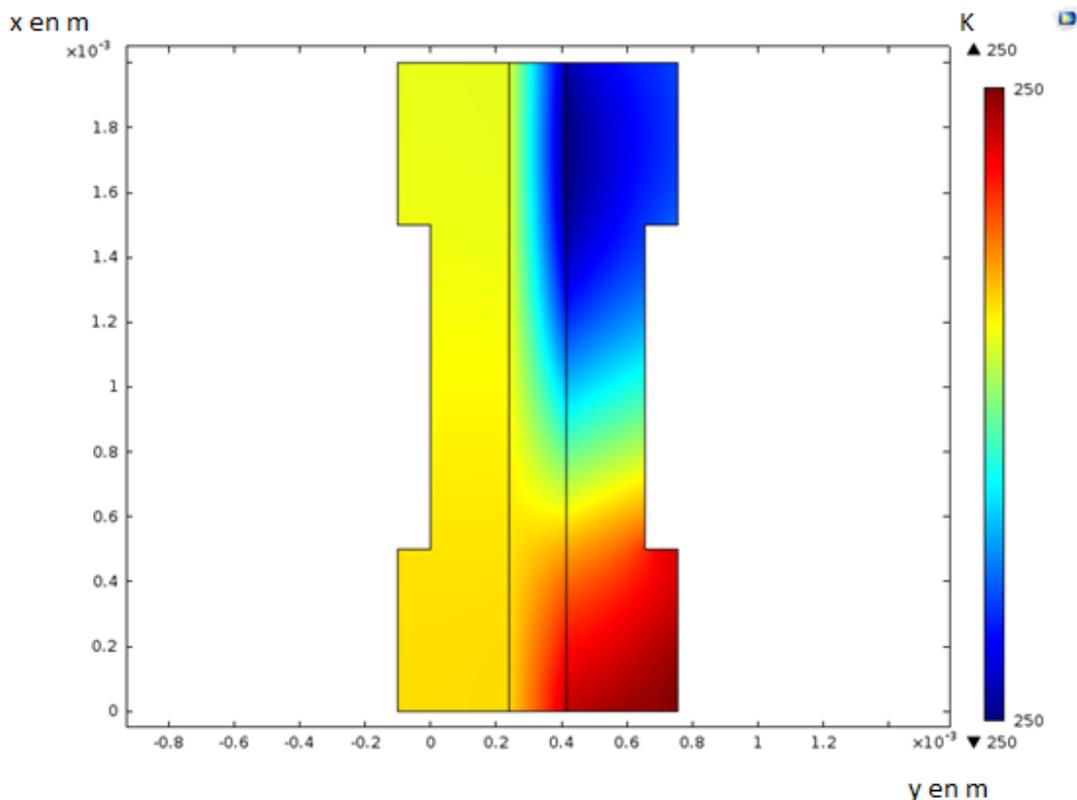


Figure IV. 11: Distribution de température à l'intérieur de la cellule

La chaleur dans la cellule provient de plusieurs sources :

- Les sources provoquées par effet Joule : elles sont situées dans la membrane en raison de sa résistance protonique. La résistance électrique des GDL et des plaques bipolaires est souvent négligée en raison de leur haute conductivité.
- Les sources provoquées par les réactions électrochimiques au niveau des catalyseurs : la réduction d'oxygène étant à l'origine d'une source de chaleur, et l'oxydation d'hydrogène d'un dissipateur de chaleur qui varient proportionnellement à l'entropie de chaque demi-réaction et à la densité de courant produite. A cause des surtensions d'activation, les chutes de tension aux couches catalytiques entraînent aussi une génération de chaleur dans ces zones.

En raison de la réaction exothermique à la cathode, on remarque que cette dernière est plus chaude que l'électrode opposée. On remarque aussi que la température la plus élevée se situe dans la zone à

proximité de sortie du canal d'écoulement à cause du taux de réaction électrochimique élevé dans cette zone.

4.7 Distribution des contraintes mécaniques dans la pile

Dans les piles à combustible PEM, tous les composants sont généralement assemblés entre des plaques de serrage en appliquant un moment de couple sur les boulons de serrage ; par conséquent, la force de serrage joue un rôle important dans la réalisation de la pile. La fonction du matériel de compression-empilement est de fixer les composants de la cellule avec une pression définie et homogène. Si ces exigences ne sont pas remplies avec précision, la fonction et la durabilité de la cellule seront influencées négativement. Les MEA et les plaques bipolaires doivent être fixés dans des positions précises et la compression des joints doit être sûre et homogène. Si la pression est trop élevée, cela provoquera une défaillance mécanique de la membrane ou de la plaque bipolaire. En outre, une compression excessive des composants, en particulier le GDL, augmente les problèmes de transport de masse avec une réduction conséquente des performances et de la durée de vie des cellules, en particulier à haute densité de courant. Si la pression est trop basse, cela peut provoquer une fuite de gaz ou de liquide de refroidissement. Un autre effet de faible compression est l'augmentation de la résistance de contact entre le GDL et la plaque bipolaire, ce qui entraînera une distribution de courant inhomogène et donc une durée de vie réduite du MEA. Les **Figure IV. 12** et **Figure IV. 13** montrent ce résultat.

CHAPITRE IV : Simulation, Résultat et Interprétation

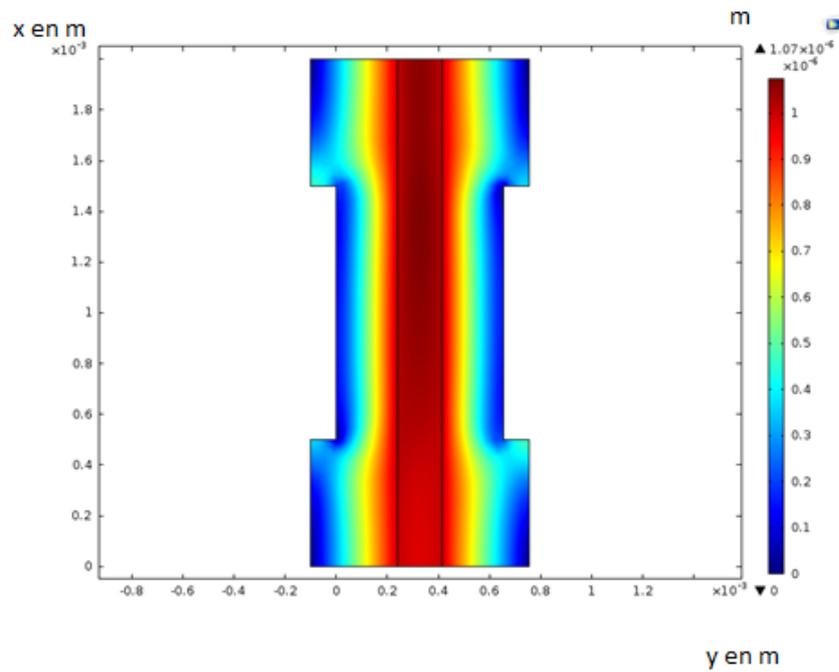


Figure IV. 12: Déformations hydrothermiques dans la pile à combustible PEM.

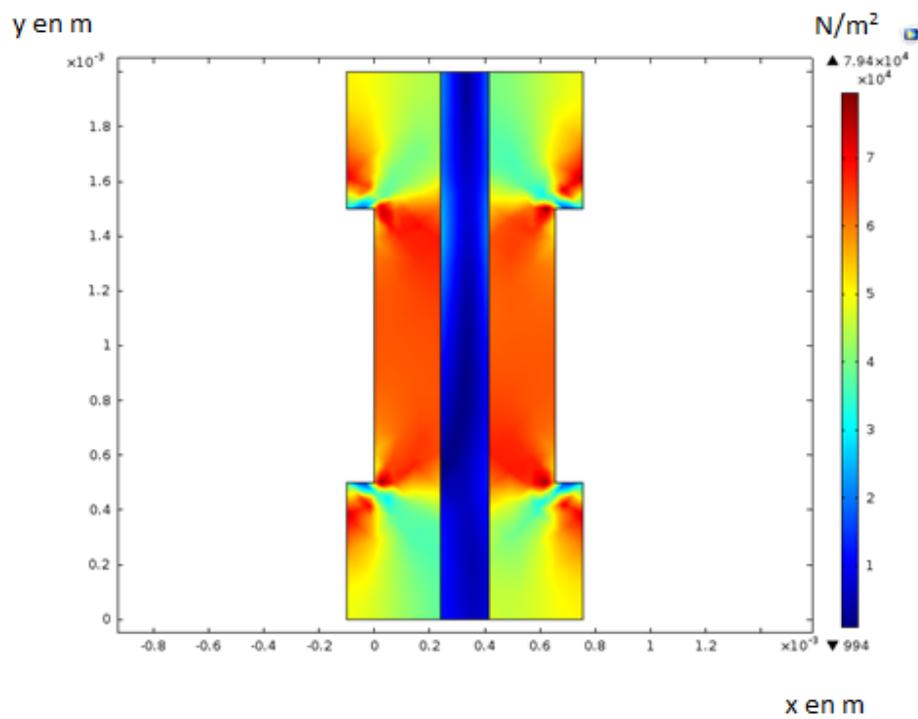


Figure IV. 13 : Contrainte mécanique de serrage sur une cellule de pile à combustible PEMFC

5 CONCLUSION

Dans cette partie nous avons exposé le processus de résolution de notre modèle couplé, en fixant les valeurs des paramètres géométriques, structurelles et fonctionnelles utilisées. Les profils et les distributions des différentes propriétés de la pile ont été obtenus dans les conditions de fonctionnement normal.

L'évolution des principales caractéristiques de la pile PEMFC (température, densité de courant, distributions des gaz, contraintes mécaniques et hygrothermique...) a été expliquée afin de comprendre les phénomènes qui se produisent en son intérieur.

**CHAPITRE V : Etude des effets des paramètres de
fonctionnement sur la performance de la pile PEMFC Et
Optimisation des conditions de fonctionnement**

1 Introduction

Les piles PEMFC, ont été conçues principalement pour transformer des éléments d'entrée en éléments de sortie. Elles convertissent le combustible et le carburant en eau et électricité. Pendant cette transformation ces éléments d'entrées ont des caractéristiques et les éléments de sorties ont des caractéristiques comme montre la **Figure V. 1**.

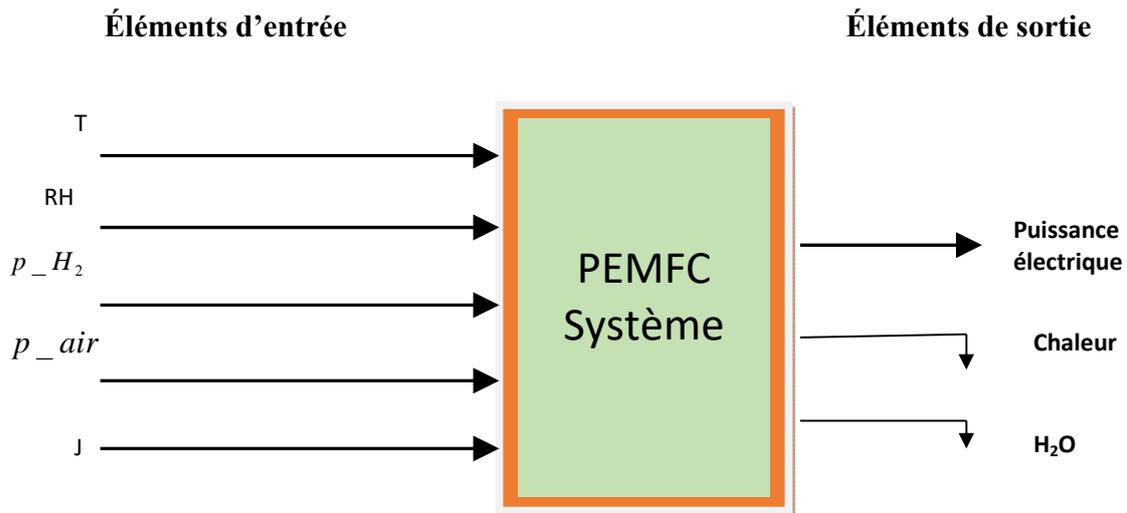


Figure V. 1 : Entrées et sorties de la pile à combustible PEMFC.

Plusieurs études ont montré que les performances des piles à combustible PEMFCs sont fortement influencées par les conditions de fonctionnement telles que la température, la pression et la composition du combustible et du comburant [109][110][111]. Elles sont aussi influencées par les paramètres structurels tels que, l'épaisseur des électrodes et de l'électrolyte et la porosité des électrodes [112][113]. Par conséquent, l'analyse des performances des cellules à combustible devrait prendre ces paramètres en considération pour aboutir à un fonctionnement optimal et un design réduit. Dans ce cadre, nous pouvons citer les recherches réalisées par S. Benjamin et J. Pauch et al [114] et Y. Tang et al [115] qui ont étudié la dépendance entre la densité du courant échangée et la température de fonctionnement. De même que, H. Nur. et al [112] et H. Zhu [116] V. Ionescu et al [117] ont étudié le rapport entre les pertes en tension électrique et les paramètres structurels de la cellule à combustible, en particulier, les épaisseurs et la porosité des composants cellulaires.

Dans partie de notre thèse, nous allons étudier l'influence des paramètres de fonctionnement et l'influence des paramètres géométriques des éléments de la pile sur les performances de la pile

PEMFC, en se basant sur les caractéristiques électriques obtenues à partir du modèle électrochimique détaillé dans le chapitre 3.

2 Analyse l'influence des paramètres de fonctionnements sur les performances de la pile PEMFC:

2.1 Influence de la température sur la performance de la pile PEMFC :

La température de la PAC est un facteur important qui affecte les réactions chimiques d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène : la vitesse de ces réactions est proportionnelle à la température[118][119] . Ainsi, elle influe sur le potentiel électrochimique V et sur les pertes d'activation η_{act} , ohmique η_{ohm} et de concentration η_{conc} .

D'une façon générale, le potentiel d'activation diminue avec l'augmentation de la température de fonctionnement de la cellule. En effet, la densité de courant d'échange de la réaction de réduction de l'oxygène augmente rapidement avec la température en raison de la cinétique de réaction, ce qui réduit les pertes d'activation [120]. Une température plus élevée conduit également à une plus grande diffusivité des protons d'hydrogène dans la membrane d'électrolyte, réduisant ainsi la résistance de la membrane, et ceci conduit à réduire la perte de tension électrique dans la membrane. Cependant les pertes de charges massiques augmentent avec l'augmentation de température en raison de la réduction de la fraction molaire d'oxygène à la couche de catalyseur.

Ce comportement est montré dans la Figure V. 2 qui présente la variation de la tension de la cellule à combustible PEMFC pour quatre différentes températures (60°C, 80°C, 100°C, 120°C), cette figure montre que la tension de la cellule est améliorée avec l'augmentation de la température de son fonctionnement.

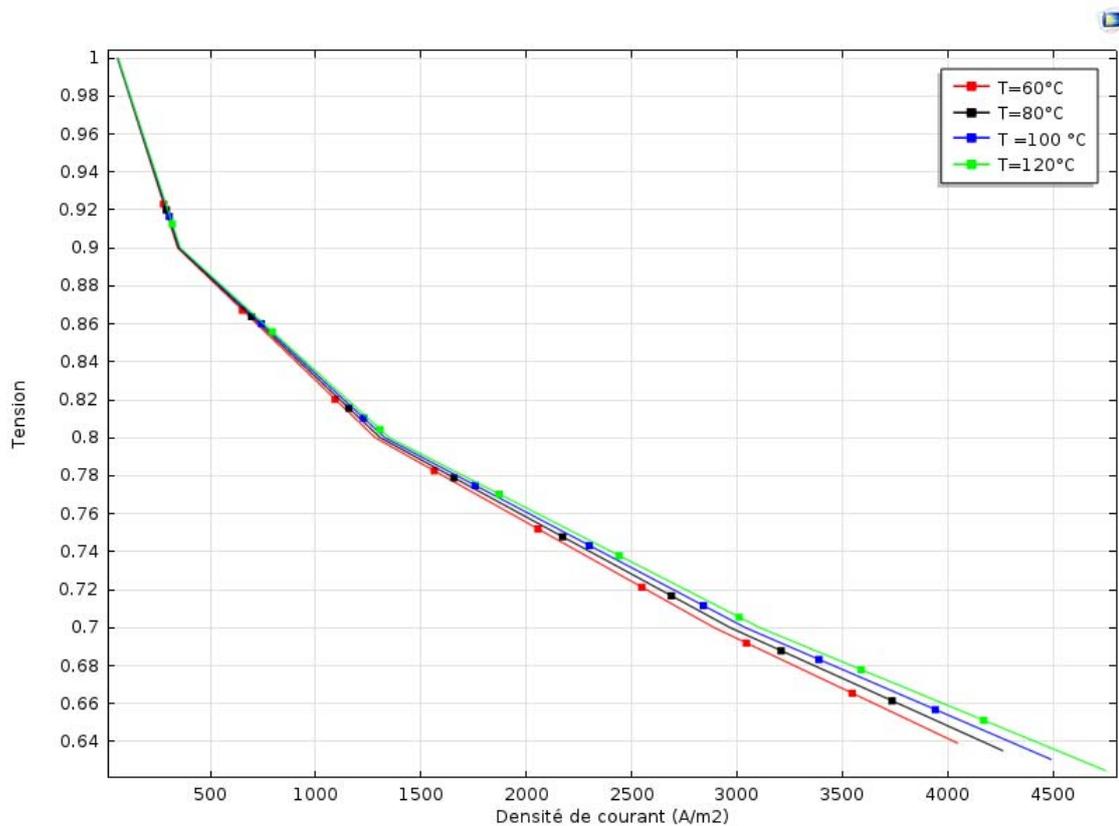


Figure V. 2 : Courbes de polarisation pour différentes valeurs de températures.

Donc nous remarquons pour une densité de courant fixée à 3000A/m² la tension électrique s'améliore de 3% lorsque la température augmente de 60°C à 120 °C, et cette amélioration augmente lorsqu'on s'approche de tension de fonctionnement nominale qui est à l'ordre de 0.65V.

2.2 Influence de la pression sur la performance de la pile PEMFC

Pour étudier l'influence de la pression des gaz sur la courbe de polarisation, nous avons fixé la température de fonctionnement de la pile à 80°C. Les paramètres géométriques et les entrées de la pile sont ceux données dans le chapitre précédent.

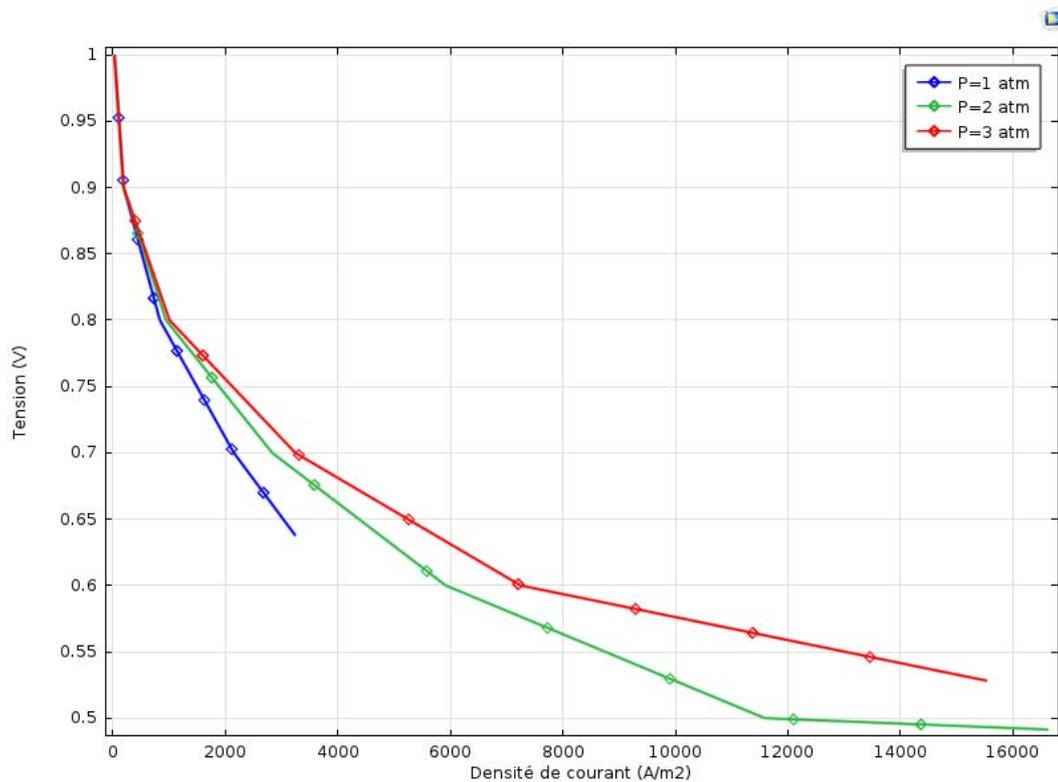


Figure V. 3 : Effet de la pression sur la réponse de la pile.

La Figure V. 3 montre avec une densité de courant fixée à 2000 A/m^2 la tension électrique s'améliore de 7% lorsque la pression augmente de 1 atm à 3 atm. L'augmentation de la pression provoque une augmentation de la tension de la cellule pour une densité de courant constante. L'augmentation de la pression permet d'augmenter les pressions partielles des gaz ce qui augmente la tension de Nernst. Cependant cette augmentation de la pression doit être soigneusement contrôlée afin de ne pas dégrader mécaniquement la membrane sous l'effet des contraintes de pression.

2.3 Influence de la conductivité sur la performance de la pile PEMFC

La Figure V. 4 représente les courbes de polarisation pour trois conductivités protoniques, 9 S / m, 12 S / m et 15 S / m. les résultats montre que l'augmentation de la conductivité améliore considérablement la performance de la pile . Pour une densité de courant fixée à 4000 A/m^2 la tension électrique s'améliore de 6% lorsque la conductivité augmente de 9 S/m à 15 S/m.

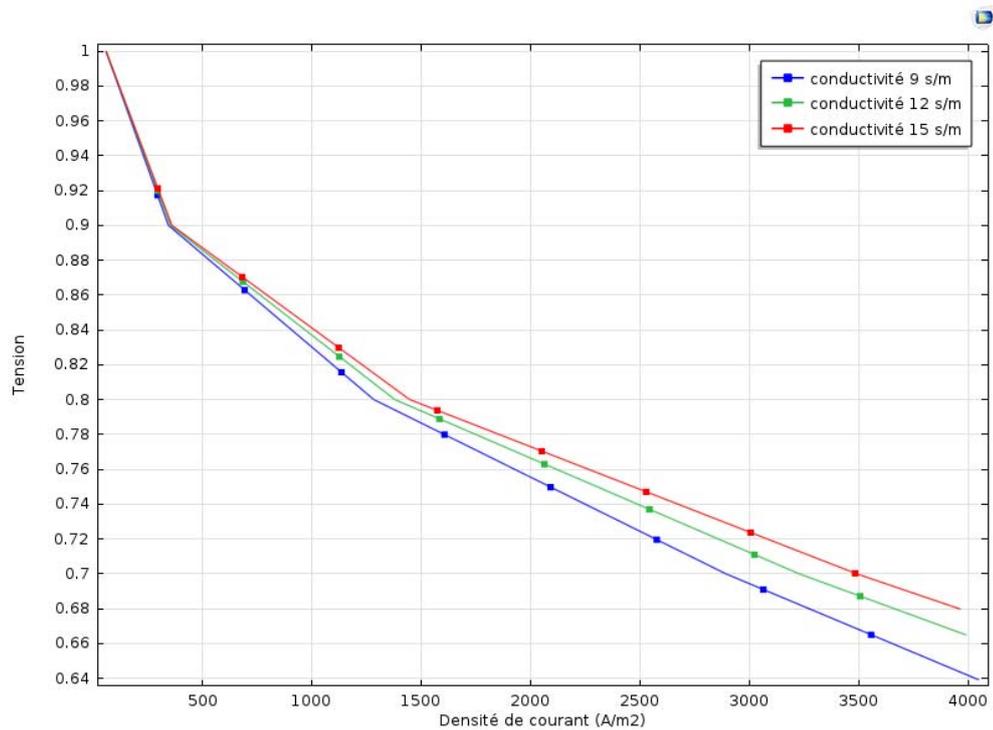


Figure V. 4 : Courbes de polarisation pour différentes valeurs de conductivité.

Pour atteindre des densités de courant optimales, il convient de réduire les pertes de tension ohmique. En effet, en raison de la résistance ohmique, les protons traversant la membrane font face à une résistance qui entraîne cette chute de tension électrique. La Figure V. 4 montre la perte de tension de la membrane pour trois conductivités de protons constantes, respectivement de 9 S / m, 12 S / m et 15 S / m, La perte de tension de la phase membranaire diminue de 0,68 à 0,64 V avec l'augmentation de la conductivité du proton de 9 S / m à 15 S / m. Cela montre clairement que les pertes de tension diminuent avec une augmentation de la conductivité protonique. Ceci améliore la tension de la pile et par suite sa puissance produite.

2.4 Influence de l'humidité des réactifs sur la performance de la pile PEMFC

Les gaz réactifs doivent être humidifiés avant d'entrer dans la cellule pour une conductivité ionique élevée de la membrane dans la pile à combustible PEM. La gestion du niveau d'hydratation de la membrane a pour Objectif d'éviter les inondations du côté cathodique dans les piles à combustible PEMFC. Ceci a fait l'objet de nombreuses études et recherches scientifiques dans le domaine des piles à combustible PEM. L'eau liquide dans la cellule est produite à la couche de

CHAPITRE V : Etude et Optimisation des paramètres de fonctionnement

catalyseur de la cathode en raison de la réaction électrochimique exprimée en Eq. (I.3), ou en raison de gaz réactifs humidifiés, appelée humidité relative d'entrée des réactifs.

Pour étudier l'effet de l'humidité relative, des simulations numériques sous différentes hygrométries sont mises en œuvre et leurs courbes de polarisation pour différentes humidité relative des réactifs en entrée, allant de 40% à 100% pour l'oxygène et l'hydrogène, sont illustrées sur la Figure V. 5. Pour une tension de 0.7V, une augmentation significative de la densité de courant de 2800 A/m² à 3200 A/m² est obtenue lorsque la HR augmente de 40% à 80%. La meilleure performance est obtenue lorsque l'humidité relative se situe entre 60 % et 80%, alors que dans des conditions d'humidité relative égale à 40% ou 100%, les performances sont inférieures. Par conséquent, à des HR inférieures, la pile à combustible ne pourra pas atteindre une densité de courant plus élevée et avec des HR élevées, la densité de courant restera aussi inférieure à cause des inondations.

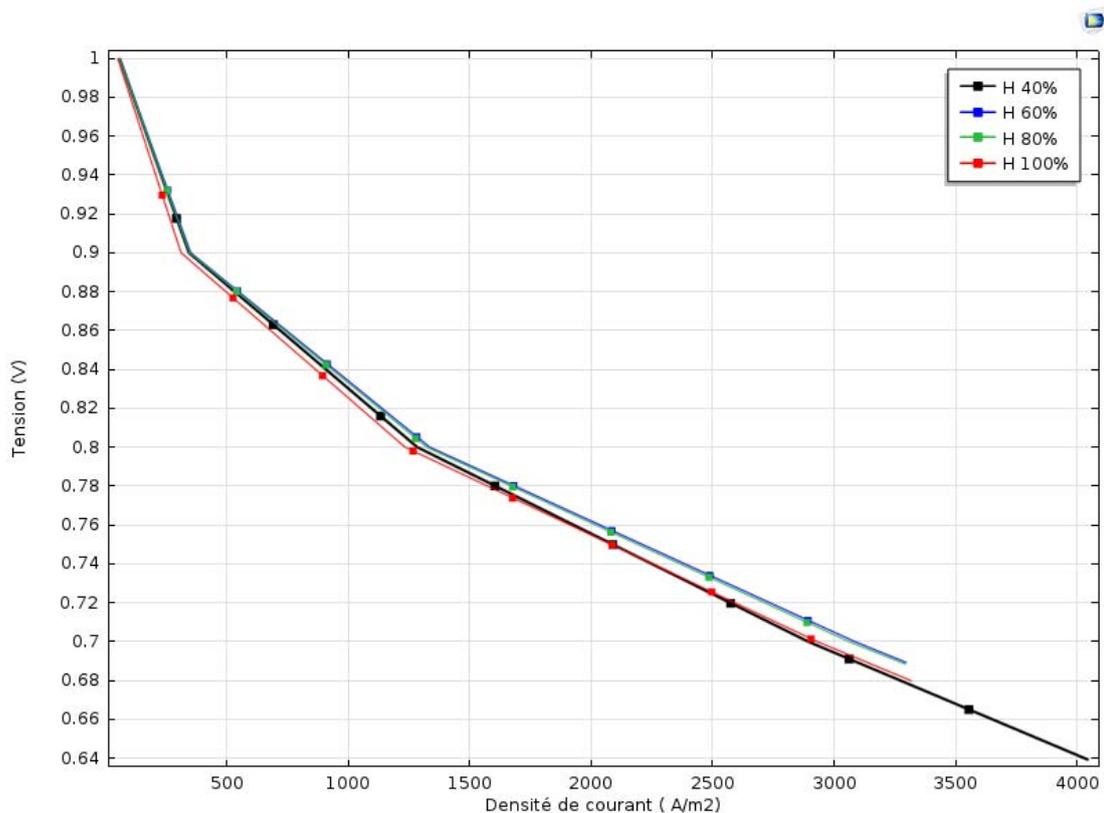


Figure V. 5 : Courbes de polarisation correspondant à une humidité relative différente

2.5 Influence du couple de serrage sur la performance de la pile PEMFC

Dans cette partie nous allons étudier l'influence du couple de serrage sur les performances de la pile PEMFC. La Figure V. 6 montre l'influence de l'augmentation de la pression de serrage engendrée par les boulons de 0.68 MPa à 1 MPa sur les contraintes au niveau de la cellule, nous pouvons remarquer sur la figure que les contraintes principales se concentrent au niveau des coins de l'interface couche de diffusion et cellule le long de l'axe y (longueur de la cellule). Cette concentration devienne plus importante lorsqu'on augmente la pression de serrage ce qui contribue à la réduction de la porosité de la couche de diffusion. Cette réduction de porosité a comme principale conséquence l'augmentation de la résistance de transfert de masse qui se traduit par une chute de la puissance dans la pile à combustible. Ce résultat sera bien détaillé dans le chapitre suivant (section 2.7) qui expose l'influence de la porosité du GDL sur les performances de cellule PEMFC.

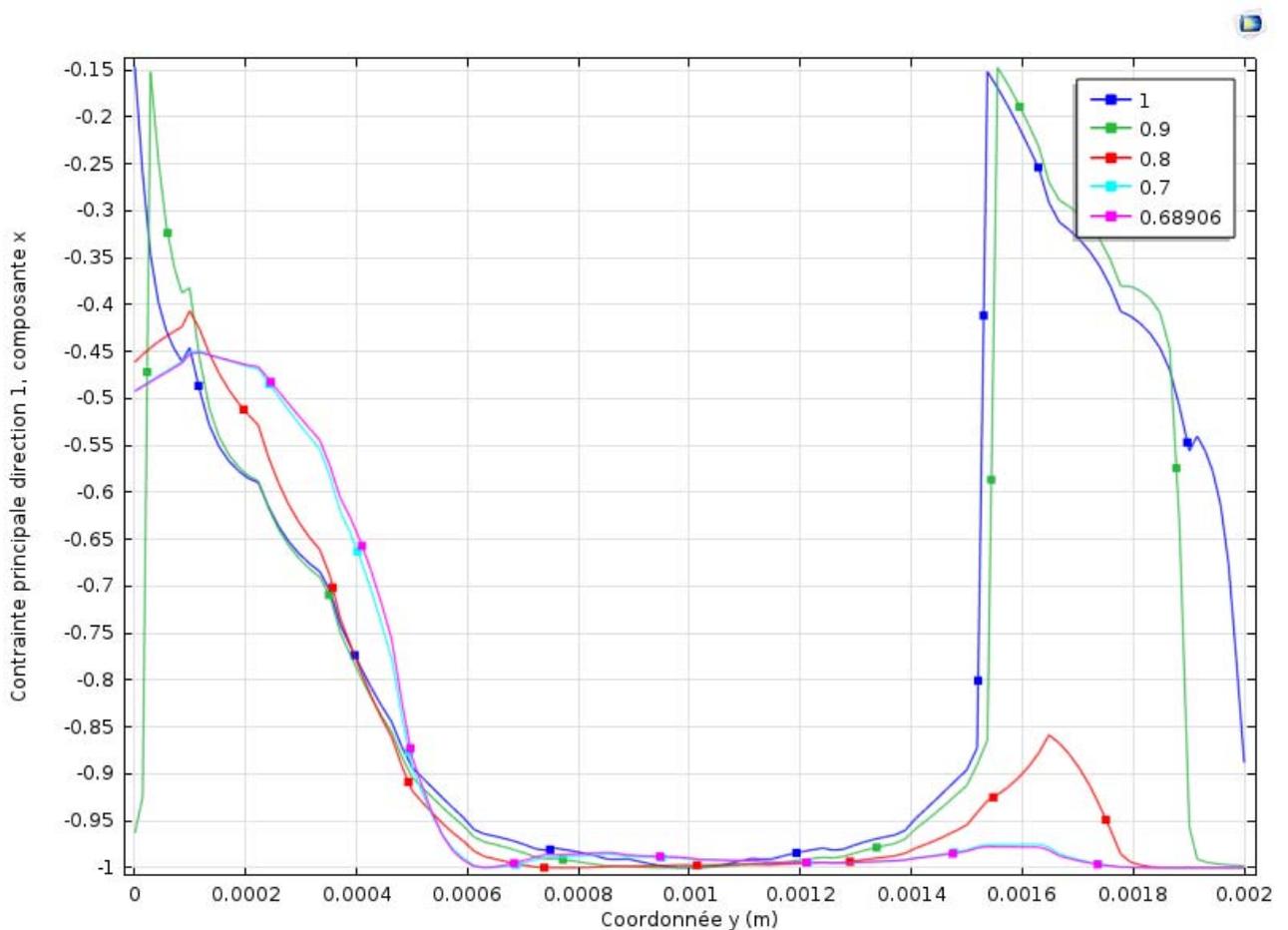


Figure V. 6 : Effet du couple de serrage sur la tension de la pile en MPa

2.6 Influence de l'épaisseur de la membrane sur la performance de la pile PEMFC

Dans cette partie nous allons montrer l'influence de l'épaisseur de la membrane sur la performance de la pile PEMFC, pour cela nous avons choisis trois épaisseurs de membrane (75, 125 et 175 μm). Nous observons sur les courbes tension- densité de courant comme montré dans la **Figure V. 7** que les performances de la pile augmentent avec la diminution de l'épaisseur de la membrane. Cette amélioration des performances électriques est essentiellement due à la diminution de la résistance protonique avec celle de la diminution de l'épaisseur de la membrane.

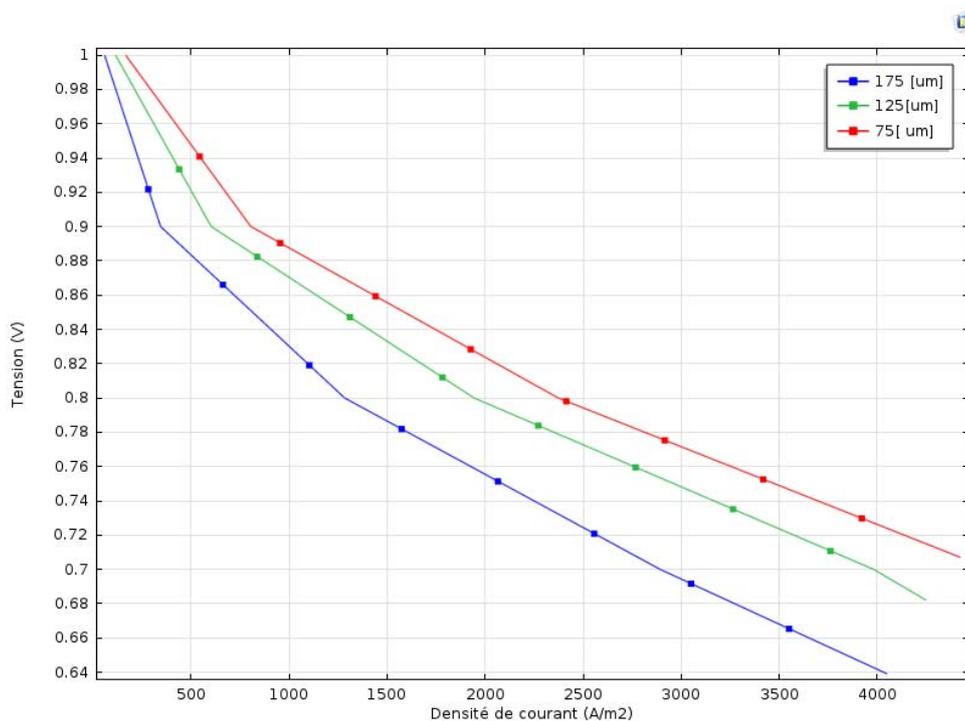


Figure V. 7 : Influence de l'épaisseur de membrane sur la courbe de polarisation de PEMFC

2.7 Influence de la porosité GDL sur la performance de pile PEMFC

La **Figure V. 8** montre les effets de la porosité sur la tension de la cellule. La température et la pression ont été fixées respectivement à 80°C et 1 atm. Nous constatons qu'une augmentation de la porosité provoque une augmentation des performances de la pile.

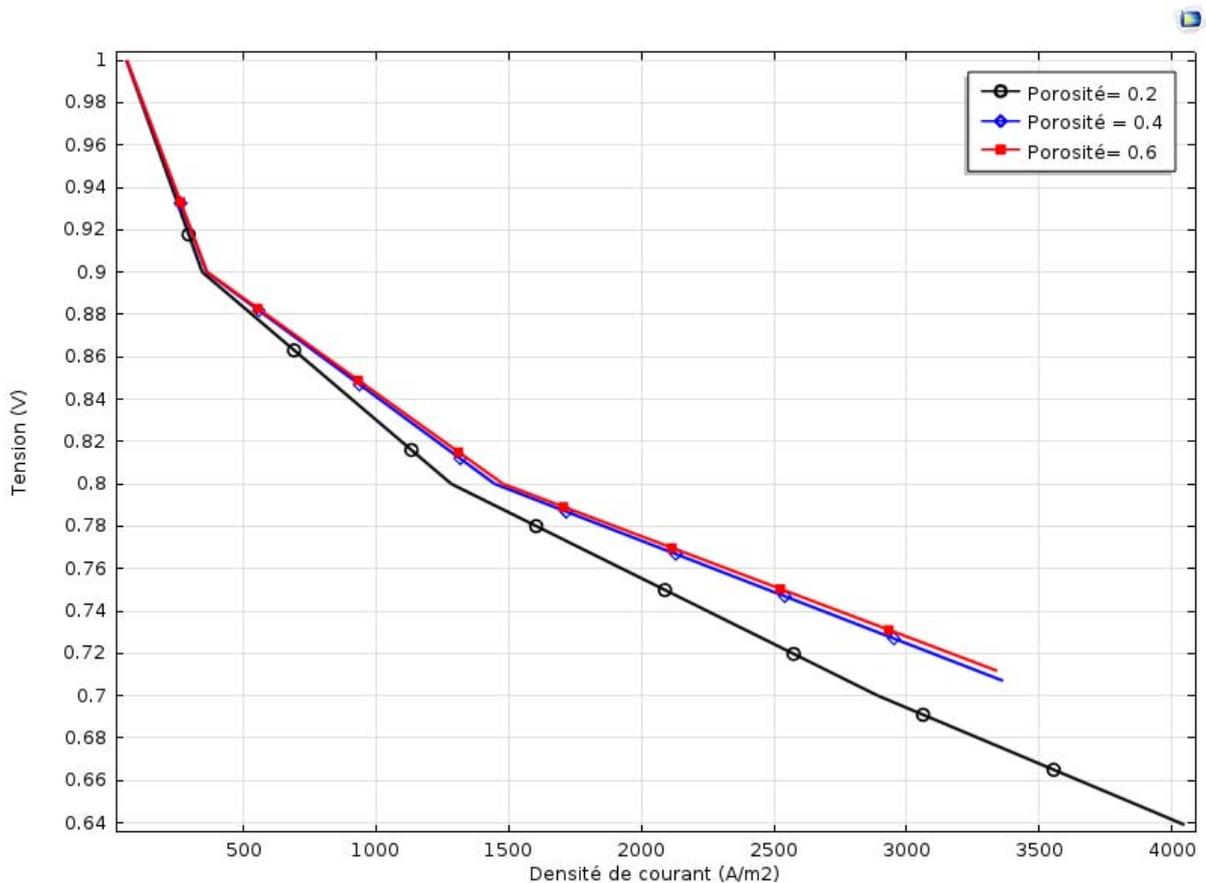


Figure V. 8 : Influence de la porosité des éléments du cœur de la pile sur sa tension

Nous pouvons expliquer ce résultat du fait que : Lorsque la porosité des couches poreuses augmente, la distribution des gaz augmente, et aussi rend l'évacuation de l'eau facile. Ce qui provoque des conditions favorables pour la réaction électrochimique.

L'efficacité ionique et la conductivité des électrons augmentent dans les couches poreuses avec l'augmentation de la porosité qui provoque aussi une augmentation des performances de la pile. Cependant, avec grande porosité des couches poreuses, la fraction des trous augmente, et la fraction solide baisse. Ce qui provoque une réduction de la surface active disponible pour la réaction électrochimique et par conséquent la puissance de la pile diminue.

3 Optimisation des paramètres de fonctionnement

3.1 Méthode utilisée pour d'optimisation

Nous allons présenter une méthode visant à améliorer les performances de notre système alimentant une charge. La puissance de fonctionnement est d'abord tributaire de conditions de

CHAPITRE V : Etude et Optimisation des paramètres de fonctionnement

fonctionnement comme la pression, la température et d'autre part de la charge (**Figure V. 9**). Le travail présenté est basé sur la détermination de la configuration optimale du stack formé d'un nombre déterminé de PACs. L'objectif de ce travail est d'extraire la plus grande puissance du stack en connexion à une charge.

De très simples calculs permettent de décider, en temps réel, la meilleure configuration pour toute charge quelles que soient les conditions de travail. Ce que nous appelons ici "améliorations de fonctionnement" est constitué des changements de paramètres de fonctionnement de modèle établi en vue d'une amélioration de son rendement électrique brut et plus particulièrement du rendement du sous-système transformation du combustible. Celui-ci est faible, en partie à cause de la combinaison de plusieurs choix de gestion du système :

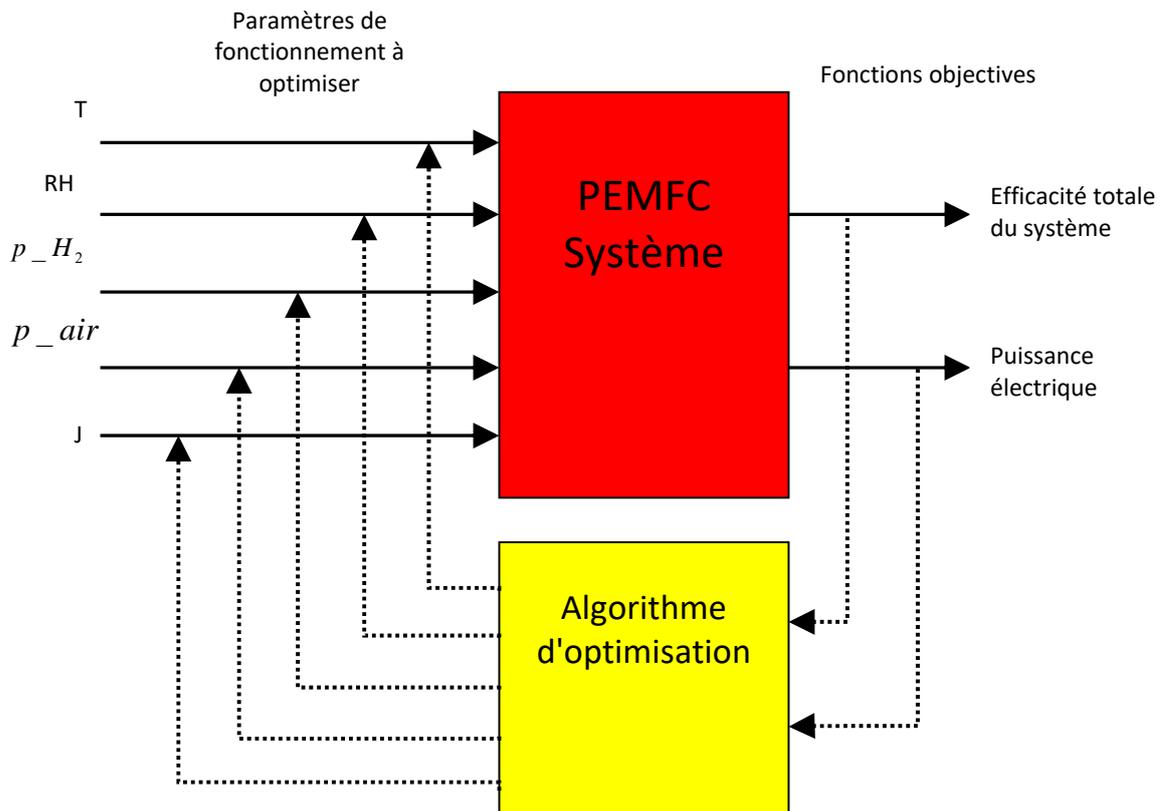


Figure V. 9: Paramètres d'optimisation du système PEMFC

3.2 Algorithme d'optimisation

L'objectif de cet algorithme, est de mettre à jour les paramètres du modèle de manière à ce que la sortie de ce dernier soit la plus optimale c'est-à-dire la densité de courant. Ainsi sont obtenues des valeurs de paramètres à différents itérations considérés. La procédure de mise à jour des paramètres peut donc être réalisée pour chaque itération. La suite de cette section développe la procédure réalisée pour chaque caractérisation.

Le processus complet peut être observé **Figure V. 10** . Une description précise des deux parties, nommées Ajustement du modèle dynamique et Ajustement du modèle statique, est proposée dans la suite du développement.

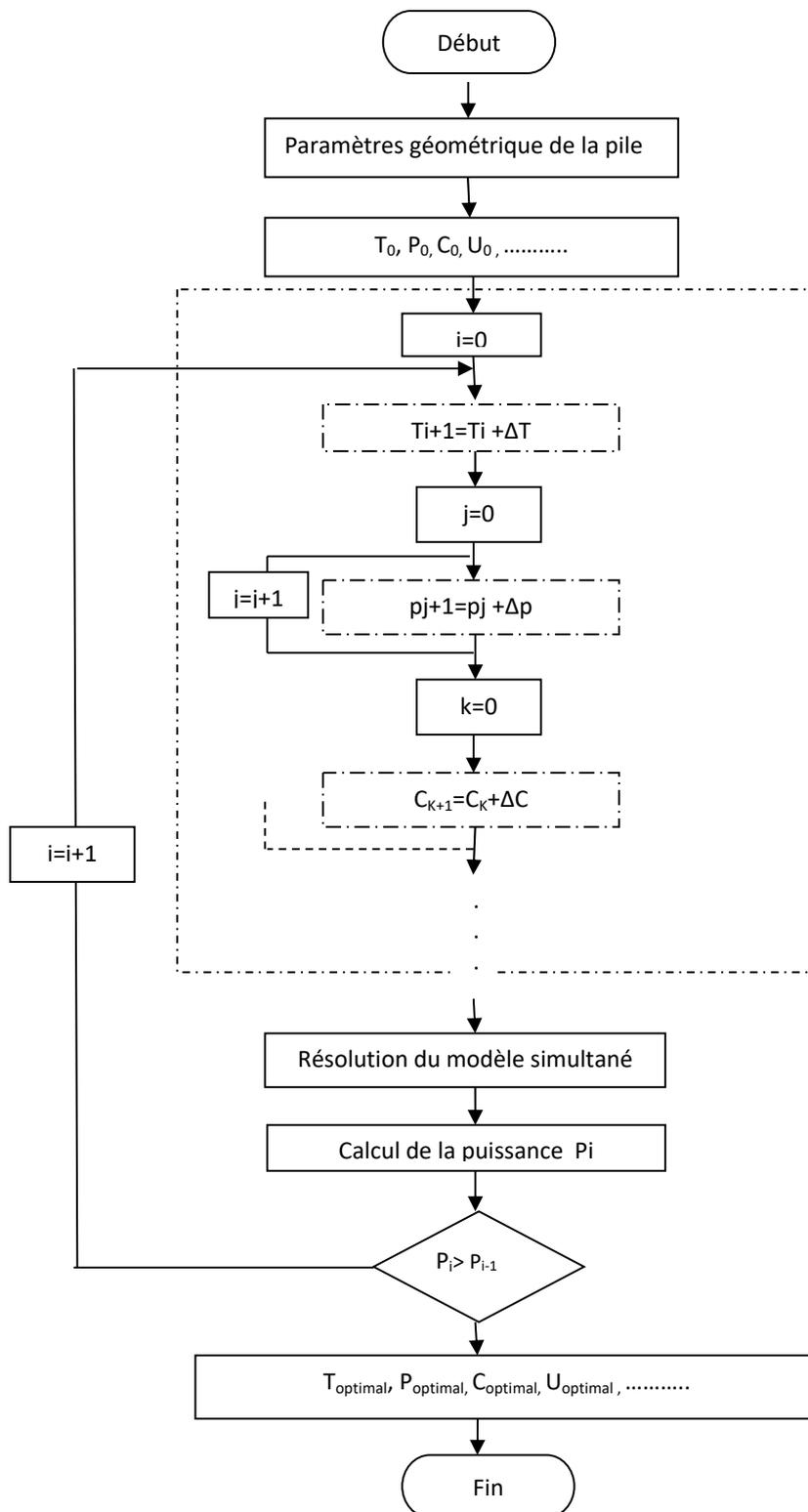


Figure V. 10 : Algorithme d'optimisation du système PEMFC

3.3 Résultat

Nous nous sommes basés sur les résultats de notre modélisation établis dans le chapitre précédent pour l'identification des paramètres optimaux de la pile à combustible PEMFC. La Figure V. 11 montre une amélioration significative de la densité de courant pour une tension fixée. En effet, nous avons pu améliorer la densité de courant en partant des paramètres de fonctionnement initiaux (Tableau IV. 1) et des caractéristiques intrinsèques de la pile (design, dimensions, matériaux) en utilisant l'Algorithme d'optimisation du système PEMFC (Figure V. 10). L'utilisation de la modélisation simultanée et de l'algorithme d'optimisation nous ont permis :

- De point de vue fonctionnement : d'apporter des changements aux niveaux valeurs des paramètres de fonctionnement. En fait, nous avons changé la conductivité protonique de la valeur **9 S / m** (initiale) à la valeur **15 S / m** (optimale), la température de la valeur **60°C** (initiale) à la valeur **80 °C** (optimale), la pression de la valeur **1 atm** (initiale) à la valeur **2 atm** (optimale). Donc, pour une tension de cellule fixée à **0,7 V**, le modèle optimisé montre que l'utilisation des paramètres optimaux par rapport aux paramètres de fonctionnement initiaux, augmente la densité de courant de **2900 A / m²** à **4900 A / m²**, soit une augmentation de **69%** de la valeur de base.
- De point de vue conception : de changer l'épaisseur de la membrane de la valeur **175 µm** (initiale) à la valeur **75 µm** optimale.

Tableau V. 1: La densité de courant correspondant aux paramètres optimaux

Optimisation des paramètres	Paramètre initial	Paramètre optimal
Humidité relative	40%	60%-80%
Conductivité	9 S/m	15 S/m
Porosité de GDL	0.2	0.6
Pression	1 atm	2 atm
Température	333K	353 K
Porosité de membrane	0.17	0.28
Épaisseur de membrane	175 µm	75 µm

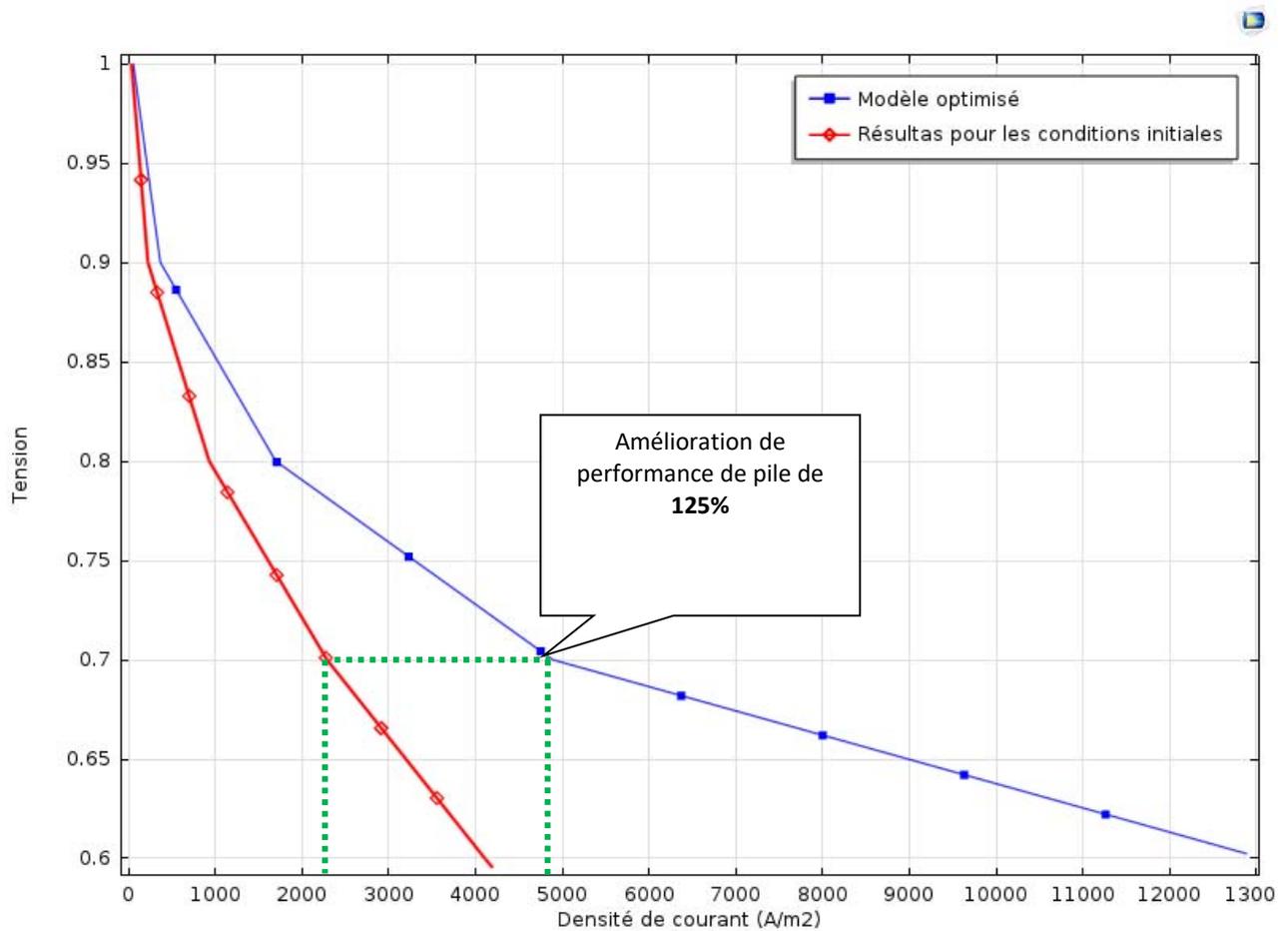


Figure V. 11 : Les courbes de polarisation des nouveaux et anciens modèles.

4 Conclusion

Dans cette partie nous avons montré que les changements des paramètres de fonctionnement et des caractéristiques géométriques et dimensionnelles du cœur de la pile ont une influence importante sur ses performances.

Nous avons aussi montré que les facteurs les plus influents sont :

- La pression
- La température
- La conductivité
- La porosité
- Les dimensions des éléments du cœur de la pile

➤ La force de serrage

En effet l'augmentation de la température d'entrée des gaz améliore considérablement la tension et la puissance de la pile, et par suite son rendement. Également, l'augmentation de la pression permet une diffusion facile des gaz au niveau de l'interface électrode/électrolyte et par conséquent, les concentrations des réactifs à la réaction chimique augmentent, ce qui diminue les pertes de concentration et favorisent ainsi les performances de la pile. Pareillement, la composition des gaz joue un rôle important dans la réduction des pertes de concentration, ce qui augmente la tension et la puissance.

Un algorithme d'optimisation a été mise en oeuvre, il peut d'identifier la meilleure configuration pour toute charge et calcul des paramètres de fonctionnement optimaux permettant une production de puissance maximale.

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse, nous avons présenté un modèle basé sur l'étude de la performance de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Pour l'obtention des courbes de polarisation qui décrivent la performance de la pile, nous avons établi une modélisation simultanée des trois modèles : modèle électrochimique, modèle thermo-fluide et modèle mécanique. Le premier est basé sur une description des différentes formes de tension, le deuxième est consacré à modéliser les phénomènes de transport de la masse et transfert de la chaleur qui comporte les équations de conservation (quantité mouvement, énergie) et le troisième est consacré à la modélisation des contraintes thermomécaniques que subit la pile à combustible.

Dans cette étude, nous avons développé une modélisation multi-physique et un code numérique sous COMSOL Multi physiques capables de simuler les champs principaux qui caractérisent le fonctionnement de la pile. Les phénomènes étudiés sont représentés avec une formulation théorique de façon macroscopique et la résolution a été effectuée par la méthode des éléments finis.

L'étude et la simulation de ce modèle simultané nous a permis la mise en évidence des paramètres intrinsèques qui influencent les performances de la pile.

Nous avons pu :

- Obtenir les profils et la distribution des différentes grandeurs physiques, mécaniques et électrochimiques dans la pile.
- Optimiser les profils de l'évolution des performances de la pile en faisant varier les paramètres d'une façon séparée.
- Identifier les conditions optimales de fonctionnement de la cellule PEMFC pour une charge donnée fixe.

Les résultats obtenus ont montré que :

- Une épaisseur mince de la membrane minimise les pertes par effet joule et améliore la conductivité protonique.

Conclusion générale et perspectives

- L'influence de la pression du serrage est très importante sur la porosité de la membrane et sur la résistance ohmique.
- L'augmentation de la température améliore la conductivité et donc la puissance, mais elle peut sécher la membrane avec une température plus élevée et même entraîner sa rupture alors que sa diminution favorise la condensation de l'eau qui peut la noyer.
- La production de chaleur est responsable de la dilatation des éléments de la pile et induit donc des contraintes thermomécaniques dans les éléments de la pile.
- Les déformations hygrothermiques influencent la stabilité mécanique de la membrane et accélèrent sa dégradation.
- Les conditions de fonctionnement optimales pour une tension fixée à 0.7V sont : température de 100°C, pression de 2 atm, conductivité 15 S/m, porosité de 60%...

Les résultats présentés dans cette thèse sont en accord avec les données expérimentales, et le modèle est capable d'analyser les différents phénomènes physiques dans les piles à combustible PEM qui sont difficiles à réaliser à travers les expériences. Cependant, il subsiste encore des propositions qui peuvent améliorer le présent modèle pour réaliser une prédiction plus précise de tous les principaux phénomènes physiques.

Donc pour le modèle on propose :

- Développer un modèle instationnaire pour prendre en compte le facteur du temps, et pour fournir des simulations sur la dégradation de la puissance de la pile à combustible PEM au cours de son fonctionnement.
- Développer un modèle tridimensionnel simultané qui inclut tous les composants de la pile à combustible PEM avec plus de complexités physiques pour prise en compte la variation des effets suivant l'axe z.

Conclusion générale et perspectives

- Une étude plus approfondie de la relation entre la porosité de la membrane et l'accumulation d'eau sur l'interface cathodique est nécessaire pour améliorer la présente étude.

Pour la pile on propose :

- Un développement de nouvelle membrane avec un taux de porosité plus élevé car il a été remarqué que les performances de la pile sont fortement influencé par ce paramètre.
- Un contrôle minutieux de la pression de serrage des cellules.
- Adapté les paramètres optimales de fonctionnement que nous avons obtenu pour une pile similaire à celle étudié ou bien utiliser notre modèle pour identifier les paramètres optimaux à régler.

Publications et communications orales / affiches

1. Publications internationales

Auteur	Titre	Journal	Année	Indexation
M.Jourdani, H. Mounir, A.Elmarjani,	Recent Advances and Remaining Challenges in Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	Proceedings of 2017 International Renewable and Sustainable Energy Conference, IRSEC 2017	2018	Scopus...
M.Jourdani, H. Mounir, A.Elmarjani,	Modeling a PEM fuel cell under different thicknesses of membrane	Advances and Applications in Fluid Mechanics	2017	Scopus...
M.Jourdani, H. Mounir, A.Elmarjani,	Numerical simulation of the performance of proton exchange membrane fuel cell with different membrane geometries	Journal of Mechanical Engineering and Sciences	2017	Scopus...
M.Jourdani, H. Mounir, A.Elmarjani,	Latest trends and challenges in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)	Open Fuels and Energy Science Journal	2017	Scopus...
M.Jourdani, H. Mounir, A.Elmarjani,	Three-dimensional PEM fuel cells modeling using COMSOL multiphysics	International Journal of Multiphysics	2017	Scopus...
M.Jourdani, H. Mounir, A.Elmarjani,	Modeling of water transport phenomena in a PEM fuel cell using finite volume method	JP Journal of Heat and Mass Transfer	2017	Scopus...
M.Jourdani, H. Mounir, A.Elmarjani,	Temperature distribution effect on the performance of PEM fuel cell modeling and simulation using ansys fluent	Proceedings of 2015 IEEE International Renewable and Sustainable Energy Conference, IRSEC 2015	2016	Scopus...
M.Jourdani, H. Mounir, A.Elmarjani,	Compilation of factors affecting durability of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)	Proceedings of 2014 International Renewable and Sustainable Energy Conference, IRSEC 2014	2014	Scopus...

2. Communications & Affiches dans des congrès international

Auteur	Titre	Congres	Année	Lieu
M.Jourdani, H. Mounir, A.Elmarjani,	Recent Advances and Remaining Challenges in Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	Proceedings of 2017 International Renewable and Sustainable Energy Conference, IRSEC 2017	2017	Tangier - Morocco
M.Jourdani, H. Mounir, A.Elmarjani,	Etude de l'influence de la température et de la composition des éléments du combustible sur la performance de la pile PEMFC	The 4th International Conference on Thermal Sciences AMT'2016	2016	Meknès Morocco
M.Jourdani, H. Mounir, A.Elmarjani,	RECENT DEVELOPMENT OF MATERIALS FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL (PEMFC)	1st International Conference on Materials and Environmental Sciences (ICMES2016)	2016	Oujda Morocco
M.Jourdani, H. Mounir, A.Elmarjani,	Temperature distribution effect on the performance of PEM Fuel cell modeling and simulation using Ansys Fluent	International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC2015),	2015	Morocco, Marrakech
M.Jourdani, H. Mounir, A.Elmarjani,	Compilation of Factors Affecting Durability of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	International Renewable and Sustainable Energy Conference(IRSEC2014) Congress Palace	2014	Ouarzazate - Morocco
M.Jourdani, H. Mounir, A.Elmarjani,	Modélisation des transferts fluidique et thermique d'une pile à combustible de type PEMFC	Journées sur la Modélisation et Analyse en Mécanique et Energétique JMAME 2014	2014	Tanger, Maroc
M.Jourdani, H. Mounir, A.Elmarjani,	Recent Developments of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	The International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability, TMREES14 10-13 April 2014	2014	Beirut-Lebanon

Références

- [1] « S. Thomas and M. Zalbowitz, Fuel Cells Green Power. New Mexico : Los Alamos National Laboratory, 2000. »
- [2] « P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, and M. Cassir, "Piles à combustible," Techniques de l'Ingénieur, no. D 3340, 2001. »
- [3] « A. Corbeau. (2000) Les piles à combustible. [Online]. Available : www.annso.freesurf.fr ».
- [4] « Larminie and A. Dicks. Fuel cell systems explained. Wiley. »
- [5] « K. Kordesch and G. Simader, Fuels Cells and Their Applications. New York : Wiley, 1996. »
- [6] « E. Middelma, W. Kout, B. Vogelaar, J. Lenssen, and E. de Waal. Bipolar plates for pem fuel cells. Journal of Power Sources, 118 :44{46, 2003. »
- [7] « X. Zhang and Z. Shen. Carbon fiber paper for fuel cell electrode. Fuel, 81 :2199{ 2201, 2002. »
- [8] « J.A. Kerres. Development of ionomer membranes for fuel cells. Journal of Membrane Science, 185 :3{27, 2001. »
- [9] « R. S. Yeo and H. L. Yeager. Structural and transport properties of perfluorinated ion-exchange membranes. In Modern aspects of electrochemistry, B. E. Conway, R. E. White and J. O. M. Bockris. Plenum Press, 1985. »
- [10] « B. F. C. I. Park. (2005) The basic structure of a fuel cell. [Online]. Available : www.fuelcellpark.com ».
- [11] « R. Saisset, "Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques," Ph.D. dissertation, Thèse Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique Industrielle de l'ENSEEIH, Toulouse, FRANCE, 2004. »
- [12] « A. Laurent, P.-C. Jean-Philippe, R. O. Y. Francis, and G. Xavier, "GENEPAC : pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC," Tech. l'ingénieur, Véhicule propre, vol. base docum, no. ref. article : in52, 2013. »
- [13] « J.-M. Tarascon, "L'énergie : stockage électrochimique et développement durable." Collège de France, 2011. »
- [14] « S. Laveissiere, "Les technologies de l'hydrogène au CEA," no. 33, pp. 1–24, 2012. »
- [15] « B. James and A. Spisak, "Mass Production Cost Estimation of Direct H2 PEM Fuel Cell Systems for Transportation Applications: 2012 Update," Strateg. Anal. Inc., no. January, pp. 1–62, 2014. »
- [16] « A. Steinbach, R. Atanasoski, G. Vernstrom, S. Hendricks, M. Kurkowski, A. Hester, J. Larson, and K. E. Martin, "V. E . 1 Advanced Cathode Catalysts and Supports for PEM Fuel Cells," vol. 68, pp. 1065–1074, 2015. »
- [17] « myFC PowerTrek. Site PowerTrek, [en ligne] : <http://www.powertrek.com> (Page consultée le 11/11/2014). »
- [18] « Batteries Nickel-Cadmium. Site Vehicules, [en ligne] : https://vehicules.com/wiki/Batteries_Accumulateurs_Nickel_Cadmium ».
- [19] « The Fuel Cell Industry Review. 2017 ».
- [20] « Danuza Pereira Mantuano, Germano Dorella, Renata Cristina Alves Elias, and Marcelo Borges Mansur. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. Journal of Power Sources, 159(2) :1510 – 1518, 2006. »
- [21] « Jinqui Xu, H.R. Thomas, Rob W. Francis, Ken R. Lum, Jingwei Wang, and Bo Liang. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. Journal of Power Sources, 177(2) :512 – 527, 2008. »
- [22] « Hyundai ix35 fuel cell. Site Hyundai, [en ligne] : <http://worldwide.hyundai.com/WW/Showroom/Eco/ix35-Fuel-Cell/PIP/index.html> ».
- [23] « Toyota Mirai - pile à combustible, 2014. Site Toyota.fr, [en ligne] : <http://www.toyota.fr/world-of-toyota/articles-news-events/2014/toyota-mirai.json> ».
- [24] « Industrial truck Association (Association des chariots industriels), 2013, [en ligne] : <http://www.indtrk.org/market-intelligence> ».
- [25] « HyPulsion, des piles à combustible pour chariots élévateurs, 2013. Site Air Liquide, [en ligne] : <http://www.airliquideadvancedbusiness.com/fr/qui-sommes-nous/hypulsion-1.html> ».
- [26] « Theo Elmer, MarkWorall, ShenyiWu, and Saffa B. Riffat. Fuel cell technology for domestic built environment applications : State-of-the-art review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 42(0) :913 – 931, 2015. »
- [27] « Julia Mainka. Impédance locale dans une pile à membrane H2/air (PEMFC) : études théoriques et expérimentales. PhD thesis, 2011. Thèse de doctorat dirigée par Lottin, Olivier et Maranzana, Gaël, Mécanique et énergétique Nancy 1, 2011. »

Références

- [28] « Accomplishments and Progress, Reducing the Cost and Improving the Durability and Performance of Fuel Cells. Office of energy efficiency & renewable energy. Site U.S Department of energy, [en ligne] : <http://energy.gov/eere/fuelcells/accomplishments-and-progress> ».
- [29] « Rod Borup, Jeremy Meyers, Bryan Pivovar, Yu Seung Kim, Rangachary Mukundan, Nancy Garland, Deborah Myers, Mahlon Wilson, Fernando Garzon, David Wood, Piotr Zelenay, Karren More, Ken Stroh, Tom Zawodzinski, James Boncella, James E. Mc-Grath, Minoru Inaba, Kenji Miyatake, Michio Hori, Kenichiro Ota, Zempachi Ogumi, Seizo Miyata, Atsushi Nishikata, Zyun Siroma, Yoshiharu Uchimoto, Kazuaki Yasuda, Ken-ichi Kimijima, and Norio Iwashita. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical Reviews*, 107(10) :3904–3951, 2007. »
- [30] « Laetitia Dubau, Luis Castanheira, Marian Chatenet, Frédéric Maillard, Jérôme Dillet, Gaël Maranzana, Sofyane Abbou, Olivier Lottin, Gilles De Moor, Assma El Kaddouri, Corine Bas, Lionel Flandin, Elisabeth Rossinot, and Nicolas Caqué. Carbon corrosion induced by membrane failure : The weak link of PEMFC long-term performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(36) :21902 – 21914, 2014. »
- [31] « F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, and G. J. M. Janssen. Review : Durability and degradation issues of PEM fuel cell components. *Fuel Cells*, 8(1) :3–22, 2008. »
- [32] « B. Smitha, S. Sridhar, and A.A. Khan. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. *Journal of Membrane Science*, 259(1-2) :10 – 26, 2005. »
- [33] « C. Wieser. Novel polymer electrolyte membranes for automotive applications - requirements and benefits. *Fuel Cells*, 4(4) :245–250, 2004. »
- [34] « Minoru Inaba, Taro Kinumoto, Masayuki Kiriake, Ryota Umebayashi, Akimasa Tasaka, and Zempachi Ogumi. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51(26) :5746 – 5753, 2006. »
- [35] « J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, and J. Abbott. Aspects of the chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells. *Fuel Cells*, 5(2) :302–308, 2005. »
- [36] « A. B. LaConti, M. Hamdan, and R. C. McDonald. Mechanisms of membrane degradation. John Wiley & Sons, Ltd, 2010. »
- [37] « Dennis E. Curtin, Robert D. Lousenberg, Timothy J. Henry, Paul C. Tangeman, and Monica E. Tisack. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. *Journal of Power Sources*, 131(1-2) :41 – 48, 2004. »
- [38] « T. Okada. Effect of ionic contaminants. John Wiley & Sons, Ltd, 2010. »
- [39] « Xuan Cheng, Zheng Shi, Nancy Glass, Lu Zhang, JiuJun Zhang, Datong Song, Zhong- Sheng Liu, Haijiang Wang, and Jun Shen. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *Journal of Power Sources*, 165(2) :739 – 756, 2007. »
- [40] « Kitiya Hongsirikarn, James G. Goodwin Jr, Scott Greenway, and Stephen Creager. Effect of cations (Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺) on the conductivity of a Nafion membrane. *Journal of Power Sources*, 195(21) :7213 – 7220, 2010. »
- [41] « U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, and R.J. Behm. Oxygen reduction on a high surface area Pt/Vulcan carbon catalyst : a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495(2) :134 – 145, 2001. »
- [42] « Han Liu, Frank D. Combs, Jingxin Zhang, Hubert A. Gasteiger, and Anthony B. LaConti. Chemical degradation : Correlations between electrolyzer and fuel cell findings. In Felix N. Büchi, Minoru Inaba, and Thomas J. Schmidt, editors, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, pages 71–118. Springer New York, 2009. »
- [43] « Xinyu Huang, Roham Solasi, Yue Zou, Matthew Feshler, Kenneth Reifsnider, David Condit, Sergei Burlatsky, and Thomas Madden. Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 44(16) :2346–2357, 2006. »
- [44] « Swee Chye Yeo and A. Eisenberg. Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (Nafion) polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 21(4) :875–898, 1977. »
- [45] « Yaliang Tang, Anette M. Karlsson, Michael H. Santare, Michael Gilbert, Simon Cleghorn, and William B. Johnson. An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane. *Materials Science and Engineering : A*, 425(1-2) :297 – 304, 2006. »
- [46] « Z. Y. Liu, J. L. Zhang, P. T. Yu, J. X. Zhang, R. Makharia, K. L. More, and E. A. Stach. Transmission electron microscopy observation of corrosion behaviors of platinized carbon blacks under thermal and electrochemical conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(6) :B906–B913, 2010. »
- [47] « Nicolas Linse. Start/stop phenomena in polymer electrolyte fuel cells. PhD thesis, 2012. Diss., Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr. 20132, 2012. »

- [48] « Benoit Vion-dury. Mécanismes de vieillissement des électrocatalyseurs de pile à combustible de type PEMFC. PhD thesis, 2011. Thèse de doctorat dirigée par Chatenet, Marian, Génie civil Grenoble 2011. »
- [49] « Tzu-Hsuan Huang, Heng-Li Shen, Ting-Chu Jao, Fang-Bor Weng, and Ay Su. Ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells by catalyst coating technique with ultrasonic spray coating machine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(18) :13872 – 13879, 2012. »
- [50] « Apichai Therdthianwong, Panuwat Ekdharmasuit, and Supaporn Therdthianwong. Fabrication and performance of membrane electrode assembly prepared by a catalyst-coated membrane method : Effect of solvents used in a catalyst ink mixture. *Energy & Fuels*, 24(2) :1191–1196, 2010. »
- [51] « Th. Frey and M. Linardi. Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance. *Electrochimica Acta*, 50(1) :99 – 105, 2004. »
- [52] « M. Prasanna, H.Y. Ha, E.A. Cho, S.-A. Hong, and I.-H. Oh. Investigation of oxygen gain in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 137(1) :1 – 8, 2004. »
- [53] « L. Xiong and A. Manthiram. High performance membrane-electrode assemblies with ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 50(16- 17) :3200 – 3204, 2005. »
- [54] « Haolin Tang, Shenlong Wang, San Ping Jiang, and Mu Pan. A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 170(1) :140 – 144, 2007. »
- [55] « Ryan O’Hayre, David M. Barnett, and Fritz B. Prinz. The triple phase boundary : A mathematical model and experimental investigations for fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(2) :A439–A444, 2005. »
- [56] « Ryan O’Hayre and Fritz B. Prinz. The air/platinum/nafion triple-phase boundary : Characteristics, scaling, and implications for fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(5) :A756–A762, 2004. »
- [57] « Nicolas Linse, Lorenz Gubler, Günther G. Scherer, and Alexander Wokaun. The effect of platinum on carbon corrosion behavior in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 56(22) :7541 – 7549, 2011. »
- [58] « Yi Yu, Hui Li, Haijiang Wang, Xiao-Zi Yuan, Guangjin Wang, and Mu Pan. A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes : Causes, consequences, and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, 205(0) :10 – 23, 2012. »
- [59] « Karren More, Rod Borup, and Kimberly Reeves. Identifying contributing degradation phenomena in PEM fuel cell membrane electrode assemblies via electron microscopy. *ECS Transactions*, 3(1) :717–733, 2006. »
- [60] « Jeremy P. Meyers and Robert M. Darling. Model of carbon corrosion in PEM fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(8) :A1432–A1442, 2006. »
- [61] « S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, and C. Merten. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 176(2) :444 – 451, 2008. »
- [62] « Wolfgang R. R. Baumgartner, Wolfgang R. R. Baumgartner, Eva Wallnöfer, Thomas Schaffer, Viktor Hacker, Volker Peinecke, and Peter Prenzinger. Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC at fuel starvation. *ECS Transactions*, 3(1) :811–825, 2006. »
- [63] « Y. Shao-Horn, W.C. Sheng, S. Chen, P.J. Ferreira, E.F. Holby, and D. Morgan. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells. *Topics in Catalysis*, 46(3-4) :285–305, 2007. »
- [64] « Laetitia Dubau, Luis Castanheira, Frédéric Maillard, Marian Chatenet, Olivier Lottin, Gaël Maranzana, Jérôme Dillet, Adrien Lamibrac, Jean-Christophe Perrin, Eddy Moukheiber, Assma El-Kaddouri, Gilles De Moor, Corine Bas, Lionel Flandin, and Nicolas Caqué. A review of PEM fuel cell durability : materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Energy and Environment*, 3(6) :540–560, 2014. »
- [65] « F.N. Büchi, M. Inaba, and T.J. Schmidt. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Springer, 2009. »
- [66] « A. Honji, T. Mori, K. Tamura, and Y. Hishinuma. Agglomeration of platinum particles supported on carbon in phosphoric acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 135(2) :355–359, 1988. »
- [67] « Mahlon S. Wilson, Fernando H. Garzon, Kurt E. Sickafus, and Shimshon Gottesfeld. Surface area loss of supported platinum in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(10) :2872–2877, 1993. »
- [68] « Jian Xie, David L. Wood, Karren L. More, Plamen Atanassov, and Rodney L. Borup. Microstructural changes of membrane electrode assemblies during PEFC durability testing at high humidity conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(5) :A1011– A1020, 2005. »
- [69] « E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, and M. Chatenet. Detection of Pt²⁺ ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a used PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(1) :B96–B105, 2007. »
- [70] « E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, and E. Claude. Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation : I. platinum

Références

- dissolution and redistribution within the MEA. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(11) :B1106–B1114, 2007. »
- [71] « S. Wasterlain (2010). « Approches expérimentales et analyse probabiliste pour le diagnostic de pile à combustible de type PEM ». Thèse UFC - IFSTTAR, soutenue le 4 février 2010. 298 pages. »
- [72] « T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 8, August 1991. »
- [73] « T. E. Springer, M. S. Wilson, S. Gottesfeld, "Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Electrochemical Society*, 140 (1993) 3513- 3526. »
- [74] « J. Ramousse, Transferts couplés masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère, Thèse de doctorat INPL, 2005 ».
- [75] « M. Becherif, D. Hissel, S. Gaagat, M. Wack, "Three order state space modelling of PEM Fuel Cell with energy function definition", *Journal of Power Sources* (2008), doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.04.022. »
- [76] « S. KOLAR, G. Zoran "Modeling, System Analysis and Control of A Proton Exchange Membrane Fuel Cell", thesis, Graduate School-New Brunswick Rutgers, The State University of New Jersey, October, 2016. »
- [77] « J T Pukrushpan, A G Stefanopoulou, and H Peng. *Control of Fuel Cell Power Systems: Principles, Modeling, Analysis and Feedback Design*. Springer Science & Business Media, 2004. »
- [78] « D. Natarajan, T. Van Nguyen, "A Two-Dimensional, Two-Phase, Multicomponent, Transient Model of the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributors," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, No. 12, 2001, pp. A1324-A1335. »
- [79] « R.Eckl., al., Experimental analysis of water management in a self-humidifying polymer electrolyte fuel cell stack, *Journal of Power Sources* 138(2004)137-144. »
- [80] « B.Zhou., W.Huang.,Y.Zong., A.Sobiesaik., Water and pressure effects on single PEM fuel cell, *Journal of Power Sources* 155 (2006)190-202. »
- [81] « Wael ALIMI, Ridha CHOUIKH, Amenallah GUIZANI, modélisation des transferts de masse et de charges au sein d'une cellule á combustible de type pemfc, 13èmes Journées Internationales de Thermique Albi, France du 28 au 30 Août 2007. »
- [82] « G.H. Guvelioglu, H.G. Stenger, "Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells", *Journal of Power Sources* 147 (2005) 95–106. »
- [83] « DAOUDA FOF ANA"MODÉLISATION ET CONCEPTION D'ÉLECTRODE CATHODIQUE MULTICOUCHE À FAIBLE QUANTITÉ DE PLATINE ET HAUTE PERFORMANCE POUR LES PILES À COMBUSTIBLE À MEMBRANE ÉCHANGEUSE DE PROTON (PEMFC) "THÈSE PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES ,OCTOBRE 2013 ».
- [84] « H. ABDI, N. AIT MESSAOUDENE, M.W. NACEUR , "ETUDE DES PERFORMANCES D'UNE PEMFC SOUS DES CONDITIONS D'INONDATION PARTIELLE DE LA CATHODE "13ème Congrès de Mécanique 11 - 14 Avril 2017 (Meknès, MAROC) ».
- [85] « Xiao-Dong Wang, Yuan-Yuan Duan, Wei-Mon Yan, Xiao-Feng Peng/ Local transport phenomena and cell performance of PEM fuel cells with various serpentine flow field designs/ *Journal of Power Sources* 175 (2008) 397– 407 ».
- [86] « Maher A.R. Sadiq Al-Baghdadi/ Performance comparison between airflow-channel and ambient air-breathing PEM fuel cells using three-dimensional computational fluid dynamics models/ *Renewable Energy* 34 (2009) 1812– 1824 ».
- [87] « Mohammad Hadi Akbari, Behzad Rismanchi/ Numerical investigation of flow field configuration and contact resistance for PEM fuel cell performance/ *Renewable Energy* 33 (2008) 1775–1783 ».
- [88] « MOSELLE BORIS , "MODELISATION 3D D'UN STACK DE PILE A COMBUSTIBLE" Thèse au laboratoire LEPMI, univesité Joseph Fourier , 2011 ».
- [89] « H.C. Liu, W.M. Yan, C.Y. Soong, Falin Chenc, H.S. Chud ,Reactant gas transport and cell performance of proton exchange membrane fuel cells with tapered flow field design, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 78–87. »
- [90] « Shiang-Wuu Perng , Horng-Wen Wu, Heat transfer in a PEMFC flow channel, *Applied Thermal Engineering*, 29 (2009) 3579–3594. »
- [91] « J. M. Corréa, F. A. Farret, and L. N. Canha. An electrochemical based fuel cell model suitable for electrical engineering automation approach. *IEEE Trans. on Industrial Electronics*, 1103 - 1112, 2004. »
- [92] « Kusoglu A., Karlsson A.M., Santare M.H., Cleghorn S., Johnson W.B., Mechanical response of fuel cell membranes subjected to a hygro-thermal cycle, *J. Power Sources*, 161(2), 87-996, 2006. »
- [93] « Wolfgang Friede, Stéphane Raël and Bernard Davat, "Mathematical Model and Characterization of the Transient Behavior of a PEM Fuel Cell", *IEEE Transactions on Power Electronics*, Vol. 19, No. 5, September 2004. »

Références

- [94] « Shiang-WuuPerng, Horng-WenWu, 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. »
- [95] « Djamel Haddad, Kafia Oulmi, Hocine Benmoussa, Zeroual Aouachria, Nouredine Bourmada. Transport phenomena effect on the performance of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). *Int J Hydrogen Energ* 2013;38:8550-56. »
- [96] « Bouziane Mahmah, Abdelhamid Mraoui, Maiouf Belhamel, Hocine Ben Moussa, Abdel-Nasser Cherigui. La gestion thermique dans les piles à combustible PEMFC. Jean-Jacques BEZIAN. JITH 2007, Aug 2007, Albi, France. ENSTIMAC, 5p., 2007, ISBN 978-2-9511591-6-7. »
- [97] « L.You, H.Liu, A two-phase flow and transport model for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 155 219–230, 2006. »
- [98] « Anh Dinh Le, Biao Zhou. Fundamental understanding of liquid water effects on the performance of a PEMFC with serpentine-parallel channels. *Electrochim Acta* 2009;54:2137-54. »
- [99] « Chang-Whan Lee, Mihui Lee, Min- Jae Lee, Seon g-Cheol Chang, Sung-Pil Yoon, Hyung Chul Ham, Jonghee Han. Effect of the flow directions on a 100 cm² MCFC single cell with internal flow channels. *Int J Hydrogen Energ* 2016;41;18747-60 ».
- [100] « B.Mahmah, A.M.Raoui, H.Benmoussa, "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. »
- [101] « T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Davey, A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes, *Journal of Electrochemical Society*, 140 (1993) 1981. »
- [102] « W. Friede, S. Raël, B. Davat, Mathematical model a characterization of transient behavior of a PEM Fuel Cell, *IEEE Transaction*, 2004. »
- [103] « Thomas A. Zawodzinski, John Dawy, Judith Valerio and Shmshon Gottesfeld, The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes, *Electrochem. Acta*, 40 (3) (1995) 297-302. »
- [104] « Chahine R, Laurencelle F, Hamelin J, Agbossou K, Fournier M, Bose TK, et al. Characterization of a Ballard MK5-E proton exchange membrane fuel cell stack. *Fuel cells* 2001;1(1):66–71. »
- [105] « Chahine R, Laurencelle F, Hamelin J, Agbossou K, Fournier M, Bose TK, et al. Characterization of a Ballard MK5-E proton exchange membrane fuel cell stack. *Fuel cells* 2001;1(1):66–71. »
- [106] « Murphy K.K. Lai, Xiang Wu, Sherman C.P. Cheung, John Andrews, "Experimental and Numerical Investigation of the Impact of Gas Channel Configuration on the Performance of a Small Scale PEM Fuel Cell," 20th Australasian, Fluid Mechanics Conference Perth, Australia, 5-8 December 2016 ».
- [107] « A. Atifi, H. Mounir , A. EL Marjani "Contribution à la modélisation hygro-thermomécanique et électrochimique d'une cellule de pile à combustible échangeuse de protons (PEMFC)" « Research Team EMISys, research centre ENGINEERING 3S » Ecole Mohammadia d'ingénieurs (EMI), Université Mohamed V. »
- [108] « B. Carnes and N. Djilali, "Systematic parameter estimation for pem fuel cell models," *Journal of Power Sources*, vol. 144, pp. 83–93, 2005. »
- [109] « Wael ALIMI, Ridha CHOUIKH, Amenallah GUIZANI, modélisation des transferts de masse et de charges au sein d'une cellule à combustible de type pemfc, 13èmes Journées Internationales de Thermique Albi, France du 28 au 30 Août 2007. »
- [110] « Mohammed JOURDANI , Hamid MOUNIR , Abdellatif EL MARJANI, "Compilation of Factors Affecting Durability of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)," [IJESAT] [International Journal of Engineering Science & Advanced Technology], Volume-7 (Jan-Feb 2017), Issue-1, 100-107. »
- [111] « Wei-Mon Yan, Ching-Yi Hsueh, Chyi-Yeou Soong, Falin Chen, Chin-Hsiang Cheng , Sheng-Chin Mei , "Effects of fabrication processes and material parameters of GDL on cell performance of PEM fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4452 – 4458 ».
- [112] « H.Nur, M.Marvin, S.Mohd, I, Rosli, " Simulation of porosity and ptee content in gas diffusion layer on proton exchange membrane fuel cell performamnce," *Journal of Engineering Science and Technology* Vol. 11, No. 1 (2016) 085 – 095. »
- [113] « Jenn-Kun Kuo, Cha'o-Kuang Chen, The effects of buoyancy on the performance of a PEM fuel cell with a wave-like gas flow channel design by numerical investigation, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 50 (2007) 4166–4179. »

Références

- [114] « Benjamin Straubhaar, Joel Pauchet, and Marc Prat. Water transport in gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell in the presence of a temperature gradient. Phase change effect. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(35) :11668– 11675, September 2015. »
- [115] « Yanghua Tang, Jiujun Zhang, Chaojie Song et al., "Temperature dependent performance and in situ AC impedance of high-temperature PEM fuel cells using the Nafion-112 membrane", *J. Electrochem Soc* 2006, 153 (11): A 2036-43. »
- [116] « Hong Zhu, Yongsheng Wei, " Model and simulation of proton exchange membrane fuel cell performamnce at different porosity of diffusion layer, " *I.J.Modern Education and Computer Science*, 2011, 2, 22-28. »
- [117] « V.Ionescu, " FINITE ELEMENT METHOD MODELLING OF A HIGH TEMPERATURE PEM FUEL CELL," *Rom. Journ. Phys.*, Vol. 59, Nos. 3–4, P. 285–294, Bucharest, 2014. »
- [118] « S.S.Hsieh, C.L.Feng, C.F.Huang, Development and performance analysis of a H₂/air micro PEM fuel cell stack, *Journal of Power Sources*, 163 (2006) 440–449 ».
- [119] « A. Gomez a, A. Raj a, A. P. Sasmito, b, T. Shamim, Effect of operating parameters on the transient performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell stack with a dead-end anode, *Applied Energy*, 130 (2014) 692–701. »
- [120] « Berning T, Lu DM, Djilali N, Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell, *J Power Sources*, 106 (1–2) (2002) 284–94. »