

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. Mira de Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Projet de Fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme Master 2

en Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

**Etude du transfert de matière dans les piles à
combustible de type PEMFC**

Présenté par :

➤ ZAIDI Sabrina

Devant la commission de jury composée de:

M .A .DIB

Maitre de conférences classe A

Encadreur

M L. MAKHLOUFI

Professeur

Président

M T. HAMOU

Maitre assistant

Examineur

2011/2012

Remerciements

Au terme de ce mémoire, j'exprime ma profonde gratitude à mon promoteur M. A. Dib, pour m'avoir confié ce sujet. Il n'a ménagé ni son temps ni sa peine pour me conseiller et m'aider. Je lui en suis très reconnaissante et lui adresse mes remerciements les plus sincères.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs : L. Makhloufi et T.Hamachi qui m'ont fait un grand honneur d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Je tiens à remercier tous mes amis, en particulier Gueddouche L'yacine, Chayambuka Kudakwashe Hilary et Reda Kasmi qui ont partagés avec moi la réalisation de ce mémoire.

Enfin, à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet, reçoit mes remerciements les plus distingués.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

À mes parents, ma sœur Mounia, mes

frères Yacine et Salem

À toute ma famille

À mes amis (es)

À Mes enseignants et à mes camarades

Sommaire

Introduction générale	
1 Généralités sur les piles à combustibles	10
1.1 Introduction.....	11
1.2 Historique des piles à combustibles	11
1.2.1 La découverte de la pile à hydrogène :	11
1.2.2 Alkaline Fuel Cell (AFC)	12
1.2.3 Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC).....	13
1.2.4 Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC).....	15
1.2.5 Solid Oxide Fuel Cell (SOFC).....	16
1.2.6 Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	18
1.2.7 Classification des piles à combustibles.....	20
1.3 ...et La PEMFC.....	21
1.3.1 Description :	21
1.3.2 Principe de fonctionnement :	23
1.4 Conclusion	26
2 Transfert de matière dans la membrane	27
2.1 Introduction.....	28
2.2 Caractérisations de la membrane :	28
2.2.1 Teneur en eau :	28
2.2.2 Coefficient électro-osmotique :	28
2.2.3 La charge massique :	29
2.2.4 La capacité d'échange d'ions.....	29
2.2.5 Masse volumique de la membrane humide :	30
2.2.6 Concentration d'eau dans la membrane :	30
2.2.7 Fraction molaire des protons et d'eau dans la membrane:	31
2.2.8 Coefficient de diffusion	32
2.2.9 Conductivité protonique :	33
2.2.10 Isotherme de sorption :	33
2.3 Le modèle phénoménologique :	35
2.4 Flux de matière :	36
2.5 Diffusion des espèces :	39
2.5.1 A l'anode :	39

2.5.2	A la cathode :	40
2.6	Modèle sélectionné et solution analytique :	40
2.6.1	Transport dans les diffuseurs	41
2.6.2	Transport dans la membrane	43
2.7	Résultats et discussion de l'influence du taux d'humidité et de l'épaisseur de la membrane dans l'AME.....	44
2.7.1	Taux d'humidité :	44
2.7.2	Conclusion	48
I.	Annexe.....	50
3	Modélisation avec COMSOL Multiphysics.....	56
3.1	Introduction.....	57
3.2	À propos de COMSOL Multiphysics 3.5 a	57
3.3	Les modules COMSOL.....	58
3.4	L'interface utilisateur graphique et ces principales composantes.....	59
3.5	Modélisation en COMSOL Multiphysics	60
3.5.1	Navigateur du modèle :	61
3.5.2	Options et paramètres :	61
3.5.3	Modélisation géométrique :	61
3.5.4	Modélisation physique :	61
3.5.5	Maillage :	62
3.5.6	Le calcul de la solution	62
3.5.7	Post-traitement et visualisation	62
3.6	Application : Transfert de matière dans le diffuseur anodique	62
3.6.1	Méthodologie	62
3.7	Conclusion :	66

Conclusion générale

Liste des figures

Figure 1.1: Expérience de W.G. Grove avec la première pile à combustible, en 1839.....	12
Figure 1.2 : K. Kordesch sur une motocyclette utilisant une pile alcaline.....	12
Figure 1.3 : Pile à combustible MCFC de 100 kW produite par Texas Instruments.....	13
Figure 1.4 : Centrale utilisant une pile MCFC.....	14
Figure 1.5 : MCFC installé dans une usine Michelin en Allemagne.....	14
Figure 1.6 : Centrale électrique de démonstration utilisant une pile PAFC de 40 kW à Windsor.....	15
Figure 1.7 : Installation Siemens Westinghouse utilisant une SOFC atmosphérique de 220 kW.....	17
Figure 1.8 : T.Grubb et L Niedrach actionnent un ventilateur avec une pile PEMFC.....	18
Figure 1.9 : Pile PEMFC du module Gemini 7.....	18
Figure 1.10 : Prototypes NECAR 2,3 et 5 de Daimler-Chrysler.....	19
Figure 1.11 : Représentation schématique d'une cellule élémentaire de PEMFC.....	21
Figure 1.12: Assemblage Membrane Electrode (AME).....	22
Figure 1.13 : Photo d'une plaque bipolaire.....	23
Figure 1.14 : Principe de fonctionnement d'une PEMFC.....	24
Figure 1.15 : Zone de triple contact.....	24
Figure 1.16 : Structure du Nafion : $m \leq 1$, $6 \leq n \leq 13$	26
Figure 2.1: $\xi = f(\lambda)$	29
Figure 2.2 : $f_m = f(\lambda)$	29
Figure 2.3: $X = f(\lambda)$	30
Figure 2.4 : $\rho_{mem} b \approx f(\lambda)$	30
Figure 2.5 : $CH_2O = f(\lambda)$	31
Figure 2.6 : $x_{H^+} = f(\lambda)$	32
Figure 2.7 : $x_{H_2O} = f(\lambda)$	32
Figure 2.8 : $D_{H_2O} m(\lambda, T) = f(\lambda)$	33
Figure 2.9 : $k(\lambda, T) = f(\lambda)$	34
Figure 2.10 : Isothermes de sorption de la membrane Nafion à 30,50 et à 80° C.....	35
Figure 2.11 : Schéma représentatif de l'AME.....	36
Figure 2.12 : Schéma synoptique de l'assemblage des modèles de transport dans la membrane et dans les diffuseurs.....	44
Figure 2.13: Densité des flux d'eau en fonction de l'intensité de courant : HRa = 33%, HRc = 66% .	45
Figure 2.14: Densité des flux d'eau en fonction de l'intensité de courant : HRa = 66%, HRc = 33% .	46
Figure 2.15: Densité des flux d'eau en fonction de l'intensité de courant : HRa = 10%, HRc = 90% .	47

Figure 2.16: Densité des flux d'eau en fonction de l'intensité de courant : HRa = 33%, HRc = 66%, Lm = 230.10 – 6m	48
Figure 3.1: Logiciel COMSOL Multiphysics.....	57
Figure 3.2 : Présentation de la fenêtre des modules sur le logiciel COMSOL.....	58
Figure 3.3 : Interface utilisateur graphique 2D	59
Figure 3.4 : Les boutons de navigation dans un modèle en mode 2D.....	62
Figure 3.5: Maillage et raffinement du maillage	64
Figure 3.6 : Profil de concentration de l'eau a l'anode	65
Figure 3.7: Variation du titre molaire des constituants anodiques en fonction de l'abscisse.....	66
Figure 3.8 : Variation du titre molaire des constituants anodiques en fonction de l'abscisse	66

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Classification des piles à combustible	20
Tableau 1.2 : Réaction à l'anode et la cathode pour chaque PAC.....	21
Tableau 2.3. Epaisseurs des milieux considérés.....	39
Tableau 2.4 : Valeurs des paramètres utilisés pour notre modèle	42
Tableau 3.1 : Expressions et constantes introduites du modèle.....	63

Notations

Symbole	Unité	Description
a	(-)	Activité de l'eau
c	(mol/m ³)	Concentration molaire totale du mélange
c_i	(mol/m ³)	Concentration
$D_{i,j}$	(m ² /s)	Coefficient de diffusion de l'espèce i dans l'espèce j
$D_i^{m e}$	(m ² /s)	coefficient de diffusion du constituant i dans le mélange
$D_{i,j}^{e f}$	(m ² /s)	Coefficient de diffusion effectif de l'espèce i dans l'espèce j
EW	(g/mol)	Poids équivalent de la membrane (Equivalent Weight)
HR	(-)	Humidité relative
i	(A/m ²)	Densité de courant surfacique
f^m	(-)	Charge massique
n_i	(mol)	Quantité de l'espèce i
N_i	(mol/m ² .s)	Densité de flux de matière de l'espèce i
P	(Pa)	Pression du système
R	(J/mol.K)	Constante des gaz parfaits ($R = 8.34$ J/mol.K)
T	(K)	Température du système
x	(m)	Abscisse dans l'épaisseur de l'électrode
y_i	(-)	Titre molaire de l'espèce i
Z	(m)	Abscisse dans l'épaisseur de l'AME
λ	(-)	Teneur en eau de la membrane
$\rho_{d r}$	(g/m ³)	Masse volumique de la membrane sèche
$X^{s e}$	(mol/kg)	Capacité d'échange d'ions de la membrane sèche (0.909 mol/kg)
ξ	(-)	Coefficient de transport électro-osmotique
ξ_0	(-)	Paramètre de transport électro-osmotique
ρ	(g/m ³)	Masse volumique

M	(g/mol)	Masse molaire
$P_{s a}$	(Pa)	Pression de saturation de système
L_m	μm	Epaisseur de la membrane
L_d	μm	Epaisseur du diffuseur
F	C/mol	Constante de faraday
m^{Hum}	(g)	Masse de la membrane humide
V^{Hum}	(m^3)	Volume de la membrane humide
V^{sec}	(m^3)	Volume de la membrane sec

Introduction générale

Les piles à combustible apparaissent comme l'un des moyens de production d'énergie pour le futur, en parallèle des énergies renouvelables, parce qu'elles ne produisent pas de polluants lorsqu'elles sont alimentées par de l'hydrogène pur.

L'étude des piles à combustible à membrane polymère échangeuse de protons 'PEMFC' fait appel à de nombreuses disciplines telles que : la catalyse, l'électrochimie, le transfert de masse, le transfert de chaleur ...etc.

Notre étude comporte trois parties :

- un premier chapitre introductif portant sur la description des piles à combustibles,
- un deuxième chapitre consacré à l'étude du transfert de matière dans l'ensemble AME (Assemblage Membranes Electrodes) par le modèle phénoménologique.

En effet la répartition en eau dans l'Assemblage Membrane Electrodes (AME) mérite d'être caractérisée pour traduire les différents comportements de la cellule.

- Enfin dans le dernier chapitre on considère une simple diffusion de type Fick appliquée au logiciel de simulation COMSOL Multiphysics.

Chapitre 1

1 Généralités sur les piles à combustibles

1.1 Introduction

Une pile à combustible (PAC), dispositif électrochimique fonctionnant selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau, peut être un des éléments de diversification des ressources énergétiques [1]. Elle permet une conversion directe de l'énergie chimique des gaz consommés en énergie électrique et thermique. L'hydrogène, principal combustible de cette technologie, n'existe pas sous forme naturelle et ne constitue qu'un vecteur qui doit être produit à partir de sources énergétiques diverses à savoir : reformage de méthanol et électrolyse (voir tableau 1.1).

Le bilan environnemental est particulièrement favorable à l'émergence de cette technologie notamment pour la production d'énergie propre et la réduction des émissions des gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , CO et NO_x , SO_2) [2]. Cependant, ce maillon est encore loin d'être stabilisé sur le plan technologique et souffre d'un coût de production trop élevé due essentiellement à l'utilisation du platine comme catalyseur. Ces deux facteurs ont ralenti considérablement son développement et sa commercialisation. A cet effet, de nombreuses études ont été réalisées notamment pour concevoir un catalyseur moins coûteux en remplaçant partiellement ou entièrement le platine [3].

1.2 Historique des piles à combustibles

1.2.1 La découverte de la pile à hydrogène :

En 1806, Sir Humphry Davy réalisait l'électrolyse de l'eau distillée et obtenait de l'hydrogène et de l'oxygène en consommant de l'électricité. Cependant, c'est Christian Friedrich Schoenbein le premier qui, en 1838, observe le principe des piles. Dans son expérience, il utilise un tube en U avec deux électrodes de platine. Grâce à un courant électrique, il parvient à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène. En coupant l'alimentation, il constate que les gaz produisent à un courant électrique en sens inverse du premier.

William Robert Grove a rencontré Schoenbein lors d'une conférence à Birmingham en 1839. Les deux hommes sympathisèrent et se mirent au courant de leurs recherches. En 1839, Grove réalise sa célèbre expérience avec une pile à combustible : il s'agissait d'une cellule hydrogène-oxygène avec des électrodes en platine et de l'acide sulfurique utilisé comme électrolyte (Figure 1.1). Il est également le concepteur d'un électrolyseur de 50 cellules pouvant produire de l'oxygène et de l'hydrogène à partir d'un courant électrique.

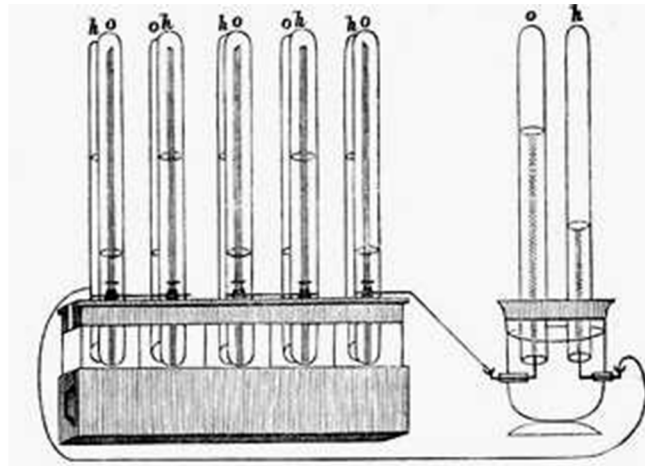


Figure 1.1: Expérience de W.G. Grove avec la première pile à combustible, en 1839

1.2.2 Alkaline Fuel Cell (AFC)

Au début des années 1930, l'anglais F.T. Bacon commence à réaliser des expériences avec des électrolytes alcalins comme l'hydroxyde de potassium (KOH) à la place des acides qu'utilisait Mr Grove. Avec du KOH, les piles fonctionnent mieux et celui-ci n'est pas trop corrosif pour les électrodes. Bacon utilise des électrodes poreuses permettant la diffusion des gaz, plutôt que des électrodes pleines. Il utilise également des gaz pressurisés pour empêcher l'électrolyte d'occuper totalement les pores des électrodes. Durant les vingt années suivantes, Bacon accomplit assez de progrès avec la pile alcaline pour faire des démonstrations à grande échelle.

Un premier prototype, en 1959, est un tracteur agricole actionné par une pile de 1008 cellules d'une puissance de 15 kilowatts. Le tracteur est capable de tracter une masse d'environ 1400 kg.

K Kordesch a conçu des piles alcalines avec électrodes en carbone poreux vers la fin des années 1950 et le début des années 1960. Comme la figure (1.2) le montre, les prototypes ainsi réalisés ont été testés sur une motocyclette.



Figure 1.2 : K. Kordesch sur une motocyclette utilisant une pile alcaline

Au début des années 1960, ces piles alcalines ont été utilisées pour alimenter en électricité les modules spatiaux Apollo [4]. Malgré ces succès, les piles alcalines requièrent de l'hydrogène et de l'oxygène très purs, ce qui reste encore aujourd'hui leur principal inconvénient.

1.2.3 Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)

Les piles MCFC fonctionnent à haute température. Les scientifiques hollandais G.H.J. Broers et J.A.A. Ketelaar ont débuté leurs études sur les piles à haute température à la fin des années 50.

Au milieu des années 60, le centre de recherche et de développement d'équipement pour la mobilité de l'armée des Etats-Unis (MERDC) teste plusieurs piles de type MCFC réalisées par Texas Instruments. Celles-ci ont une puissance nette comprise entre 100 et 1000 Watt. Elles sont conçues pour fonctionner avec de l'essence classique à l'aide d'un reformeur externe pour en extraire l'hydrogène (voir figure 1.3).



Figure 1.3 : Pile à combustible MCFC de 100 kW produite par Texas

Au début des années 1990, l'entreprise Ishikawajima Heavy Industries au Japon fait fonctionner un générateur électrique utilisant une pile MCFC de 1000 W pendant 10000 heures en continu.

La figure (1.4) illustre l'utilisation d'une unité MCFC de 250 kW à la base des marines de Miramar à San Diego construite en 1997 par M-C Power Corporation de l'Illinois aux USA [5].



Figure 1.4 : Centrale utilisant une pile

En 1996-97, FuelCell Energy Inc construit une centrale électrique de démonstration en utilisant une pile MCFC de 2 MW à Santa Clara, en Californie, qui a fonctionné pendant 3000 heures. En 2003, FuelCell Energy et son partenaire en Europe, MTU Friedrichshafen (Groupe Daimler Chrysler) proposent une installation à MCFC d'une puissance électrique de 250 kW. Les unités sont installées dans une usine allemande du groupe Michelin et dans des hôpitaux en Allemagne (voir figure 1.5).



Figure 1.5 : MCFC installé dans une usine Michelin en Allemagne

1.2.4 Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)

Les PAFC ont été développées plus lentement que les autres types de pile à combustible car l'acide phosphorique est un mauvais conducteur ionique. En 1961, G.V. Elmore et H.A. Tanner ouvrent de nouvelles perspectives pour les piles PAFC avec l'article "Pile à combustible à moyenne température"[5]. Ils décrivent leurs expériences en utilisant un électrolyte composé à 35 % d'acide phosphorique et à 65% de poudre de silice déposée sur une garniture en téflon. Leur PAFC fonctionne avec de l'air pendant six mois sans détérioration apparente, en produisant une densité de courant de 90 mA/cm² pour 0,25 V par cellule.

Au milieu des années 1960, l'armée des Etats-Unis s'intéresse aux PAFC car elles fonctionnent avec les combustibles généralement disponibles chez les militaires (après reformage). Pour ces essais, une cellule produite par Allis-Chalmers, est alimentée par un vaporeformeur conçu par Engelhard Industries.

En 1979, une centrale de 40 kW a été développée par TARGET - Team to Advance Research for Gas Energy Transformation et United Technologies Corporation et un rendement de cogénération d'environ 80 % a été obtenu (voir figure 1.6). Commandité principalement par Pratt et Whitney et l'Association Américaine du Gaz, la recherche de TARGET sur les piles PAFC se traduit par une augmentation de la puissance électrique des piles produites (de 15 kW en 1969 à presque 5 MW en 1983) [5].

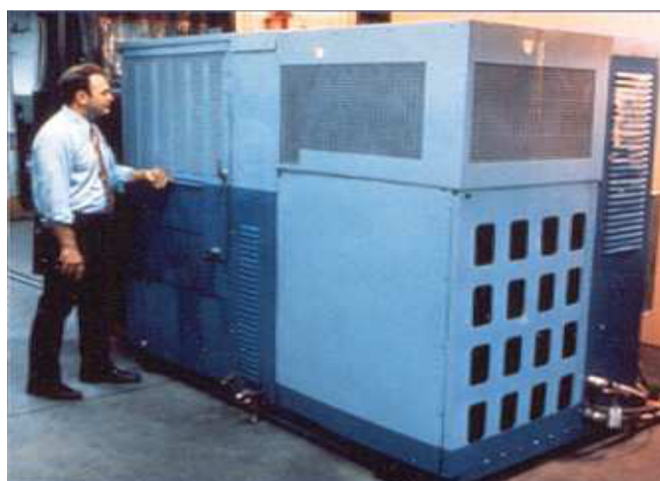


Figure 1.6 : Centrale électrique de démonstration utilisant une pile PAFC de 40 kW à

En 2000, Gaz de France et Electricité de France mettent en service à Chelles (Seine et Marne) la première installation de cogénération française utilisant une pile à acide phosphorique d'une puissance électrique de 200 kW et qui peut alimenter 200 foyers en électricité

1.2.5 Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Le scientifique suisse E. Baur et son collègue H. Preis débutent leurs expériences sur les piles SOFC vers la fin des années 1930 en fabriquant des matériaux à base de zirconium, d'yttrium, de cérium, de lanthane et de tungstène. Leurs matériaux n'ont pas la conductivité électrique espérée et ils observent des réactions chimiques non désirées entre les électrolytes et les divers gaz, y compris le monoxyde de carbone.

Dans les années 1940, le russe O.K. Davtayan ajoute du sable de monazite à un mélange de carbonate de sodium, de trioxyde de tungstène et de verre de soude afin d'augmenter la conductivité et la résistance mécanique. Ces matériaux sont les objets de réactions chimiques non désirées et les piles ont des durées de vie trop courtes.

A la fin des années 1950, les recherches sur les piles SOFC n'existent que dans quelques villes comme la Hague au Pays Bas et New York aux Etats Unis. En 1959, il est établi que les difficultés les plus importantes avec les électrolytes solides sont:

- la résistance électrique interne trop élevée,
- la dégradation des matériaux,
- les courts-circuits internes dus à la semi-conductivité,

il semble que beaucoup de chercheurs commencent à croire que les piles MCFC présentent de meilleures perspectives pour l'avenir.

L'éventualité d'une pile haute température tolérante au monoxyde de carbone et qui emploie un électrolyte solide stable commence cependant à attirer l'attention. En 1962, les chercheurs de Westinghouse (Etats Unis) testent une SOFC à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de calcium. Plus récemment, les augmentations du prix de l'énergie et les progrès en sciences des matériaux ont relancé les travaux sur les SOFC. Un rapport récent recense environ 40 entreprises travaillant sur ce type de pile [6].

En 1999, Siemens – Westinghouse teste pendant 17 000 heures un prototype utilisant une SOFC atmosphérique d'une puissance électrique de 100 kW. En 2001, une installation de Siemens - Westinghouse utilisant une pile SOFC à haute pression (3 bar) composée de 1152 cellules tubulaires produit une puissance électrique de 200 kW. Cette installation, présentée par la figure (1.7), est la première au monde qui fonctionne à haute pression. Les gaz d'échappement chauds et pressurisés sont envoyés vers une micro turbine qui produit 20 kW électriques supplémentaires à pleine charge [7]



Figure 1.7 : Installation Siemens Westinghouse utilisant une SOFC atmosphérique de 220 kW

1.2.6 Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

La technologie des PEMFC est inventée par General Electric (GE). Au début des années 1960, grâce au travail de Thomas Grubb et Leonard Niedrach. La pile est alimentée en hydrogène produit par un mélange d'hydrure de lithium et d'eau. Elle est compacte et portable, mais ses catalyseurs en platine sont onéreux.

La technologie des piles PEMFC est utilisée pour les modules du programme Gemini de la NASA. L'objectif est de tester l'équipement et les procédures pour les missions Apollo qui peuvent durer jusqu'à 14 jours. Les piles PEMFC de GE sont choisies par la NASA, mais elles souffrent de problèmes techniques tels que :

- contamination des électrodes par du CO,
- fuites d'oxygène à travers la membrane,

pour ces raisons, un des quatre vols de Gemini utilisera des batteries à la place de la pile.

En 1963, du gazole est combiné directement avec de l'air dans la nouvelle pile PEMFC de General Electric (GE) pour produire de l'électricité et actionner directement le moteur d'un ventilateur (figure 1.8). T.Grubb et L.Niedrach développent la première pile à combustible PEMFC qui peut fonctionner à température modérée et avec une large gamme de combustibles peu coûteux. Cette pile peut être alimentée avec des combustibles liquides mais aussi avec des carburants gazeux comme le propane et le gaz naturel.

GE améliore la pile PEMFC et le nouveau modèle P3 est utilisé pour les vols de Gemini 5 et 7. Malgré les défauts de fonctionnement et d'exécution, cette pile sert lors des derniers vols du programme Gemini. Le modèle P3 est constitué de trois modules de 32 cellules chacun pour une puissance électrique totale d'un kilowatt (figure 1.9).



Figure 1.8 : T.Grubb et L Niedrach actionnent un ventilateur avec une pile PEMFC

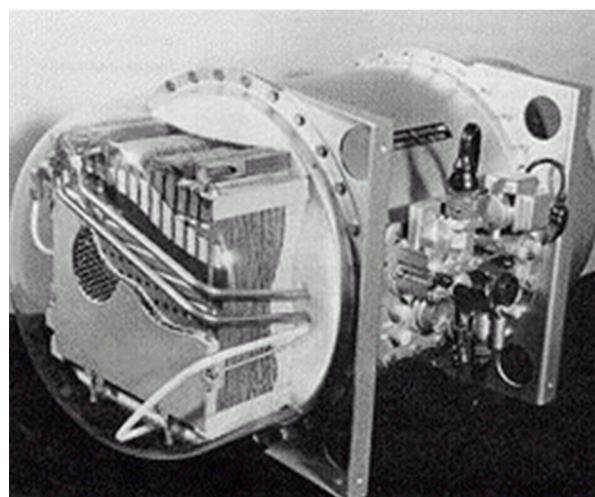


Figure 1.9 : Pile PEMFC du module Gemini

La NASA choisit finalement les piles alcalines de Pratt et Whitney pour l'alimentation des modules Apollo et une décennie plus tard pour les modules lunaires. Cependant, GE continue de travailler sur les piles PEMFC et au milieu des années 1970 développe des électrolyseurs à membrane pour l'alimentation en oxygène des équipages de sous-marins. La marine britannique adopte cette technologie dans le début des années 1980.

En 1970, Du Pont met au point la membrane Nafion, qui sert d'électrolyte à la plupart des piles de type PEMFC. Ces membranes connaissent un fort développement après 1987 avec la création de la firme canadienne Ballard. On assiste alors à d'intenses activités de recherche en Amérique du nord et au Japon, alors qu'en Europe (sauf en Allemagne), l'activité demeure peu développée jusqu'aux années 1990.

Actuellement, on trouve de nombreux prototypes utilisant des PEMFC dans le domaine des transports. Daimler-Chrysler en collaboration avec Ballard commencent à partir de 1994 à fabriquer des prototypes de véhicules à pile à combustible. Au jour d'aujourd'hui, Daimler – Chrysler a construit cinq versions de la NECAR (New Electric CAR).

Les prototypes 3 et 5, représentés sur la figure (1. 10), fonctionnent au méthanol reformé à bord et le prototype 2 utilise de l'hydrogène embarqué. En parallèle, un bus à pile à combustible (NEBUS) fonctionnant à l'hydrogène est lancé en 1997. D'autres producteurs de véhicules à pile à combustible se font remarquer : Renault présente le prototype FEVER en 1996 et PSA le modèle HydroGen en 2001. General Motors propose également en 2001, via Opel, un prototype HydroGen 3. Toyota lance en 2002 les modèles FCHV-3, 4 et 5 et Honda sort la FCX-V3. Ford et Balla construisent une Ford Focus à pile à combustible en 2000.

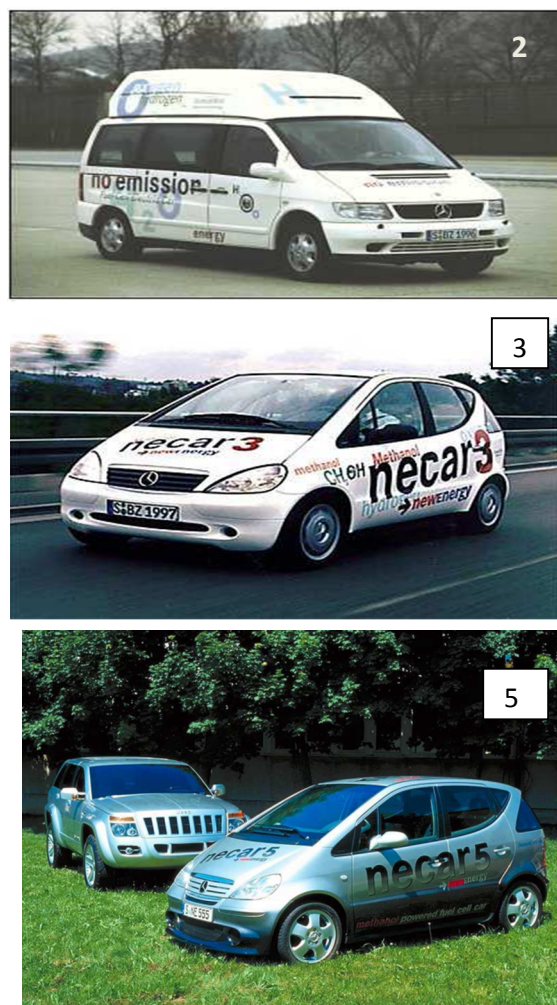


Figure 1.10 : Prototypes NECAR 2,3 et 5 de Daimler-Chrysler.

Pour les applications portables, Toshiba développe une première pile à méthanol pour alimenter un ordinateur portable avec une puissance électrique de 12 W assurant une autonomie de 5 h. Ballard et Coleman Powermate conçoivent également une pile à hydrogène (stocké dans un réservoir d'hydrure métallique) capable de fournir une énergie de 1 kWh pour alimenter un ordinateur portable pendant 20 h. Dans le domaine de la production d'électricité stationnaire, Plug Power fait de gros efforts et produit plus des 300 installations de cogénération d'une puissance électrique de 5 kW et d'une puissance thermique de 9 kW [8].

1.2.7 Classification des piles à combustibles

On se rend compte de l'importance des recherches dans le domaine des PAC grâce aux nombreux travaux effectués et qui sont en cours de développement. Ces PAC se différencient généralement par la nature de leur électrolyte et/ou de leur température de fonctionnement [9.11]. Le tableau (1.1) suivant présente l'état d'art des différents types de piles à combustibles [12].

Types	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Électrolyte	Solution de KOH	Membrane échangeuse de protons	Membrane échangeuse de protons	Acide phosphorique	Mélange Li_2CO_3 et KCO_3 fondu dans une matrice LiAlO_2	Oxyde de zircon stabilisé ZrO_2 et yttrium Y_2O_3
Type de charge	OH^-	H^+	H^+	H^+	C O_3^{2-}	O^{2-}
Température de fonctionnement (°C)	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	600-1 000
Combustible	H_2	H_2	Méthanol	H_2	H_2 produit à partir d'hydrocarbures	H_2 et CO produit à partir d'hydrocarbures
Oxydant	O_2	Air	Air	Air	Air	Air
Rendement électrique	25-50%	50-60%	20-30%	55%	60-65%	55-65%
Domaines d'applications	Portable, spatial	Automobile, portable Cogénération et maritime	portables	cogénération	Cogénération, Production centralisée d'énergie	Cogénération, Production centralisée d'énergie

Tableau 1.1 : Classification des piles à combustible

Les réactions anodiques et cathodiques correspondant aux différentes piles à combustible suscitées sont présentées dans le tableau (1.2) suivant :

Type	Réaction anodique	Réaction cathodique	Réaction globale
AFC	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
PEMC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
DMFC	$CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + CO_2 + 6e^-$	$3/2 O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$1/2 O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$1/2O_2 + H_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$

Tableau 1.2 : Réaction à l'anode et la cathode pour chaque PAC [12]

1.3 ...et La 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 portables comme le tableau (1.1) le montre [13]

1.3.1 Description :

Bien que le principe de fonctionnement des PEMFC soit relativement simple, les différents éléments utilisés pour former une cellule sont très spécifiques. Chaque élément a un rôle bien précis. Un assemblage typique d'une cellule élémentaire est donné sur la figure (1.11). Il est constitué principalement d'une membrane, deux électrodes (anode et cathode) et deux plaques bipolaires [14.]

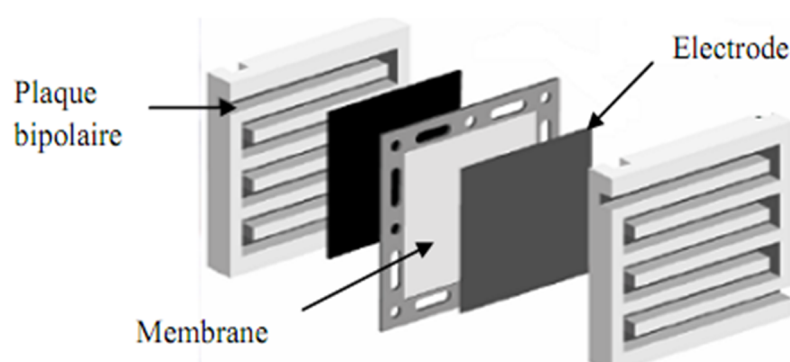


Figure 1.11 : Représentation schématique d'une cellule élémentaire de PEMFC [15].

1.3.1.1 Membrane

La membrane est un élément clé de la pile à combustible, car elle doit assurer plusieurs fonctions énumérées ci-dessous [16.18].

1. isoler électriquement les deux électrodes,
2. assurer la conductivité ionique et le transfert d'ions d'une électrode de l'anode vers la cathode,
3. séparer efficacement les gaz afin d'éviter le contact

1.3.1.2 Electrodes

Les électrodes, siège des réactions d'oxydoréduction, sont constituées d'un feutre ou papier de carbone dont la face en contact avec la membrane est enduite par une pâte contenant du carbone platiné et le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Ce dernier, ce n'est qu'un polymère assurant la conduction protonique. Le feutre ou le papier carbone constitue la première couche de l'électrode appelée généralement Gaz Diffusion Layer (GDL). La pâte, contenant le platine supporté sur carbone et le PTFE, forme la couche active de l'électrode nommée Gaz Diffusion Electrode (GDE). Les épaisseurs actuelles des électrodes sont de l'ordre de 400 μm , dont moins de 50 μm représentent la couche active. (Voir figure 1.12)

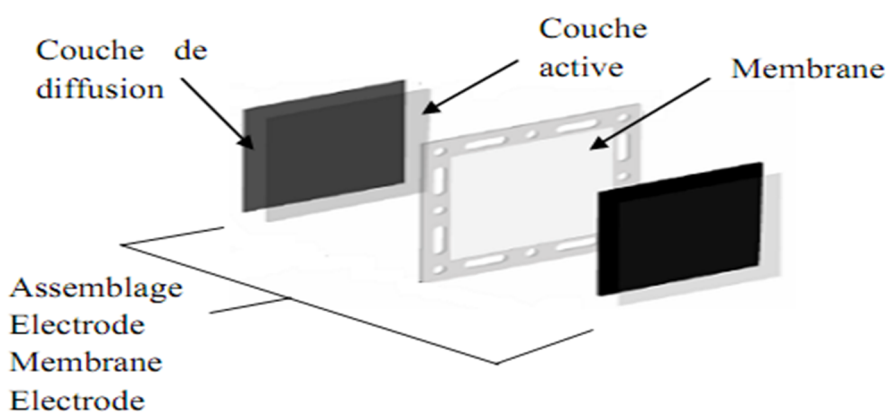


Figure 1.12: Assemblage Membrane Electrode (AME) [19]

1.3.1.3 Plaque bipolaire

La plaque bipolaire est la frontière entre deux cellules élémentaires de pile à combustible. Elle joue le rôle de conducteur électronique entre l'anode productrice d'électrons et la cathode consommatrice d'électrons de la cellule voisine. Elle supporte des canaux d'alimentation en gaz situés sur les deux côtés (figure 1.13). Une face sert à distribuer l'hydrogène vers l'anode d'une cellule et l'autre face répartit l'oxygène dans la cellule voisine. La distribution doit être la plus homogène possible. Les plaques bipolaires accolées aux électrodes, permettent la diffusion des gaz vers les électrodes, la collecte des électrons ainsi que la régulation des flux d'eau (évacuation et humidification de la membrane). En plus de leur propriété de conduction électrique, elles doivent être imperméables aux gaz et inertes chimiquement afin de résister à l'agressivité du milieu. Ces plaques sont le plus souvent en graphite [20.21]

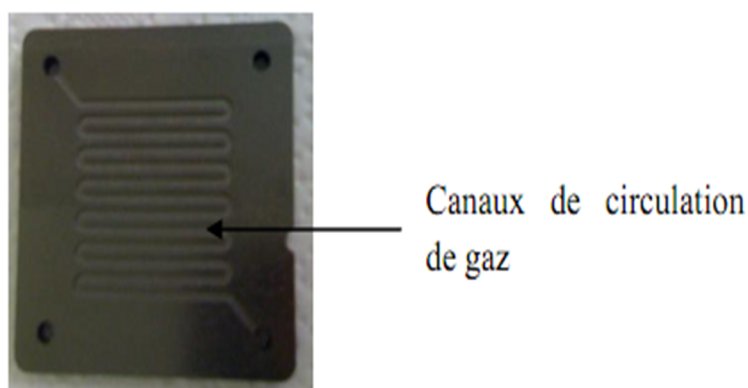


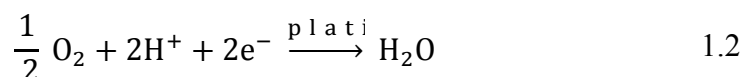
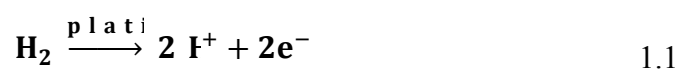
Figure 1.13 : Photo d'une plaque bipolaire

1.3.2 Principe de fonctionnement :

Le principe de base des piles à combustible consiste à transformer directement l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique et en chaleur. Les piles à hydrogène fonctionnent selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau.

Dans une pile à membrane échangeuse de protons, l'hydrogène pur, ou produit sur place par reformage à partir de gaz naturel, est utilisé comme combustible. L'oxygène pur ou contenu dans l'air est utilisé également comme comburant (voir figure 1.14).

L'hydrogène est introduit à l'anode où il est décomposé en électrons (e^-) et en protons (H^+) selon la réaction (1.1). L'oxygène, quant à lui, est introduit à la cathode où est réduit en eau conformément à la réaction (1.2). Pour améliorer la cinétique des réactions aux électrodes on utilise généralement du platine nanostructuré comme catalyseur.



La membrane polymère jouant le rôle d'électrolyte, les deux couches actives où est dispersé le catalyseur et les couches de diffusion de gaz forment ce qu'on appelle l'AME de la pile. Typiquement, ses composants sont fabriqués individuellement puis pressés ensemble à haute pression. C'est cet ensemble qui assure la réaction électrochimique tant par l'apport des réactifs que par l'évacuation de l'eau produite.

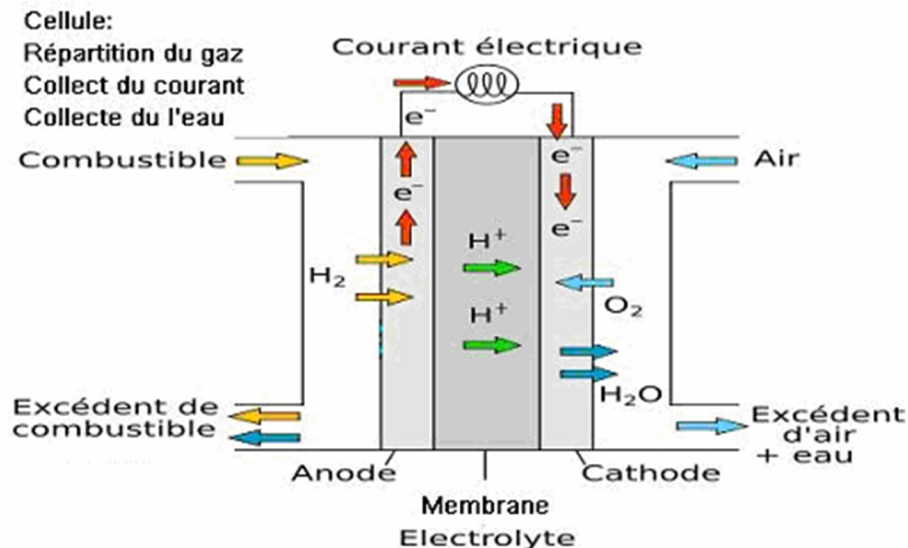


Figure 1.14 : Principe de fonctionnement d'une PEMFC

Comme pour toute réaction catalytique, les deux demi-réactions électrochimiques se déroulent à la surface des particules de catalyseur. Pour qu'une particule soit active (c'est-à-dire qu'elle soit le siège de réduction ou d'oxydation), il faut que le transport des produits et des réactifs, au sens large, soit possible :

- ✓ **Les protons**, échangés entre la particule de platine et la membrane électrolyte.
- ✓ **Les électrons**, qui circulent dans la couche active, la couche de diffusion de gaz, la plaque de distribution et le circuit électrique extérieur.

- ✓ **L'hydrogène et l'oxygène**, provenant du canal de distribution et diffusant dans la couche de diffusion de gaz jusqu'à la couche active. A noter également la présence d'eau, liquide ou vapeur, qui peut diffuser dans la membrane ou bien dans les couches active et de diffusion de gaz. On parle donc couramment de '*zone de triple contact*', illustrée sur la figure (1.15), puisque la particule de catalyseur met en contact trois types d'espèces : les ions (protons), les électrons et les gaz.

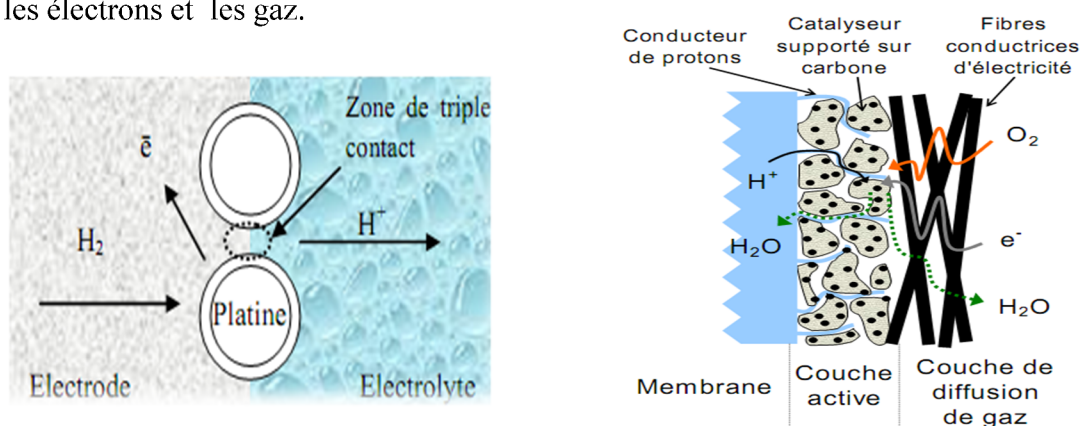


Figure 1.15 : Zone de triple contact [22.23]

Pour assurer leurs fonctions respectives, chacune des couches de l'assemblage membrane-électrodes est constituée de différents matériaux. Les matériaux utilisés varient selon les auteurs et, par conséquent, les performances obtenues avec un assemblage membrane-électrodes sont difficilement transposables à un autre.

1.3.2.1 Couche active

La couche active est en contact direct avec la membrane et la couche de diffusion des gaz. Siège des demi-réactions électrochimiques, elle est appliquée à la couche de diffusion. Les premières générations de pile à combustible de type PEM utilisaient du noir de platine lié au PTFE (acronyme de polytetrafluoroéthylène) et présentaient de très bonnes performances, mais à un coût prohibitif. Les charges de catalyseur étaient d'environ 4 mg.cm^{-2} . Depuis, de nouvelles méthodes de déposition permettent d'utiliser des charges au moins dix fois inférieures, à performances au minimum égales. En plus de la charge en platine, d'autres paramètres de la couche active doivent être optimisés : la diffusion des réactifs, les conductivités ionique et électrique et le niveau d'hydrophobicité. Le support du catalyseur le plus couramment utilisé est la poudre de carbone. Le rapport de la masse de platine sur carbone (Pt/C) est une caractéristique principale de la couche active [24.25].

1.3.2.2 Couche de diffusion de gaz :

Elle se constitue en général de papier ou de tissu de carbone. La couche de diffusion de gaz assure la diffusion des réactifs jusqu'à la couche active, le transport des électrons entre la couche active et la plaque de distribution et l'évacuation d'eau liquide formée.

Typiquement, le PTFE est dispersé dans la couche de diffusion pour permettre l'évacuation de l'eau. Ce traitement doit néanmoins être appliqué avec soin, car le PTFE n'est pas un conducteur électronique et il diminue la porosité de l'ensemble [24]. Par ailleurs, pour des problèmes de tenue mécanique, les épaisseurs des couches de diffusion admises sont en général de l'ordre de 100 à 300 μm .

1.3.2.3 Membrane

La membrane est une partie intégrante des assemblages de piles à combustibles. Elle assure, non seulement, le transport des protons mais aussi la séparation des gaz réactifs anodique et cathodique afin d'empêcher la combustion directe de l'hydrogène.

Dans le but d'assurer le meilleur contact possible entre les éléments, la membrane prise en sandwich entre les couches actives, les GDL et les plaques bipolaires, doit avoir une bonne tenue mécanique, une bonne stabilité chimique et une durée de vie la plus grande possible. La membrane la plus utilisée est la membrane *Nafion* (Du Pont) : il s'agit d'un polymère à matrice perfluorée sulfonique, qui présente des analogies avec le PTFE. Bien que

ses propriétés physico-chimiques soient satisfaisantes pour le fonctionnement en pile à combustible, son inconvénient majeur reste son prix. Les trois nuances utilisées sont le Nafion 112, 115 et 117 d'épaisseurs respectives à sec de 51, 127 et 183 μm . La structure du Nafion est schématisée sur la figure (1.16) [26].

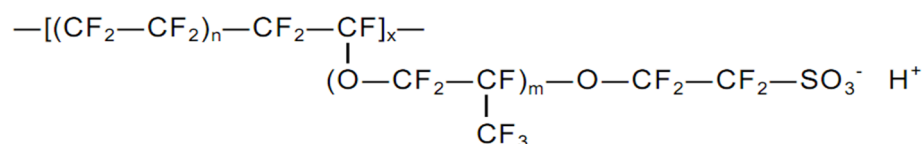


Figure 1.16 : Structure du Nafion : $m \leq 1$, $6 \leq n \leq 13$

La membrane Nafion, possède une conductivité ionique beaucoup plus élevée si son contenu en eau est important. Ainsi, plus la membrane est humidifiée, plus le transport des protons est facilité et par conséquent plus la résistance ohmique est faible.

Le transport des gaz est fortement gêné par la présence d'eau liquide dans les pores de la couche de diffusion de gaz et/ou la couche active. On parle de *noyade* de l'électrode et certains sites actifs ne sont plus accessibles aux réactifs gazeux.

1.4 Conclusion

Il en ressort clairement que la gestion des différents flux d'eau suivants

- Humidité des gaz d'alimentation, l'eau diffuse facilement à travers la membrane (d'autant plus que cette dernière est fine)
- Flux électro-osmotique entraînant les molécules d'eau de l'anode vers la cathode
- Flux produit par réaction électrochimique

est un facteur déterminant dans le fonctionnement des piles à combustible de type PEMFC. En effet, une bonne gestion de ces flux permet une bonne hydratation de la membrane tout en évitant le risque de noyade et son assèchement.

Notre travail, qui s'inscrit dans cette optique, vise à modéliser le transfert de matière dans les diffuseurs et le comportement de la membrane dans différents conditions. Le but final est une description de différents flux mis en jeu à travers un modèle monodimensionnel stationnaire.

Chapitre 02

2 Transfert de matière dans la membrane

2.1 Introduction

La membrane est un élément crucial pour le bon fonctionnement des piles à combustible. Une membrane dégradée ou inadaptée entraîne une baisse des performances de la pile, voir son arrêt complet. C'est pour ces raisons que nous nous sommes intéressés à la gestion de l'eau dans la membrane. Une gestion appropriée de l'eau est donc nécessaire afin d'assurer une hydratation correcte de la membrane et d'améliorer sa conductivité ionique, tout en évitant de noyer les électrodes. La caractérisation des phénomènes diffusifs et électro-osmotiques représentent un enjeu essentiel pour la compréhension du fonctionnement des PEMFC.

2.2 Caractérisations de la membrane :

2.2.1 Teneur en eau :

La variable d'état dans la membrane est sa teneur en eau λ , c'est le rapport entre le nombre de molécules d'eau (H_2O) et le nombre de groupements sulfonates (SO_3^-), appelés sites actifs.

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}}; \quad 2 \leq \lambda \leq 22 \quad 2.1$$

2.2.2 Coefficient électro-osmotique :

Dans la membrane, les protons migrent par convection (flux électro-osmotique) et par diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration (type Fick). On introduit généralement, un coefficient électro-osmotique qui rend compte des nombres d'eau de solvation des protons. En d'autres termes, c'est la mesure de 2.5 molécules d'eau de solvation des protons pour une membrane parfaitement hydratée ($\lambda = 22$), soit :

$$\xi = \frac{2.5}{22} \lambda \quad 2.2$$

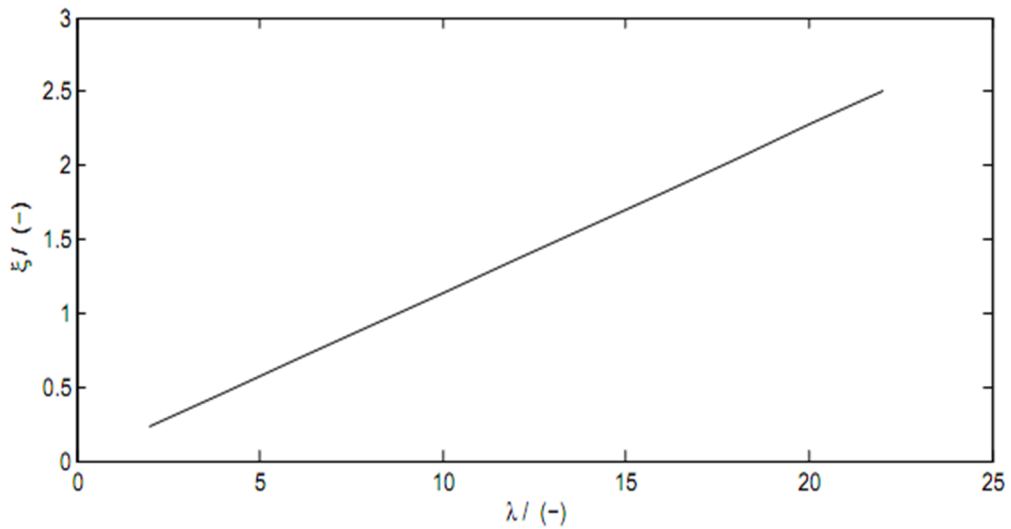


Figure 2.1: $\xi = f(\lambda)$

2.2.3 La charge massique :

La charge massique f^m est le rapport de la masse d'eau contenue dans la membrane à son poids sec, soit :

$$f^m = \frac{m_{H_2O}}{m^{s e c}} = \frac{n_{H_2O}}{n_S \bar{G}_3} \cdot M_{H_2O} = \lambda \cdot M_{H_2O} \cdot X^{s e} \tag{2.3}$$

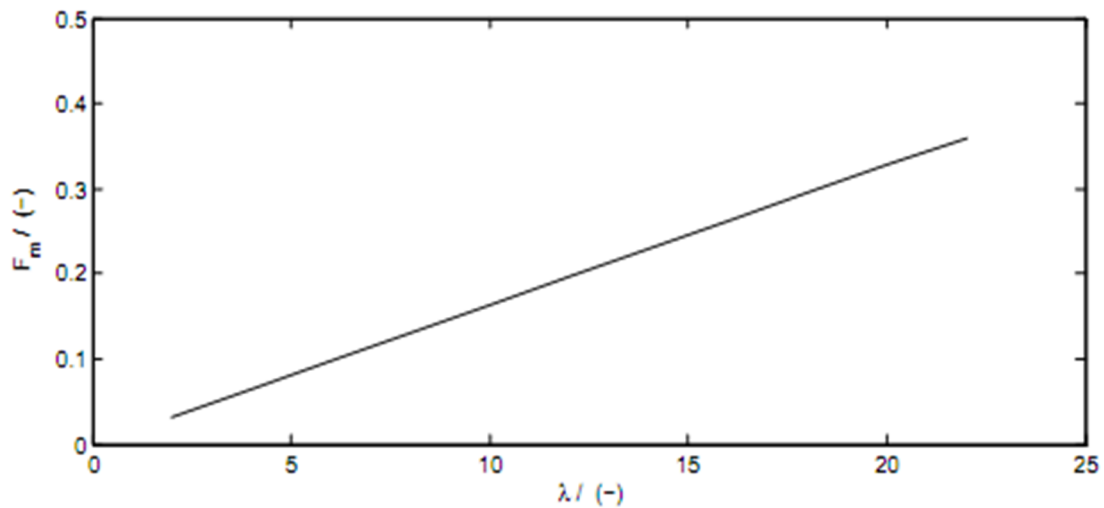


Figure 2.2 : $f^m = f(\lambda)$

2.2.4 La capacité d'échange d'ions

La capacité d'échange d'ions traduit le nombre de site actifs rapportée à la masse de la membrane humide:

$$X = \frac{n_S \bar{G}_3}{m^{H u i}} = \frac{n_S \bar{G}_3}{m^{s e} + n_{H_2O} M_{H_2O}} = \frac{X^{s e}}{1 + f^m} \tag{2.4}$$

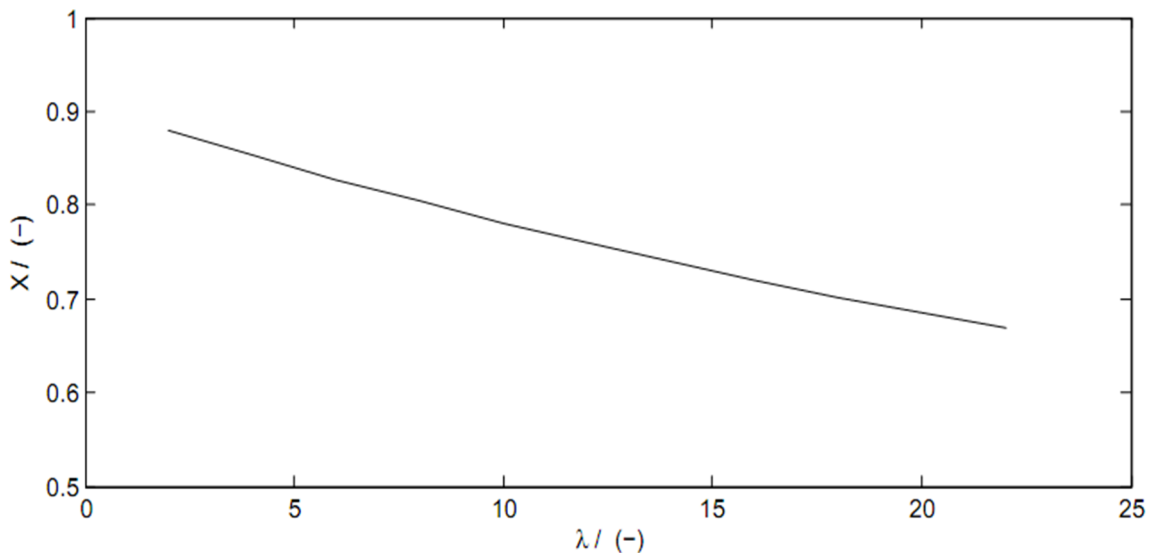


Figure 2.3 : $X = f(\lambda)$

2.2.5 Masse volumique de la membrane humide :

La masse volumique de la membrane humide $\rho_{m e m b}$ est le rapport de sa masse humide à son volume. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\rho_{m e m b} = \frac{m^{H u m}}{V^{H u m}} = \frac{m^{s e c} + m_{H_2O}}{\frac{m^{s e c}}{\rho_{d r y}} + \frac{m_{H_2O}}{\rho^{H_2O}}} = \rho^{H_2O} \rho_{d r y} \frac{1 + f^m}{\rho^{H_2O} + \rho_{d r y} f^m} \tag{2.5}$$

ici $\rho_{d r y}$ représente la masse volumique de la membrane sèche.

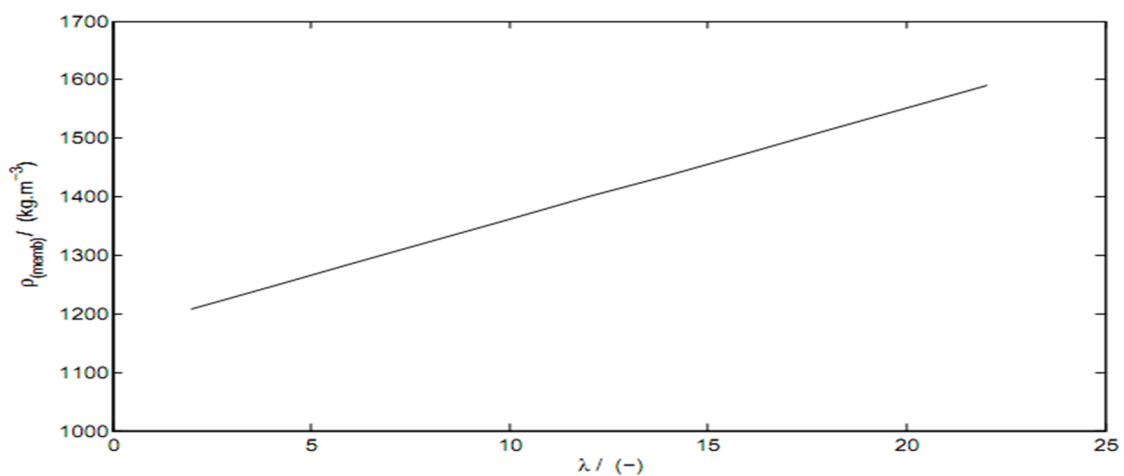


Figure 2.4 : $\rho_{m e m} = f(\lambda)$

2.2.6 Concentration d'eau dans la membrane :

La concentration d'eau dans la membrane est donnée par la relation suivante :

$$C_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{V_{mem}^{se}} = \frac{n_{H_2O}}{m_{se}} \cdot \rho_{dr} = \lambda \cdot X_{se} \cdot \rho_{dr} = \lambda \cdot \frac{1}{EW} \cdot \rho_{dr} \quad 2.6$$

où EW représente le poids équivalent EW en g/mole. Il compare le poids de la membrane au nombre de moles de sites actifs

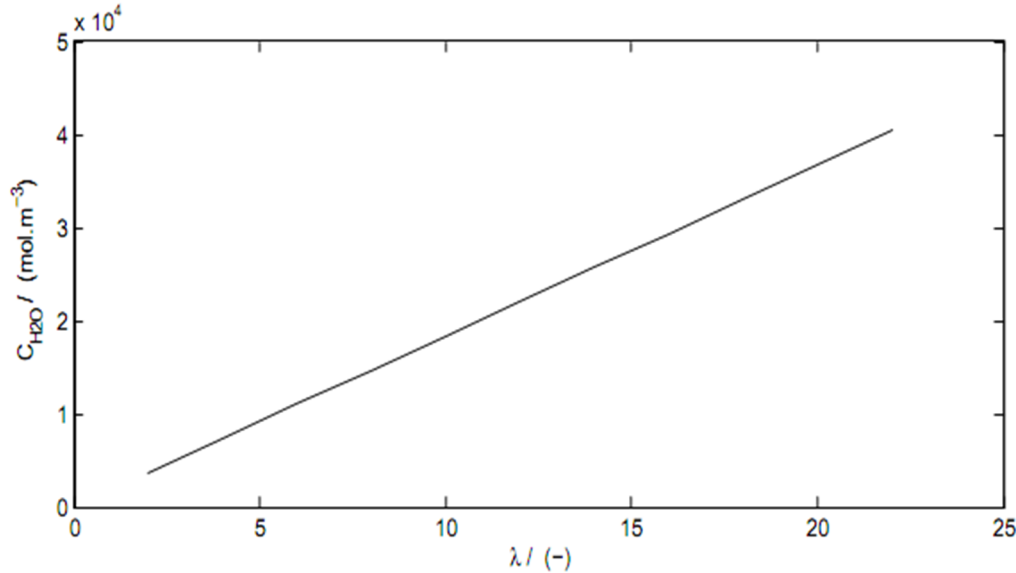


Figure 2.5 : $C_{H_2O} = f(\lambda)$

2.2.7 Fraction molaire des protons et d'eau dans la membrane:

Par définition la somme des fractions est égale à 1 selon l'équation suivante :

$$x_{H^+} + x_{H_2O} + x_{S^-} = 1 \quad 2.7$$

Par ailleurs, l'électro neutralité du milieu (principe qui impose la présence, autour de la particule, d'une couche d'ions de signe opposé dont la charge électrique compense exactement celle de la particule) nous donne :

$$x_{H^+} = x_{S^-} \quad 2.8$$

$$x_{H^+} = \frac{n_{H^+}}{n_{H^+} + n_{H_2O} + n_{S^-}} = \frac{n_{S^-}}{n_{H_2O} + 2} = \frac{1}{\lambda + 2} \quad 2.9$$

$$x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H^+} + n_{H_2O} + n_{S^-}} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + 2 \cdot n_{S^-}} = \frac{\lambda}{2 + \lambda} \quad 2.10$$

Les variations obtenues pour les fractions molaires de H^+ et de H_2O sont représentées sur les figures (2.6) et (2.7) respectivement :

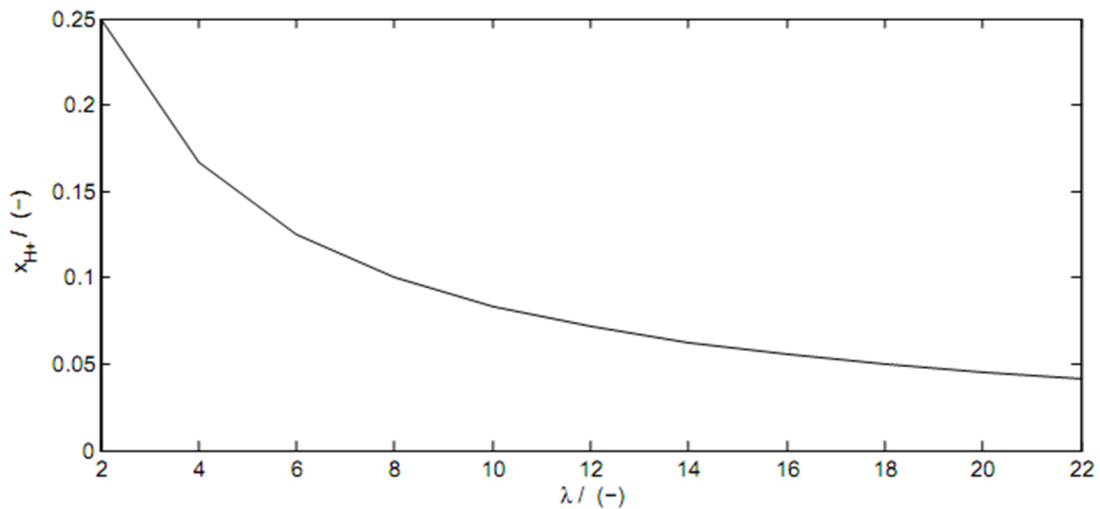


Figure 2.6 : $x_{H^+} = f(\lambda)$

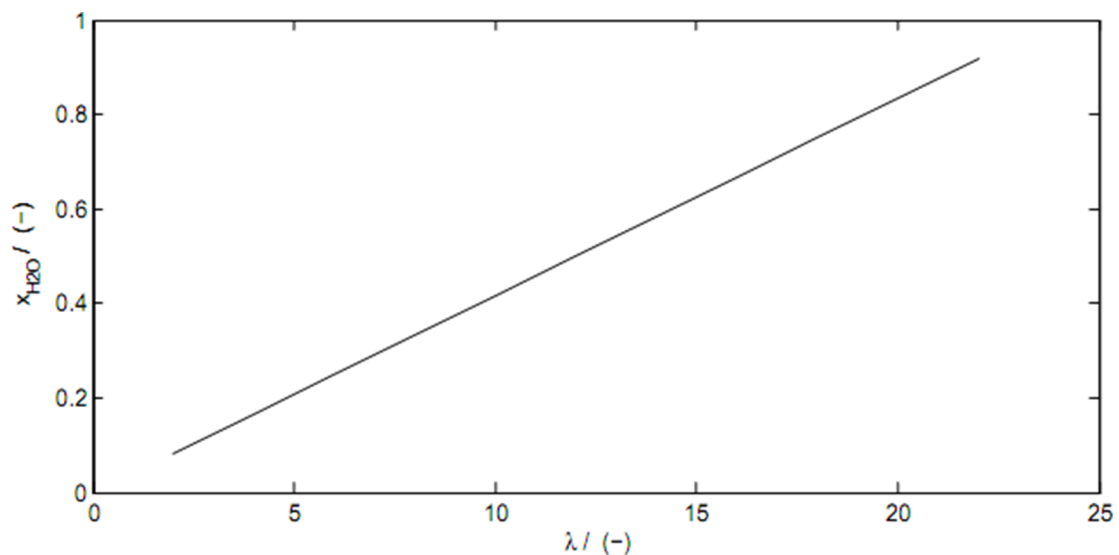


Figure 2.7 : $x_{H_2O} = f(\lambda)$

2.2.8 Coefficient de diffusion

De même que le coefficient électro-osmotique, les valeurs du coefficient de diffusion effectif de l'eau dans la membrane sont variées. On a pu relever que ce coefficient dépend fortement de la teneur en eau de la membrane et de sa température de fonctionnement.[14]. La relation proposée à ce sujet est donnée ci-dessous :

$$D_{H_2O}^m(\lambda, T^{ref}) = 10^{(-10.775 + 0.3436\lambda - 0.0189\lambda^2 + 0.0004\lambda^3)} \quad 2.11$$

$$D_{H_2O}^m(\lambda, T) = D_{H_2O}^m(\lambda, T^{ref}) \cdot \exp\left(-E_{A, D_{H_2O}^m} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{ref}}\right)\right) \quad 2.12$$

avec : $E_{A, D_{H_2O}^m} = 2640 \cdot \exp(-0.6 \lambda) + 1517 \quad 2.13$

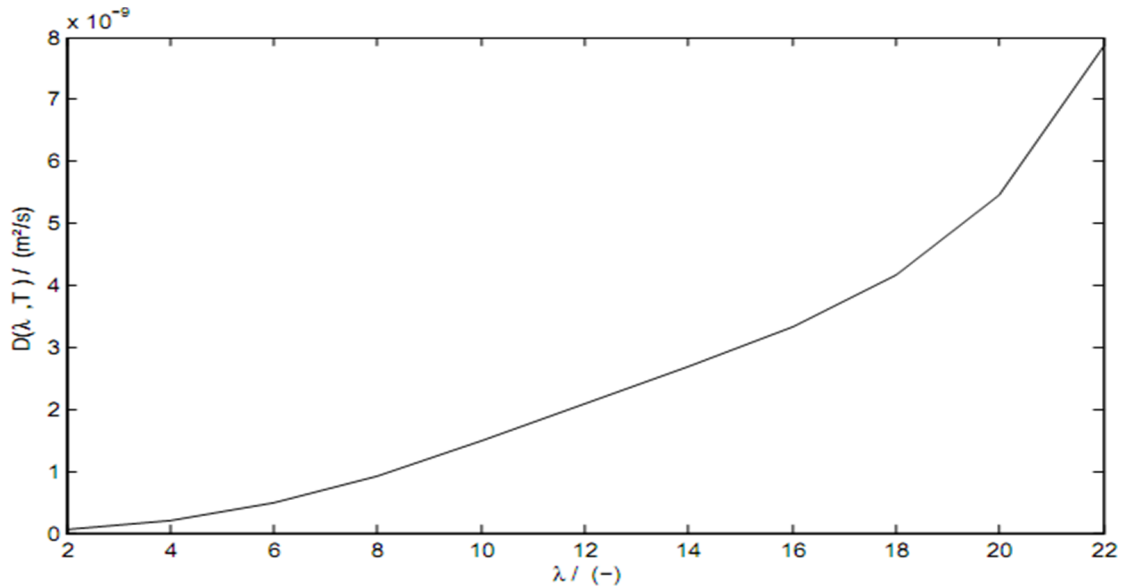


Figure 2.8 : $D_{H_2O}^m(\lambda, T) = f(\lambda)$

2.2.9 Conductivité protonique :

La conductivité protonique permet de déterminer les propriétés conductrices d'une solution ionique (électrolyte) Elle dépend de la nature de la solution, de la géométrie de la membrane et du type d'ions contenus dans la solution. Elle est donnée par la relation suivante :

$$k(\lambda, T^{ref}) = 0.0013\lambda^3 + 0.0298\lambda^2 + 0.2658 \quad 2.14$$

$$k(\lambda, T) = k(\lambda, T^{ref}) \cdot \exp\left(-E_{A, K} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{ref}}\right)\right) \quad 2.15$$

avec : $E_{A, K} = 2640 \cdot \exp(-0.6 \lambda) + 1183 \quad 2.16$

2.2.10 Isotherme de sorption :

Ces courbes traduisent l'équilibre entre l'eau vapeur qui hydrate la membrane et l'eau liquide qu'elle contient. Le point $a = 1$, (contact membrane/liquide à l'interface) correspondant à la teneur en eau d'une membrane baignée dans de l'eau liquide mesuré par Hinatsu et col. [27]

L'eau est à l'état liquide dans la membrane et à l'état vapeur dans les diffuseurs. Généralement, cette eau subit un changement de phase aux interfaces membrane/diffuseurs, c'est-à-dire les molécules d'eau vapeur se lient à la structure de la membrane par condensation. Ce phénomène est appelé *adsorption* ou simplement *sorption*. L'équilibre entre l'eau vapeur qui hydrate la membrane et l'eau liquide qu'elle contient est appelé isotherme de sorption

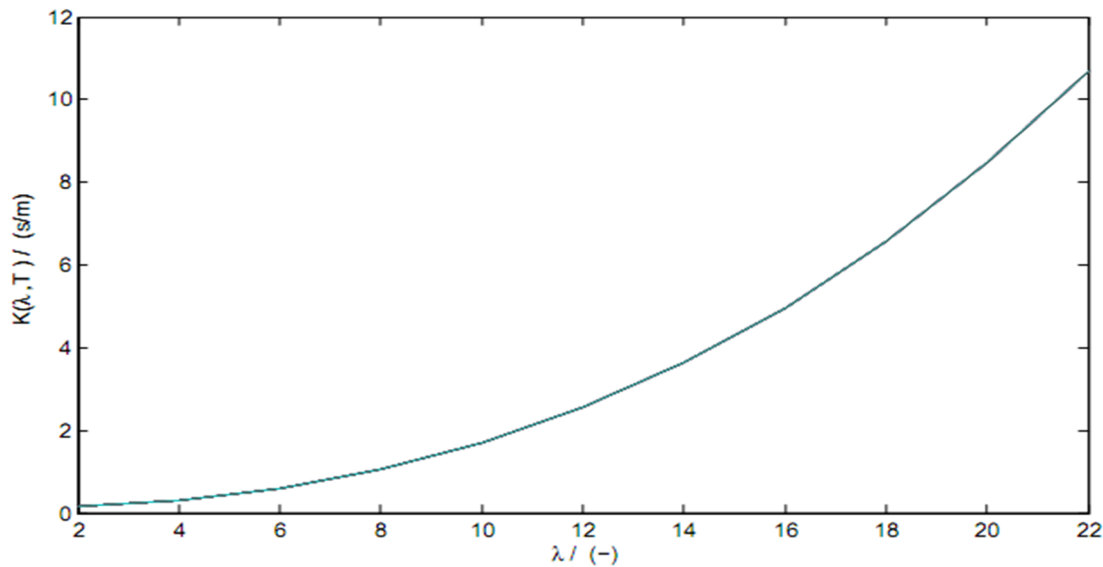


Figure 2.9 : $k(\lambda, T) = f(\lambda)$

La teneur en eau dans la membrane est fonction de l'humidité du gaz voisin quand l'apparition d'eau liquide est évitée. Alors l'équation reliant la teneur en eau de la membrane à l'humidité des gaz est isotherme de sorption est appelé isotherme de sorption. Les équations régissant ces isothermes sont [28.29] :

$$\lambda_3 \dot{c}_c = 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36.0a^3 \quad 2.17$$

$$\lambda_8 \dot{c}_c = 0.3 + 10.8a - 16a^2 + 14.1a^3 \quad 2.18$$

où les activités a sont calculées à partir du titre molaire en eau et de la pression de saturation, comme suit :

$$a = y_{H_2O}^{a,c} \frac{P}{P_{s,a}(T)} \quad 2.19$$

et la valeur de $P_{s,a}$ est fonction de la température selon la corrélation suivante :

$$\frac{P_{s,a}}{P} = \exp\left(13.669 - \frac{5096.23}{T_{m,o}}\right) \quad 2.20$$

Les équations (2.19) et (2.20) sont représentées graphiquement (voir figure 2.10). Nous tenons à souligner que la courbe correspondant à 50°C est obtenue par interpolation.

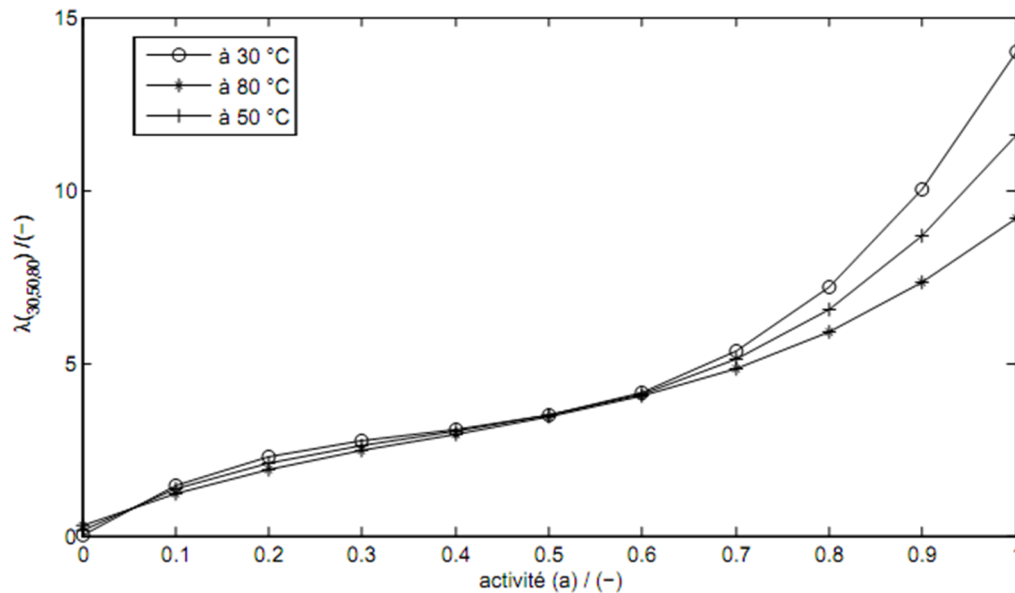


Figure 2.10 : Isothermes de sorption de la membrane Nafion à 30,50 et à 80° C [28.29]

2.3 Le modèle phénoménologique :

La description développée par Springer et col. [28] et Okada [29] repose sur une vision homogène de la membrane. Elle est ainsi assimilée à une solution électrolytique où le transport de l'eau est gouverné par deux contributions :

- ✓ Un flux diffusif de type Fick, engendré par les gradients de concentration en eau dans la membrane. Ce flux peut être indifféremment dirigé de l'anode vers la cathode ou inversement selon les conditions d'humidification de la membrane.

- ✓ Un flux électro-osmotique traduisant le cortège de molécules d'eau emporté par chaque proton lors de sa traversée de la membrane. Ce flux, proportionnel au flux de protons (i/F), est donc toujours dirigé de l'anode vers la cathode.

Selon Okada et col. [29], le transport par électro-osmose est le résultat de deux effets simultanés :

- ✓ Un effet électrostatique assurant la solvatation des protons en hydronium (H_3O^+) voir $(H_2O)_nH^+$,

- ✓ et un effet volumique dû à la taille des molécules solvatées qui vont pousser les molécules d'eau dans leur mouvement. Le flux d'eau s'écrit alors :

$$N_{H_2O} = \xi \frac{i}{F} - D_{H_2O}^m \frac{dc_{H_2O}}{dz} \quad 2.21$$

où ξ est le coefficient de transport de l'eau par électro-osmose, correspondant au nombre de molécules d'eau accompagnant chaque proton et $D_{H_2O}^m$ est le coefficient de diffusion effectif de l'eau dans la membrane.

L'objectif de ce chapitre est de mettre en place une description du transport de matière dans l'épaisseur de l'AME. Dans ce modèle, la diffusion des gaz dans les diffuseurs est représentée par les équations de Stefan-Maxwell. La résolution analytique de ces équations suppose un transfert unidirectionnel stationnaire, qui permet de calculer les variations de concentration en gaz dans les diffuseurs et en eau dans la membrane.

Le schéma de la figure (2.11) ci-dessous représente l'AME étudié dans ce chapitre.

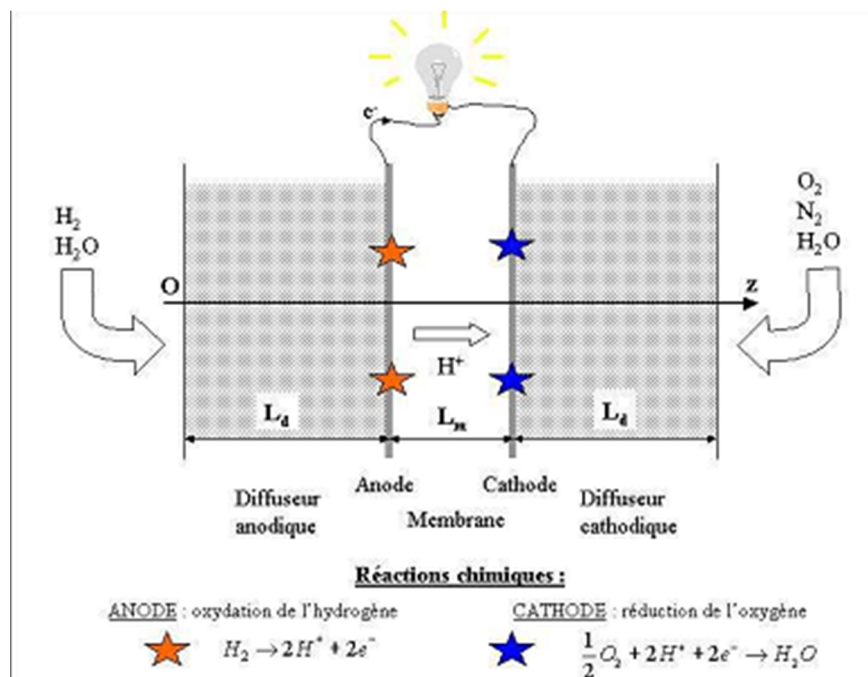


Figure 2.11 : Schéma représentatif de l'AME

2.4 Flux de matière :

Nous considérons une pile alimentée en hydrogène cote anodique et en air cote cathodique, des deux cotés les gaz sont humidifiés avant leur entrée en pile. Il s'agit de diffusion multi-constituants (binaire à l'anode : H_2 et H_2O_{vap} ; et ternaire à la cathode : O_2 , N_2 et H_2O_{vap}). [14]

Pour notre modèle, on supposera qu'il n'y a pas d'eau liquide dans les diffuseurs. De cette manière, il ne reste qu'une phase gazeuse à considérer pour la diffusion. En régime permanent, les densités de flux de matière sont directement liées à la densité de courant

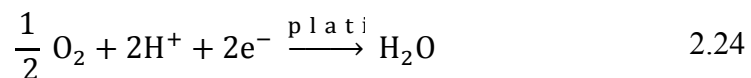
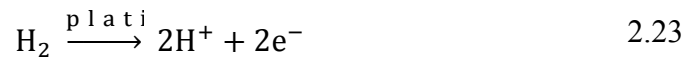
débitée par la pile. En effet, la consommation des réactifs et la production d'eau est fonction du flux d'électrons traversant le circuit externe, donc de l'intensité de courant et ce, par le biais des réactions électrochimiques.

Soit 'i' la densité de courant. Elle est liée à la densité de flux molaire d'électrons par la relation :

$$N_{e^-} = \frac{i}{F} \quad 2.22$$

où la constante de Faraday $F = 96485 \text{ C}$, est la charge d'une mole d'électrons.

Rappelons les équations de réactions :



En respectant les coefficients stœchiométriques, les quantités de matière produites et consommées aux électrodes par unité de surface et de temps, les flux d'eau et des gaz s'écrivent comme suit, en fonction de la densité de courant :

Consommation :

$$N_{\text{H}_2} = \frac{i}{2F} \quad \text{en } z = L_d \quad 2.25$$

$$N_{\text{O}_2} = \frac{i}{4F} \quad \text{en } z = L_d + L_m \quad 2.26$$

Production:

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{P r o}} = \frac{i}{2F} \quad \text{e n } z = L_d + L_m \quad 2.27$$

où L_d e t L_m et correspondent aux épaisseurs respectives des diffuseurs et de la membrane, données dans le tableau (2.3) ci-dessus :

Paramètres	Membrane	Diffuseurs	Plaque bipolaire	Canaux d'alimentation et de refroidissement
L (m)	$175 \cdot 10^{-6}$	$230 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}

Tableau 2.3 : Epaisseurs des milieux considérés [14]

L'hypothèse du régime permanent suppose l'absence d'accumulation d'espèces :

$$\forall j, \forall z \quad \frac{dN_j}{dz} = 0 \quad 2.28$$

Il est à préciser que, les flux sont comptés positivement quand ils sont dirigés de l'anode vers la cathode. Ainsi, la localisation des puits (et sources) de matière impose les densités de flux de matière suivantes :

Côté anodique :

$$N_{H_2} = \frac{i}{2F} \quad 2.29$$

Dans la membrane :

$$N_{H^+} = \frac{i}{F} \quad 2.30$$

Côté cathodique :

$$N_{O_2} = \frac{-i}{4F}, \quad N_{N_2} = 0 \quad 2.31$$

Le flux d'azote est nul parce qu'il n'intervient pas dans les réactions et car on suppose que la membrane est imperméable à ce gaz.

Aux interfaces membrane/diffuseur, on doit écrire qu'il y a continuité du flux d'eau.

$$\text{en } z = L_d \quad N_{H_2O}^m = N_{H_2O}^a \quad 2.32$$

$$z = L_d + L_m \quad N_{H_2O}^c = N_{H_2O}^a + N_{H_2O}^{P r o} \quad 2.33$$

à l'anode et à la cathode respectivement.

Ainsi, toutes les densités de flux de matière sont connues en fonction de la densité de courant, sauf le flux d'eau $N_{H_2O}^m$. Ce flux d'eau est principalement imposé par les mécanismes

de transfert dans la membrane décrits dans ce qui suit mais également des humidités relatives des gaz en entrée de pile.

2.5 Diffusion des espèces :

Pour la majorité des auteurs [28.30.31.32.33.34] la description de la diffusion des gaz dans les diffuseurs poreux, repose sur les équations de Stefan-Maxwell, qui est une généralisation de la loi de diffusion de Fick pour deux constituants ou plus [35]. Il permet d'exprimer les variations de concentrations molaires des constituants du mélange gazeux en fonction de leurs densités de flux molaires N_i ($i = 1 \dots n$) et les fractions molaires des composés dans ce mélange y_i ($y_i = c_i/c$).

Pour un transfert monodimensionnel suivant 'z' en régime permanent l'équation de Stefan-Maxwell s'écrit :

$$\frac{dy_i}{dz} = \sum_{i,j \neq 1} \frac{1}{c D_{i,j}^{e,f}} (y_i N_j - y_j N_i) \quad 2.34$$

Où :

c : est la concentration molaire totale du mélange ($c = \sum_{i=1}^n c_i$),

et $D_{i,j}^{e,f}$ est le coefficient de diffusion effectif en milieu poreux de l'espèce 'i' dans l'espèce 'j'.

La description d'un mélange binaire à l'anode et ternaire à la cathode demande la résolution d'un système de deux (à l'anode) et trois (à la cathode) équations différentielles couplées. Dans les deux cas, ce système se simplifie si on le suppose isobare.

Djilali et Lu [34] corrigent les équations de Stefan-Maxwell par un terme de diffusion supplémentaire dit de Knudsen, traduisant une diffusion dans un espace confiné pour décrire le transport de matière dans les couches actives, présentant des tailles de pores significativement plus faibles comparées à la taille des pores dans les diffuseurs.

Les fractions molaires des constituants vérifient en tout point z :

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad 2.35$$

2.5.1 A l'anode :

Dans le diffuseur anodique, le mélange gazeux est binaire : les espèces mis en jeu sont l'hydrogène et la vapeur d'eau. Le système d'équations à résoudre est le suivant :

$$y_{H_2} + y_{H_2O}^a = 1$$

$$\frac{dy_{H_2}}{dz} = \frac{1}{cD_{H_2,H_2O}^e [y_{H_2}(N_{H_2O}^a + N_{H_2}) - N_{H_2}]} \quad 2.36$$

Les conditions aux limites en entrée des diffuseurs se déduisent de l'humidité relative HR du mélange gazeux apporté dans les canaux des plaques bipolaires :

$$y_{H_2O}^a = HR_a \frac{P_{s,a}}{P}$$

$$y_{H_2}^e = 1 - HR_a \frac{P_{s,a}}{P} \quad 2.37$$

Où l'indice 'e' se rapporte aux conditions d'alimentation en entrée de pile.

2.5.2 A la cathode :

A la cathode, le mélange oxygène, azote et vapeur d'eau mène au système d'équations suivant :

$$y_{O_2} + y_{N_2} + y_{H_2O}^c = 1$$

$$\frac{dy_{N_2}}{dz} = \frac{1}{c} \left(\frac{N_{O_2}}{D_{O_2,N_2}^e} + \frac{N_{H_2O}^c}{D_{H_2O,N_2}^e} \right) y_{N_2}$$

$$\frac{dy_{O_2}}{dz} = \frac{1}{c} \left[\frac{N_{O_2} + N_{H_2O}^c}{D_{O_2,H_2}^e} y_{O_2} + \left(\frac{1}{D_{O_2,H_2}^e} - \frac{1}{D_{O_2,N_2}^e} \right) N_{O_2} y_{N_2} - \frac{N_{O_2}}{D_{O_2,H_2}^e} \right] \quad 2.38$$

Avec pour conditions aux limites en entrée du diffuseur cathodique :

$$y_{H_2O}^c = HR_c \frac{P_{s,a}}{P}$$

$$y_{O_2}^e = 0.21 \left(1 - HR_c \frac{P_{s,a}}{P} \right)$$

$$y_{N_2}^e = 0.79 \left(1 - HR_c \frac{P_{s,a}}{P} \right) \quad 2.39$$

2.6 Modèle sélectionné et solution analytique :

L'ensemble des données utilisées pour notre modélisation unidimensionnelle, isobare et isotherme (pression P et température T sont constantes), en régime permanent des transferts de masse dans l'AME est répertorié dans le tableau (2.4).

Paramètre	Indice	Unité	Valeur
Température	T	(K)	353
Pression	P	(Pa)	$1.013 \cdot 10^{-5}$
Porosité des diffuseurs	ε	(-)	0.8
Coefficient de diffusion binaire effectif de H ₂ dans H ₂ O	$D_{H_2, H_2O}^{e f}$	(m ² / s)	$1.61 \cdot 10^{-4}$
Coefficient de diffusion binaire effectif d'O ₂ dans H ₂ O	$D_{O_2, H_2O}^{e f}$	(m ² / s)	$3.16 \cdot 10^{-5}$
Coefficient de diffusion binaire effectif de N ₂ dans H ₂ O	$D_{N_2, H_2O}^{e f}$	(m ² / s)	$3.31 \cdot 10^{-5}$
Coefficient de diffusion binaire effectif d'O ₂ dans N ₂	$D_{O_2, N_2}^{e f}$	(m ² / s)	$2.38 \cdot 10^{-5}$
Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane	$D_{H_2O}^m$	(m ² / s)	$3 \cdot 10^{-10}$
Poids équivalent	EW	(kg / mol)	1.1
Masse volumique de la membrane sèche	$\rho_{d r}$	(kg / m ³)	2020
Coefficient de transport électro-osmotique	ξ_0	(-)	2.5 / 22

Tableau 2. 4 : Valeurs des paramètres utilisés pour notre modèle [14]

2.6.1 Transport dans les diffuseurs

La diffusion des gaz dans les diffuseurs est représentée par les équations de Stefan-Maxwell.

A partir d'une valeur du flux d'eau dans la membrane $N_{H_2O}^m$, les équations de Stefan-Maxwell peuvent être résolues analytiquement en régime permanent :

➤ **A l'anode :** l'équation (2.36) admet pour solution :

✓ Si $N_{H_2} + N_{H_2O}^a \neq 0$:

$$y_{H_2}(z_a) = \frac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N_{H_2O}} + \left(y_{H_2}^e - \frac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N_{H_2O}} \right) \exp(k_a z_a) \quad 2.40$$

Avec $k_a = \frac{N_{H_2} + N_{H_2O}}{c D_{H_2, H_2O}^{e f}}$ et $c = \frac{P}{R T}$.

✓ Si (si $N_{H_2} + N_{H_2O}^a = 0$) :

$$y_{H_2}(z_a) = -\frac{N_{H_2}}{cD_{H_2,H_2O}^{eff}} z_a + y_{H_2O}^e \quad 2.41$$

$$y_{H_2O}^a(z_a) = 1 - y_{H_2}(z_a) \quad 2.42$$

➤ **A la cathode :** l'équation (2.38) admet pour solution :

$$y_{N_2}(z_c) = y_{N_2}^e \frac{\exp(k_n z_c)}{\exp(k_n L_c)} \quad 2.43$$

$$\text{Avec : } k_n = \frac{N_{H_2O} c}{cD_{N_2,H_2O}^{eff}} + \frac{N_{O_2}}{cD_{N_2,O_2}^{eff}}$$

✓ Si $k_n - k_c \neq 0$:

$$y_{O_2}(z_a) = \left[y_{O_2}^e - \frac{N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff} k_c} - y_{N_2}^e \left(\frac{1}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} - \frac{1}{cD_{O_2,N_2}^{eff}} \right) \right] \frac{\exp(k_c z_c)}{\exp(k_c L_c)} + y_{N_2}^e \left(\frac{1}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} - \frac{1}{cD_{O_2,N_2}^{eff}} \right) \frac{\exp(k_n z_c)}{\exp(k_n L_c)} + \frac{N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff} k_c} \quad 2.44$$

$$\text{Avec } k_c = \frac{N_{H_2O} + N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}}$$

✓ Si ; si $k_n - k_c = 0$:

$$y_{O_2}(z_c) = \left[y_{O_2}^e - \frac{N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff} k_c} \right] \frac{\exp(k_c z_c)}{\exp(k_c L_c)} + \frac{N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff} k_c} + y_{N_2}^e N_{O_2} \left(\frac{1}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} - \frac{1}{cD_{O_2,N_2}^{eff}} \right) \frac{(z_c - L_c) \exp(k_c z_c)}{\exp(k_n L_c)} \quad 2.45$$

On en déduit le titre molaire en vapeur d'eau :

$$y_{H_2O}^c(z_c) = 1 - y_{O_2}(z_c) - y_{N_2}(z_c) \quad 2.46$$

Les solutions analytiques des équations de Stefan-Maxwell dans le cas d'un mélange sont données en annexe.

2.6.2 Transport dans la membrane

Pour notre étude, les transferts de matière dans la membrane sont décrits par le modèle phénoménologique de Springer, qui prévoit une superposition de :

- une diffusion moléculaire caractérisée par un coefficient de diffusion supposé constant ($D_{H_2O}^m = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)
- une diffusion électro-osmotique qui varie linéairement avec la teneur en eau λ , selon l'équation suivante [28]:

$$\xi = \frac{2.5}{22} \lambda \quad 2.47$$

L'équation de transport (2.21) peut s'écrire en fonction de la teneur en eau comme suit :

$$N_{H_2O} = \frac{2.5}{22} \frac{i}{F} \lambda - D_{H_2O}^m \frac{\rho_{d r}}{EW} \frac{d \lambda}{dz} \quad 2.48$$

On reconnaît ici une équation de type convection-diffusion.

Soient λ_a et λ_c les teneurs en eau aux interfaces membrane/diffuseurs. La variation $\lambda(z)$ de la teneur en eau de la membrane est alors donnée par :

$$\frac{\lambda(z) - \lambda_a}{\lambda_c - \lambda_a} = \frac{1 - \exp(k_m z)}{1 - \exp(k_m L_m)} \quad 2.49$$

avec

$$k_m = \frac{EW}{\rho_{d r} D_m} \frac{2.5}{22} \frac{i}{F} \quad 2.50$$

et le flux d'eau dans la membrane $N_{H_2O}^m$ s'écrit alors :

$$N_{H_2O}^m = \frac{2.5}{22} \frac{i}{F} \left[\lambda_a + \frac{\lambda_c - \lambda_a}{1 - \exp(k_m L_m)} \right] \quad 2.51$$

La détermination des flux d'eau dans les diffuseurs et dans la membrane repose sur la solution des équations numériques dites de Stefan Maxwell. Plusieurs variables sont mises en jeu à savoir : la valeur de l'intensité de courant, l'épaisseur de la membrane et les taux d'humidités relatives des gaz.

A noter que tous les flux molaire des gaz sont connus sauf le flux d'eau membranaire, qui dépend des isothermes de sorption λ_a et λ_c conformément à l'équation (2.51).

Le programme de langage scientifique Matlab a été utilisé pour résoudre numériquement ces équations de transport et ce conformément au schéma itératif décrit par l'organigramme de la figure (2.12). Nous rappelons que les flux sont comptés positivement de l'anode vers la cathode et négativement dans le cas inverse. Le flux d'eau à la cathode est la somme des flux membranaire et de la production cathodique par réaction électrochimique dans l'équation (2.33)

Pour ce faire, une procédure itérative est mise en place par l'amorçage d'une valeur arbitraire de la densité de flux dans la membrane $N_{H_2O}^m$ permettant l'estimation d'un flux d'eau membranaire. Le calcul est répété jusqu'à la convergence des flux d'eau dans le diffuseur anodique et dans la membrane. Le schéma synoptique ci-dessous permet une meilleure compréhension.

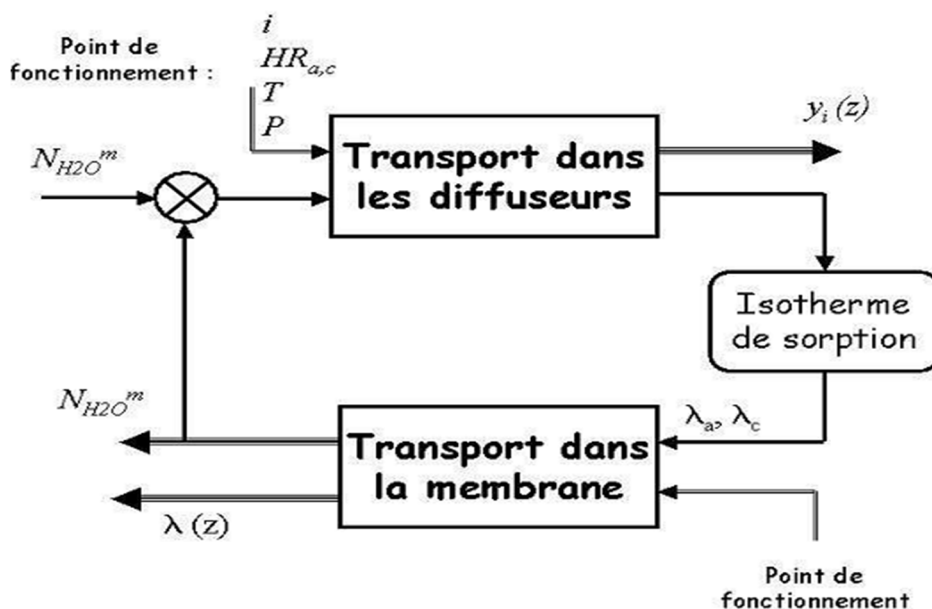


Figure 2.12 : Schéma synoptique de l'assemblage des modèles de transport dans la membrane et dans les diffuseurs

2.7 Résultats et discussion de l'influence du taux d'humidité et de l'épaisseur de la membrane dans l'AME

2.7.1 Taux d'humidité :

La figure (2.13) présente les variations des flux d'eau anodique, cathodique et production surfacique à l'interface membrane/diffuseur en fonction de la densité de courant. Nous soulignons, que l'humidité relative est fixée à 33% à l'anode et 66% à la cathode.

- pour une densité de courant nulle, il est évident que les flux de production et d'osmose inverse sont nuls. On assiste alors à une diffusion moléculaire pure de la vapeur

d'eau de la cathode vers l'anode sous l'effet du gradient des taux d'humidité relative des gaz en entrée de la pile.

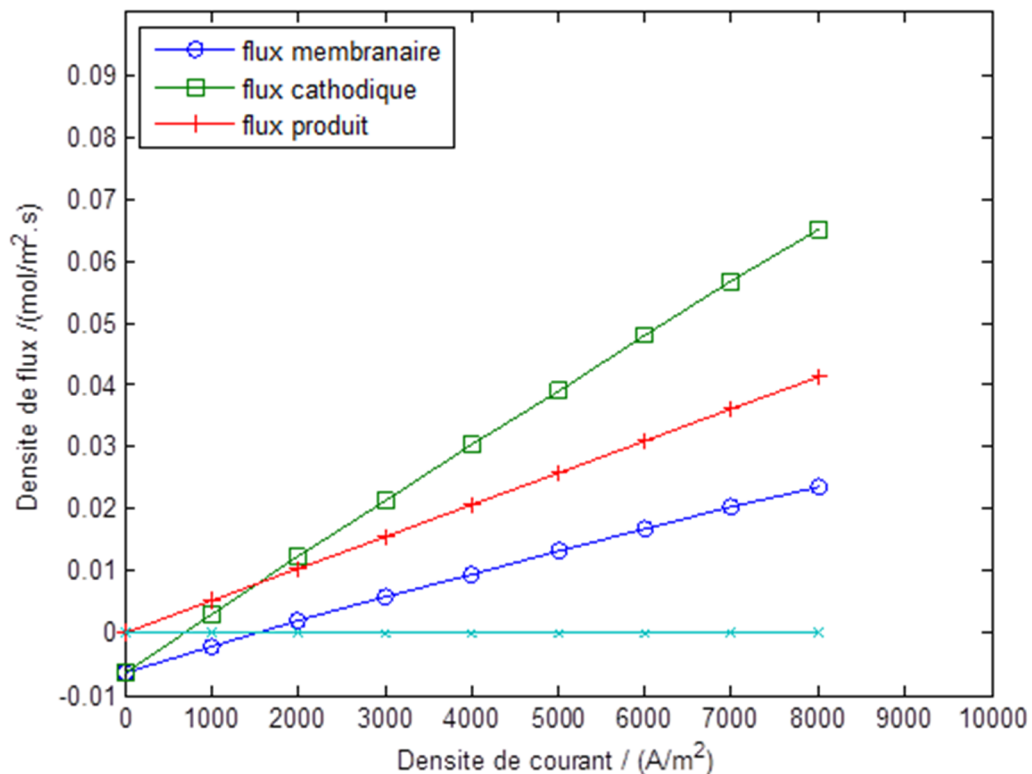


Figure 2.13: Densité des flux d'eau en fonction de l'intensité de courant : HRa = 33%, HRC = 66%

- aux faibles densités de courant ($i \leq 700 \text{ A/m}^2$), le flux diffusif est nettement prépondérant à la somme des flux d'eau produit par réaction électrochimique et osmose inverse. Dans ce cas la quantité d'eau évacuée de la cathode vers l'anode est supérieure à la quantité produite. On assure ainsi une bonne hydratation de la membrane par le flux diffusif mais une humidification de la cathode est suggérée.

- à partir d' $i = 700 \text{ A/m}^2$ le flux électro-osmotique commence à se manifester. On assiste également à une évacuation d'eau de la cathode vers l'anode mais avec une intensité relativement faible. Dans ce cas, on assure l'hydratation de la membrane est assurée par l'eau produite à la cathode uniquement.

- En augmentant l'intensité de courant, l'effet d'osmose inverse vient compenser le flux diffusif. Pour des densités de courant comprises entre 700 et 1500 A/m² une partie d'eau produite à la cathode est évacuée l'anode. Dans ce cas, l'hydratation de la membrane est assurée simultanément aux compartiments anodique et cathodique.

- pour $i = 1500 \text{ A/m}^2$, on remarque que le flux électro-osmotique compense intégralement le flux diffusif et par conséquent la production d'eau n'est pas affectée. Il en résulte que l'évacuation d'eau se fait uniquement du côté cathodique.

- aux densités de courant supérieure à 1500 A/m^2 l'effet d'osmose inverse devient très significatif par rapport à l'effet de la diffusion moléculaire. En plus d'eau produite à la cathode, on assiste à un transfert d'une autre quantité d'eau de l'anode vers la cathode. Dans ce cas, l'hydratation de la membrane et l'évacuation d'eau produite à la cathode ne sont plus assurées et un risque d'assèchement et de noyade s'affiche. Une humidification correcte à l'anode et une évacuation d'eau produite à la cathode sont alors nécessaires. Ce comportement a été également observé lorsque l'humidité relative anodique est supérieure à l'humidité relative cathodique (voir figure 2.14). D'où l'intérêt de travailler avec des humidités relatives cathodiques supérieures aux humidités relatives anodiques, ce qui conforte notre choix.

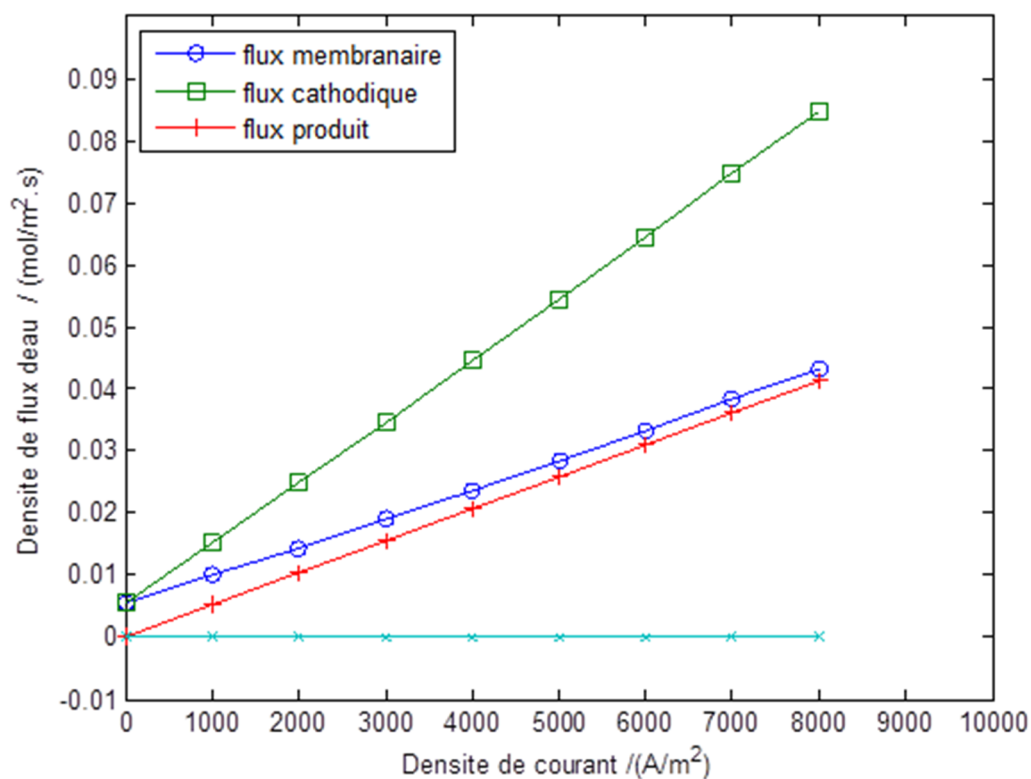


Figure 2.14: Densité des flux d'eau en fonction de l'intensité de courant : $\text{HR}_a = 66\%$, $\text{HR}_c = 33\%$

Comme les figures (2.14) et (2.15) le montrent, l'ordre de grandeur des taux d'humidité relative anodique et cathodique joue un rôle capital dans le fonctionnement de la membrane. En effet, lorsque le taux d'humidité cathodique augmente par exemple (figure 2.15) l'effet d'osmose inverse apparaît clairement sur les profils de concentration. Ceci se traduit par l'apparition de courbures nettes. Par ailleurs l'hydratation de la membrane est garantie pour une plage des densités de courant relativement élevées ($2000 < i < 5000 \text{ A/m}^2$).

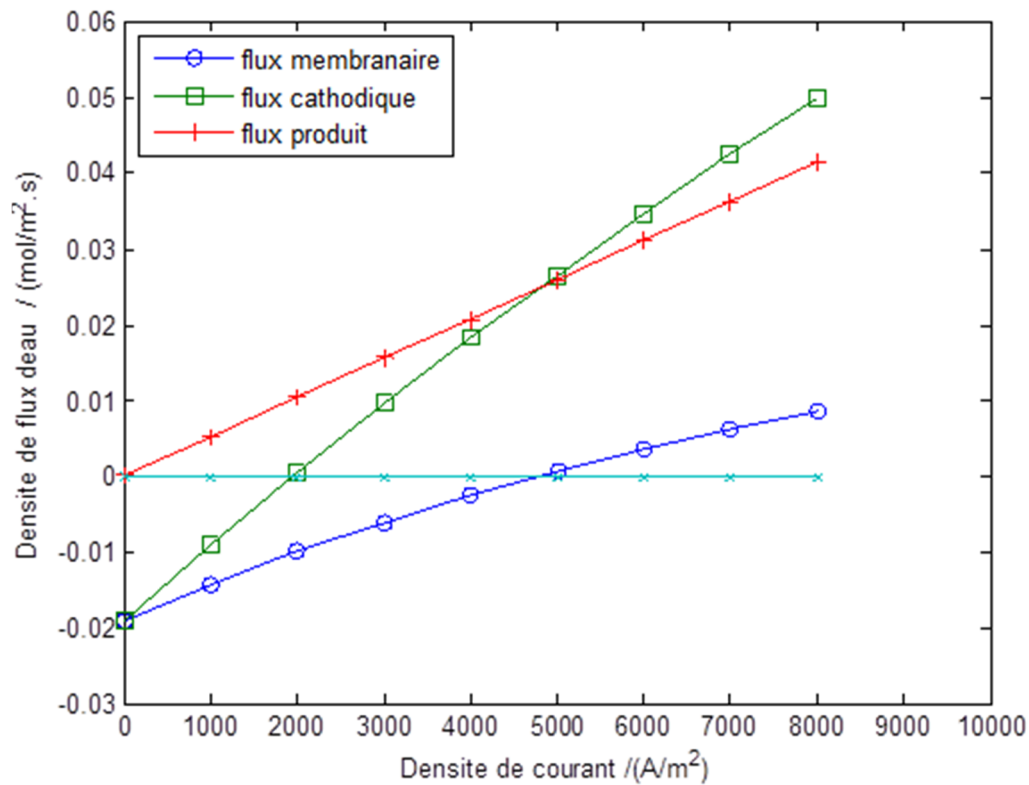


Figure 2.15: Densité des flux d'eau en fonction de l'intensité de courant : HRa = 10%, HRc = 90%

L'effet de l'épaisseur de la membrane est illustré sur la figure (2.16).

- à des densités de courant nulles la diffusion moléculaire est légèrement différente à celle enregistrée sur la figure (2.13) et ce pour une épaisseur de la membrane égale à $L_m = 175 \cdot 10^{-6} \text{m}$
- l'osmose inverse se manifeste à des densités de courant légèrement moins importantes que celles déduites auparavant ($i = 500 \text{ A/m}^2$)
- la plage des intensités de courant qui assure l'humidification de la membrane simultanément à l'anode et à la cathode est aussi réduite ($500 < i < 1000 \text{ A/m}^2$)

Cette légère différence s'explique par les effets résistifs au transport des espèces par diffusion dans la membrane. Pour un coefficient de diffusion donné, la résistance membranaire est calculée comme suit (équation 2.52) :

$$R^m = \frac{L_m}{D_{\text{H}_2\text{O}}^m} \quad 2.52$$

Il apparait donc clairement que le transport dans la membrane où $L_m = 230 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ sera plus limitant que celui où $L_m = 175 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

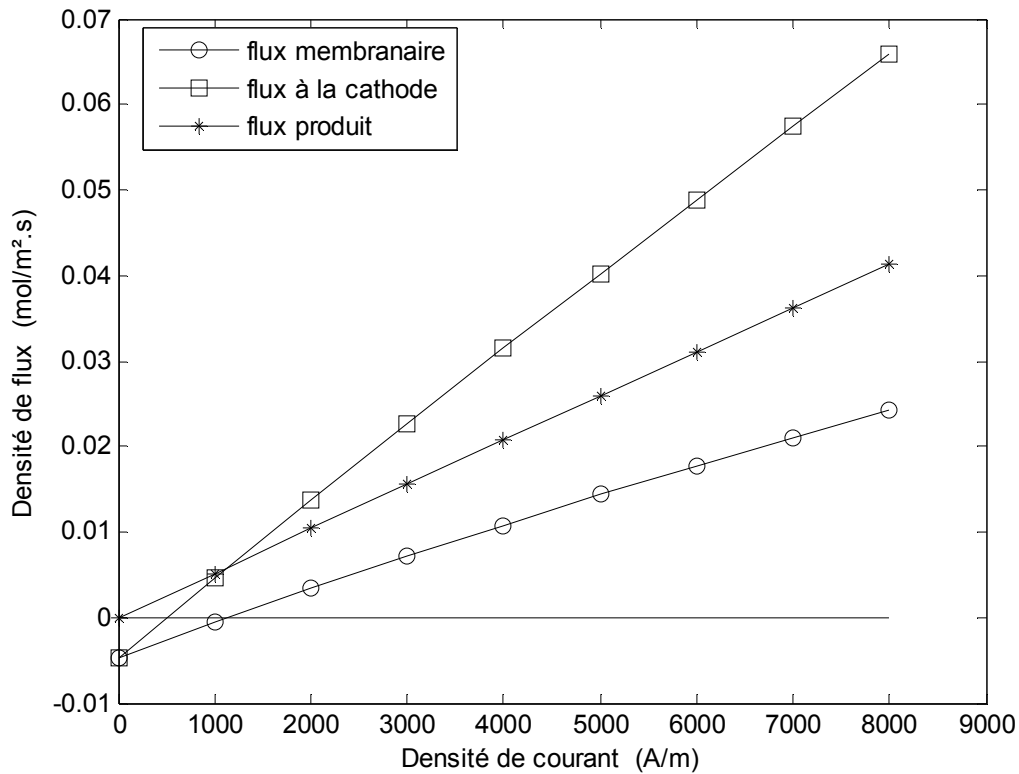


Figure 2.16: Densité des flux d'eau en fonction de l'intensité de courant : HRa = 33%, HRc = 66%, $L_m = 230 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

2.7.2 Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence, l'implication de la densité de courant et des taux d'humidités relatives sur les modes d'évacuation de l'eau, afin d'assurer une bonne hydratation de la membrane.

En fonction la densité de courant débitée en pile, l'eau peut être transportée de l'anode vers la cathode ou inversement. En effet, aux faibles densité de courant, le profil d'eau est imposé par le flux diffusif, (c-à-d l'effet électro-osmotique est très faible). En revanche aux fortes densités de courant, le flux électro-osmotique vient compenser les effets diffusif et tend à transporter l'eau par convection de l'anode vers la cathode.

La répartition de l'eau dans la cellule est fortement dépendante des humidités relatives des gaz en entrée de pile. Une humidification correcte des gaz à l'entrée de la pile (notamment à l'anode) assure une hydratation de la membrane. La gestion de l'eau est un paramètre très important, car l'évacuation de l'eau à la cathode permet d'éviter la noyade de cette dernière, et si l'anode n'est pas suffisamment humidifiée, celle-ci risque de s'assécher davantage lorsque la densité de courant augmente, il est alors préférable d'humidifier fortement les gaz du côté anodique et plus faiblement à la cathode, côté où l'eau est produite.

I. Annexe

Résolution analytique des équations de Stefan-Maxwell

Les équations de Stefan-Maxwell utilisées pour décrire la diffusion d'un mélange gazeux dans les couches de diffusion (GDL) ont également été résolues analytiquement pour un mélange binaire à l'anode (H_2 et H_2O) et ternaire à la cathode (H_2 , O_2 et N_2).

Rappelons que la membrane est impémeable à l'azote, la densité de flux de matière de ce gaz est nulle.

$$N_{N_2} = 0$$

→ Coté anodique

L'application des équations de Stefan-Maxwell pour les deux composants (H_2 et H_2O), mène aux systèmes d'équations suivant :

$$y_{H_2} + y_{H_2O}^a = 1 \quad \text{I.1}$$

$$\frac{dy_{H_2}}{dx} = \frac{1}{cD_{H_2, H_2O}^{ef}} [y_{H_2}(N_{H_2O}^a + N_{H_2}) - N_{H_2}] \quad \text{I.2}$$

$$\frac{dy_{H_2}}{dx} - \frac{(N_{H_2O}^a + N_{H_2})}{cD_{H_2, H_2O}^{ef}} y_{H_2} = -\frac{N_{H_2}}{cD_{H_2, H_2O}^{ef}} \quad \text{I.3}$$

Avec $A = \frac{(N_{H_2O}^a + N_{H_2})}{cD_{H_2, H_2O}^{ef}}$ est le facteur d'intégration.

Et $B = \frac{-N_{H_2}}{cD_{H_2, H_2O}^{ef}}$

L'équation (I.3) devient :

$$\frac{dy_{H_2}}{dx} + Ay_{H_2} = B \quad \text{I.4}$$

l'intégration de l'équation (I.4) donne :

$$y_{H_2} e^{Ax} = \int (e^{Ax} B) dx \quad \text{I.5}$$

$$y_{H_2} e^{A z_a} = \frac{B}{A} e^{A z_a} + C \quad \text{I.6}$$

Conditions aux limites :

Pour $z_a = 0 \rightarrow y_{H_2} = y_{H_2}^e$

$$\Rightarrow C = \frac{B}{A} - y_{H_2}^e$$

Donc l'équation (I.6) devient :

$$y_{H_2}(z_a) = \frac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N_{H_2O}^a} + \left(y_{H_2}^e - \frac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N_{H_2O}^a} \right) \exp(k_a z_a)$$

Avec $k_a = \frac{N_{H_2} + N_{H_2O}^a}{c D_{H_2, H_2O}^{eff}}$ et $C = \frac{P}{R T}$

Et si $N_{H_2} + N_{H_2O}^a = 0$

$$y_{H_2}(z_a) = - \frac{N_{H_2}}{c D_{H_2, H_2O}^{eff}} z_a + y_{H_2}^e$$

et

$$y_{H_2O}^a(z_a) = 1 - y_{H_2}(z_a)$$

→ **Côté cathodique**

L'application des équations de Stefan-Maxwell pour les trois composants (N_2, H_2O, O_2), mène aux systèmes d'équations suivant :

$$y_{O_2} + y_{N_2} + y_{H_2O}^c = 1 \quad \text{I.7}$$

$$\frac{d y_{N_2}}{d z} = \frac{1}{c} \left(\frac{N_{O_2}}{D_{O_2, N_2}^{eff}} + \frac{N_{H_2O}^c}{D_{H_2O, N_2}^{eff}} \right) y_{N_2} \quad \text{I.8}$$

$$\frac{d y_{O_2}}{d z} = \frac{1}{c} \left[\left(\frac{N_{O_2} + N_{H_2O}^c}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} \right) y_{O_2} + \left(\frac{1}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} + \frac{1}{D_{O_2, N_2}^{eff}} \right) N_{O_2} y_{N_2} - \frac{N_{O_2}}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} \right] \quad \text{I.9}$$

l'équation (I.8) devient :

$$\frac{d y_{N_2}}{d z} - k_n y_{N_2} = 0 \quad \text{I.10}$$

Avec $k_n = \frac{1}{c} \left(\frac{N_{O_2}}{D_{O_2, N_2}^{eff}} + \frac{N_{H_2O}^c}{D_{H_2O, N_2}^{eff}} \right)$

L'intégration de l'équation (I.10) nous donne :

$$\int \frac{d y_{N_2}}{y_{N_2}} = k_n \int d z \quad \text{I.11}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{y_{N_2}}{y_{N_2}^e} = k_n (z_c - L_c) \quad \text{I.12}$$

$$\Rightarrow y_{N_2} = y_{N_2}^e \frac{\exp(k_n - z_c)}{\exp(k_n - L_c)} \quad \text{I.13}$$

On remplace y_{N_2} dans l'équation (I.9) :

$$\begin{aligned} \frac{d y_{O_2}}{d z} = \frac{1}{c} \left[\left(\frac{N_{O_2} + N_{H_2O}^c}{D_{O_2, H_2O}^{ef}} y_{O_2} + \left(\frac{1}{D_{O_2, H_2O}^{ef}} \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \frac{1}{D_{O_2, N_2}^{ef}} \right) N_{O_2} \left(y_{N_2}^e \frac{\exp(k_n - z_c)}{\exp(k_n - L_c)} \right) - \frac{N_{O_2}}{D_{O_2, H_2O}^{ef}} \right] \end{aligned} \quad \text{I.14}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{d y_{O_2}}{d z} - \left(\frac{1}{c} \frac{N_{O_2} + N_{H_2O}^c}{D_{O_2, H_2O}^{ef}} \right) y_{O_2} \\ = \left[\left(\frac{1}{c D_{O_2, H_2O}^{ef}} + \frac{1}{c D_{O_2, N_2}^{ef}} \right) N_{O_2} \left(y_{N_2}^e \frac{\exp(k_n - z_c)}{\exp(k_n - L_c)} \right) \right. \\ \left. - \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, H_2O}^{ef}} \right] \end{aligned} \quad \text{I.15}$$

Après l'intégration de l'équation ci-dessous, on aura :

$$\begin{aligned} y_{O_2}(z_c) = \left[y_{O_2}^e - \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, H_2O}^{ef}} \frac{1}{k_c} \right. \\ \left. - y_{N_2}^e \frac{N_{O_2}}{k_n - k_c} \left(\frac{1}{c D_{O_2, H_2O}^{ef}} - \frac{1}{c D_{O_2, N_2}^{ef}} \right) \right] \frac{\exp(k_c z_c)}{\exp(k_c L_c)} \end{aligned} \quad \text{I.16}$$

$$+ y_{N_2}^e \frac{N_{O_2}}{k_n - k_c} \left(\frac{1}{c D_{O_2, H_2O}^{ef}} - \frac{1}{c D_{O_2, N_2}^{ef}} \right) \frac{\exp(k_n z_c)}{\exp(k_n L_c)} + \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, H_2O}^{ef}} \frac{1}{k_c}$$

avec
$$k_c = \frac{N_{H_2O} + N_{O_2}}{c D_{O_2, H_2O}^{ef}}$$

➤ et si $(k_n - k_c = 0)$:

$$y_{O_2}(z_c) = \left[y_{O_2}^e - \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, H_2O}^{ef}} \frac{1}{k_c} \right] \frac{\exp(k_c z_c)}{\exp(k_c L_c)} + y_{N_2}^e \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, H_2O}^{ef}} \left(\frac{1}{c D_{O_2, H_2O}^{ff}} - \frac{1}{c D_{O_2, N_2}^{ff}} \right) \frac{(z_c - L_c) \exp(k_c z_c)}{\exp(k_n L_c)} + \frac{N_{O_2}}{c D_{O_2, H_2O}^{ef}} \frac{1}{k_c}$$

Et

$$y_{H_2O}(z_c) = 1 - y_{O_2}(z_c) - y_{N_2}(z_c)$$

Transport de l'eau la membrane

Rappelons que le transport d'eau dans la membrane est gouverné par deux contributions, l'un est électro-osmotique et l'autre est diffusif comme le montre l'équation suivante :

$$N_{H_2O} = \frac{2.5}{22} \frac{i}{F} \lambda - D_{H_2O}^m \frac{\rho_{dr}}{EW} \frac{d\lambda}{dz} \quad I.17$$

⇒

$$\frac{d\lambda}{dz} - \frac{2.5 i E W}{22 F D_{H_2O}^m \rho_{dr}} \lambda = - \frac{N_{H_2O} E W}{D_{H_2O}^m \rho_{dr}} \quad I.18$$

$$a v \epsilon k_m = \frac{2.5 i E W}{22 F D_{H_2O}^m \rho_{dr}}, \quad A = \frac{N_{H_2O} E W}{D_{H_2O}^m \rho_{dr}} \quad I.19$$

$$\Rightarrow \frac{d\lambda}{dz} - k_m \lambda = -A \quad \text{I.20}$$

Pour résoudre l'équation différentielle ci-dessus, on procède comme suit :

$$\lambda(z) \exp(-k_m z) = -A \int \exp(-k_m z) dz \quad \text{I.21}$$

$$\text{facteur d'intégration : } \exp \int (-k_m dz) \quad \text{I.22}$$

$$\Rightarrow \lambda(z) \exp(-k_m z) = \frac{A}{k_m} \exp(-k_m z) + \text{Cste} \quad \text{I.23}$$

$$\text{Pour } z = 0 \rightarrow \lambda(z) = \lambda_a$$

$$z = L_m \rightarrow \lambda(z) = \lambda_c$$

$$\text{pour } z = 0 \rightarrow \lambda_a = \frac{A}{k_m} + \text{Cste} \quad \text{I.24}$$

$$\lambda(z) \exp(-k_m z) = \frac{A}{k_m} \exp(-k_m z) + \lambda_a - \frac{A}{k_m} \quad \text{I.25}$$

$$\text{pour } z = L_m \rightarrow \lambda_c \exp(-k_m L_m) = \frac{A}{k_m} \exp(-k_m L_m) + \text{Cste} \quad \text{I.26}$$

$$\begin{aligned} \lambda(z) \exp(-k_m z) &= \frac{A}{k_m} \exp(-k_m z) + \lambda_c \exp(-k_m L_m) \\ &\quad - \frac{A}{k_m} \exp(-k_m L_m) \end{aligned} \quad \text{I.27}$$

$$\text{(I.28)} \Rightarrow \lambda(z) \exp(-k_m z) - \lambda_a = \frac{A}{k_m} (\exp(-k_m z) - 1) \quad \text{I.29}$$

$$\begin{aligned} \text{(I.27)} \Rightarrow \lambda(z) \exp(-k_m z) - \lambda_c \exp(-k_m L_m) &= \frac{A}{k_m} (\exp(-k_m z) - \exp(-k_m L_m)) \end{aligned} \quad \text{I.30}$$

Le rapport de ces deux dernières équations (I.31 et I.29) donne :

$$\frac{\exp(-k_m z) - 1}{\exp(-k_m z) - \exp(-k_m L_m)} = \frac{\lambda(z) \exp(-k_m z) - \lambda_a}{\lambda(z) \exp(-k_m z) - \lambda_c \exp(-k_m L_m)} \quad \text{I.32}$$

$$\begin{aligned} (\exp(k_m z) - 1) (\lambda(z) \exp(k_m z) - \lambda_c \exp(k_m L_m)) \\ = \exp(k_m z) - \exp(k_m L_m) \lambda(z) \exp(k_m z) - \lambda_a \end{aligned} \quad \text{I.33}$$

En développant l'équation (I.34) on obtient :

$$(1 - \exp(k_m L_m)) (\lambda(z) - \lambda_a) = (1 - \exp(k_m z)) (\lambda_a + \lambda_c) \quad \text{I.35}$$

$$(I.36) \Rightarrow \frac{(\lambda(z) - \lambda_a)}{(\lambda_c - \lambda_a)} = \frac{(1 - \exp(k_m z))}{(1 - \exp(k_m L_m))} \quad \text{I.37}$$

$$(I.38) \Rightarrow \lambda(z) = \frac{(\lambda_c - \lambda_a)(1 - \exp(k_m z))}{(1 - \exp(k_m L_m))} + \lambda_a \quad \text{I.39}$$

$$a v \epsilon k_m = \frac{2.5 i E W}{22 F D_{H_2O}^m \rho_{dr}} \quad \text{I.39}$$

Après avoir dérivée $\lambda(z)$ en fonction de l'abscisse z , le flux d'eau dans la membrane est donné comme suit :

$$N_{H_2O}^m = \frac{2.5 i}{22 F} \left[\lambda_a + \frac{\lambda_c - \lambda_a}{1 - \exp(k_m L_m)} \right] \quad \text{I.40}$$

Chapitre 3

3 Modélisation avec COMSOL Multiphysics

3.1 Introduction

Le logiciel COMSOL, anciennement appelé FEMLab, est avant tout un outil de résolution d'équations aux dérivées partielles par éléments finis. Sa particularité est de disposer d'une base de données d'équations permettant de modéliser différents phénomènes physiques, comme l'électrostatique, l'écoulement de fluides ou encore la déformation des matériaux.

Développé initialement comme une toolbox de Matlab, il dispose aujourd'hui de son propre environnement graphique permettant à la fois le dessin des géométries et l'affichage des résultats en post-traitement. Sa spécificité est également de permettre de coupler différentes équations aux dérivées partielles (EDP), de manière à décrire des phénomènes multiphysiques,

Fondée en 1986, la société COMSOL est présente en Europe et en Amérique du Nord, actuellement elle se développe activement dans le monde entier.

Bien conçu, rapide et facile à utiliser, COMSOL Multiphysics répond aux défis de la simulation multiphysique. Il résout des modèles complexes de plus de 10 millions de degrés de liberté, coupler arbitrairement à n'importe quelle équation, modifier à loisir les modes d'application prédéfinis, tout en restant transparent à l'utilisateur [36].



Figure 3.1: Logiciel COMSOL Multiphysics

3.2 À propos de COMSOL Multiphysics 3.5 a

COMSOL Multiphysics est un environnement interactif puissant qui permet de modéliser et de résoudre toutes sortes de problèmes scientifiques et d'ingénierie basés sur des équations aux dérivées partielles (EDP). On peut facilement étendre les modèles classiques pour des modèles Multiphysiques couplés afin de résoudre ces phénomènes complexes simultanément.

Pour résoudre les équations aux dérivées partielles, COMSOL Multiphysics utilise la méthode des éléments finis éprouvée (FEM). L'analyse de ce logiciel fonctionne par éléments finis avec maillage adaptatif et le contrôle d'erreur en utilisant une variété de solveurs numériques. L'utilisation du logiciel COMSOL Multiphysics touche plusieurs phénomènes scientifiques tels que: diffusion, dynamique des fluides, piles à combustibles et électrochimie, transfert de chaleur, optique...etc. [37].

3.3 Les modules COMSOL

Dans la configuration de base, COMSOL Multiphysics est conçu pour modéliser et analyser des problèmes posés dans de nombreux domaines [37]. Pour plusieurs de ces domaines d'application principaux, COMSOL fournit également des modules optionnels. Ces modules spécifiques à l'application permettent de simplifier la création et l'analyse des modèles. La famille de produits COMSOL 3.5a comprend les modules suivants:

- ✓ Module AC / DC
- ✓ Module Acoustique
- ✓ Module de Génie chimique
- ✓ Module Sciences de la Terre
- ✓ Module de Transfert de Chaleur
- ✓ Module MEMS
- ✓ Module RF
- ✓ Module Mécanique des Structures

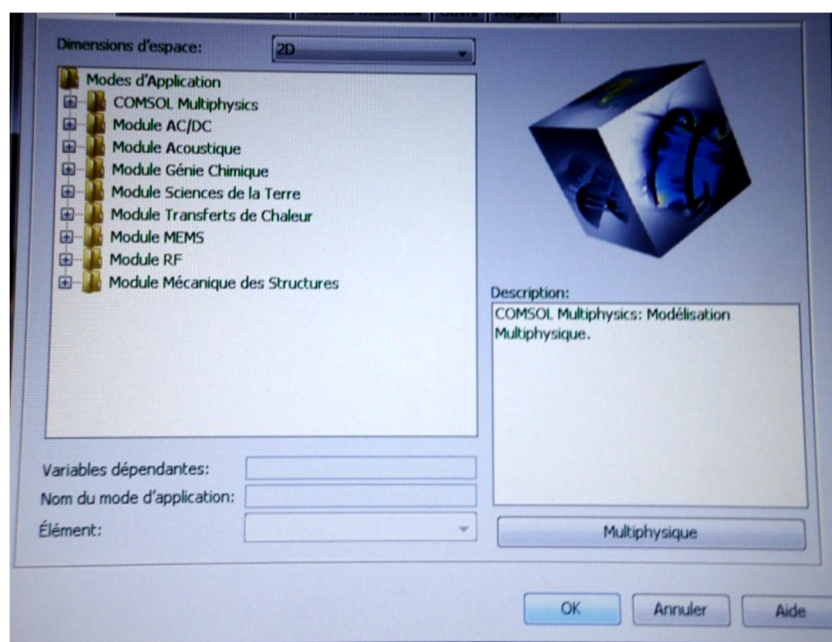


Figure 3.2 : Présentation de la fenêtre des modules sur le logiciel

Module génie chimique :

Le module génie chimique présente un moyen puissant de l'équipement de modélisation et de l'ingénierie chimique [38].

COMSOL Multiphysics excelle dans la résolution de systèmes d'équations aux dérivées partielles non linéaires couplées qui peuvent inclure:

- ✓ Le transfert de chaleur
- ✓ Le transfert de masse grâce à la diffusion, convection, et la migration
- ✓ La dynamique des fluides
- ✓ Cinétique des réactions chimiques

3.4 L'interface utilisateur graphique et ces principales composantes

La fenêtre d'application COMSOL Multiphysics fournit une interface utilisateur graphique qui gère tous les aspects du processus de modélisation [37]:

- ✓ Prétraitement
- ✓ Spécification physique par des équations, les données matérielles, conditions aux limites, accouplements et d'autres propriétés
- ✓ Maillage, assemblage et solution du modèle pour la méthode des éléments finis
- ✓ Post-traitement, visualisation de la solution et d'autres grandeurs

La figure (3.3) ci-après montre l'interface utilisateur graphique 2D avec des annotations qui mettent en valeur certains de ses éléments les plus importants.

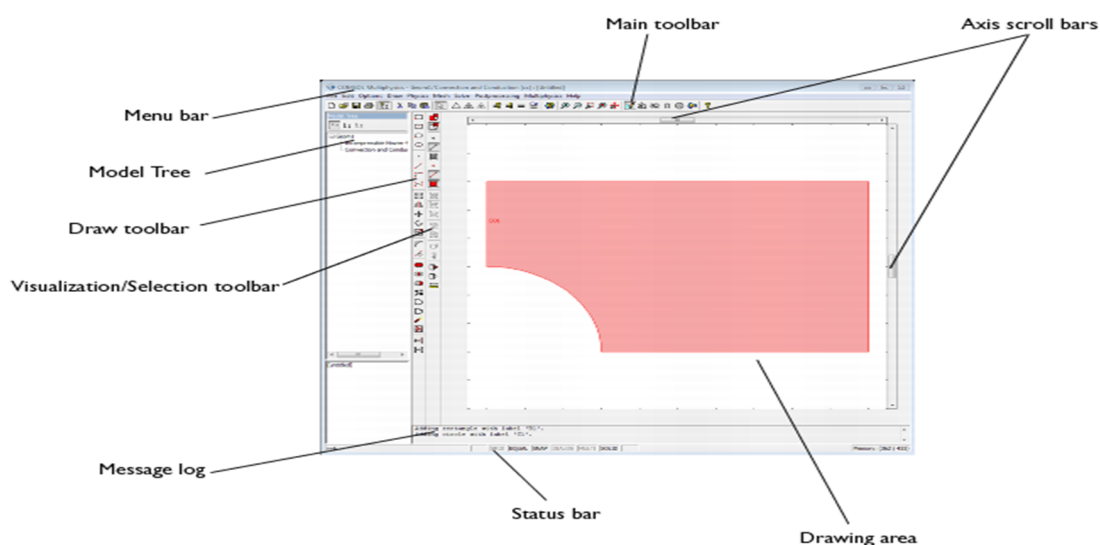


Figure 3.3 : Interface utilisateur graphique 2D

1. **Main menu** : Le menu principal contient les commandes pour tous les outils de modélisation.
2. **Main toolbar** : La barre d'outils principale permet d'accéder rapidement aux fonctionnalités de modélisation les plus importants.
3. **Draw toolbar** : La barre d'outils dessin contient les outils pour dessiner et modifier des objets géométriques et des outils pour créer des paires et des empreintes pour relier les parties d'assemblages.
4. **Plot toolbar** : La barre d'outils graphique fournit un accès rapide à des méthodes de visualisation les plus courantes.
5. **Visualization/Selection toolbar** : La barre d'outils de visualisation / sélection est disponible pour le prétraitement des modèles.
6. **Mesh toolbar** : La barre d'outils maillage contient des outils interactifs pour la création de maillages structurés et non structurés.
7. **Drawing area** : La zone de dessin affiche le modèle ayant recours aux étapes de la modélisation
8. **Model Tree** : L'arbre du modèle donne un aperçu actuel du modèle et d'autres vues détaillées sur ce dernier.
9. **Message log** : Le journal des messages affiche des messages sur le changement des paramètres du modèle, les commandes de modélisation géométrique, le progrès et la convergence des solveurs.
10. **Status bar** : La barre d'état, située juste en dessous du journal des messages, fournit des détails sur l'état actuel de la session COMSOL Multiphysics à savoir :
 - ✓ Les coordonnées du curseur placé à l'extrême gauche.
 - ✓ Un ensemble de boutons situé à la droite du champ de curseur de coordonnées indiquent l'état des propriétés telles que si les axes (axe), la grille (GRID), et le système de coordonnées (CSYS) sont affichés dans la zone de dessin, ou si l'axe des échelles sont égaux ou non (EQUAL). On peut changer son état en double cliquant.
 - ✓ Un champ montrant les paramètres de maillage.
 - ✓ Lors de l'exécution COMSOL Multiphysics le nom du serveur et le numéro de port sont affichés à gauche du champ de la mémoire.

3.5 Modélisation en COMSOL Multiphysics

Les règles de base sont indiquées par l'ordre des boutons du menu principal et les barres d'outils existant dans le logiciel COMSOL multiphysics comme précisé précédemment

dans la définition, la résolution et le post-traitement d'un modèle. Pour ce faire on doit parcourir les étapes suivantes :

3.5.1 Navigateur du modèle :

Lors de la conception d'un modèle, on sélectionne les modes d'applications en précisant les noms de variables et leurs propriétés.

3.5.2 Options et paramètres :

Cette section couvre les paramètres de base, par exemple, les paramètres d'espacement d'axe ou de la grille. Ceux-ci peuvent généralement se faire avec les commandes dans le menu options ou en double-cliquant sur la barre d'état.

3.5.3 Modélisation géométrique :

Pour créer la géométrie du modèle souhaitable on utilise les outils de CAO dans le menu principal et la barre d'outils.

3.5.4 Modélisation physique :

Dans cette étape, on fait entrer toutes les descriptions et les paramètres de la physique ainsi que les équations du modèle.

Cette partie contient une ou plusieurs des sections suivantes:

- ✓ Les paramètres des sous-domaines : On spécifie les paramètres du sous-domaine. On décrit les propriétés des matériaux, les sources, et les coefficients des équations aux dérivées partielles se trouvant dans ce sous-domaine. On peut également spécifier les conditions initiales et les types d'éléments.
- ✓ Conditions aux limites : Pour spécifier les limites et les conditions d'interface.
- ✓ Critères d'arêtes : On spécifie les extrémités décrivant les propriétés des matériaux et les coefficients des EDP sur les bords des modèles mais uniquement en 3D.
- ✓ Réglages du point : Ils décrivent les propriétés, les valeurs des sources ponctuelles et d'autres valeurs qui s'appliquent à des sommets géométriques (modèles 2D et 3D).
- ✓ Variables scalaires : Certains modes d'application utilisent des variables scalaires indépendants de la géométrie, par exemple, la fréquence.
- ✓ Propriétés du mode d'application : Selon le mode d'application, on peut modifier un certain nombre de ses propriétés telles que le type d'analyse et les formulations d'équations.
- ✓ Variables de couplage : Dans certaines applications longues des modèles multiphysiques on peut affecter des variables de couplage qui relient les variables et les expressions dans divers domaines.

3.5.5 Maillage :

Le maillage de la géométrie du modèle se fait en cliquant sur les boutons de maillage se trouvant sur la barre d'outils principale.

3.5.6 Le calcul de la solution

Souvent, il suffit de cliquer sur le bouton 'Résoudre' sur la barre d'outils principale. Mais dans certains cas on doit modifier les propriétés ou les paramètres d'analyse dans la boîte de dialogue du solveur.

3.5.7 Post-traitement et visualisation

Effectuez les réglages des paramètres de visualisation ainsi que les différents des analyses du poste-traitement.

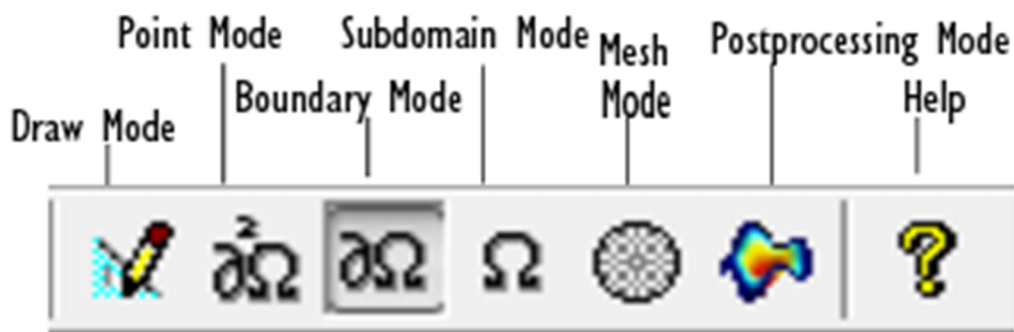


Figure 3.4 : Les boutons de navigation dans un modèle en mode 2D

3.6 Application : Transfert de matière dans le diffuseur anodique

3.6.1 Méthodologie

Le modèle adopté prévoit une diffusion de type Fick en régime stationnaire régie par la loi suivante :

$$N_i = \nabla(D_i^{m,e} \Delta c_i) \quad 3.1$$

avec $D_i^{m,e}$ est le coefficient de diffusion du constituant i dans le mélange, donné par l'équation suivante

$$D_i^{m,e} = \left(1 - \frac{c_i}{c_t}\right) \sum \frac{D_{ij} c_t}{c_i} \quad 3.2$$

Pour un mélange binaire à l'anode, les coefficients de diffusion correspondant s'écrivent :

$$D_{H_2}^{m e} = (1 - y_{H_2}) \left(\frac{D_{H_2, H_2O}^{e f}}{y_{H_2O}} \right) \quad 3.3$$

$$D_{H_2O}^{m e} = (1 - y_{H_2O}) \left(\frac{D_{H_2, H_2O}^{e f}}{y_{H_2}} \right) \quad 3.4$$

La résolution sous COMSOL consiste à :

1. définir le modèle physique : type, expressions et constantes (voir tableau 3.1)

Nom	Expression	Description
T	353 [K]	Temps du milieu isotherme (80°C)
P	1.013e5 [Pa]	Pression globale
P_sat	$P * \exp((13.669) - (a/T))$	Pression de vapeur saturante
R	$8.314 [(Pa * m^3) / (mol * K)]$	Constante des gaz parfaits
Concentration	$(P) / (R * T)$	Concentration des espèces gazeuse
F	96485 [C / mol]	Constant de faraday
epsilon	0.8	Porosité des diffuseurs
HR_a	0.9	Humidité relatif a l'anode
HR_c	0.1	Humidité relatif a la cathode
D_H2_H2O	1.61e-4 [m^2/s]	Coefficient de diffusion de H2 dans H2O
D_O2_H2O	3.16e-5 [m^2/s]	Coefficient de diffusion d'O2 dans H2O
D_N2_H2O	3.31e-5 [m^2/s]	Coefficient de diffusion de N2 dans H2O
D_N2_O2	2.38e-5 [m^2/s]	Coefficient de diffusion d'O2 dans N2
D_H2O_m	3e-10 [m^2/s]	Coefficient de diffusion de H2O dans la membrane
EW	1.100 [kg/mol]	Poids équivalents
rho_dry	2020 [kg/m^3]	Masse volumique de la membrane sèche
ksi_0	2.5/22	Coefficient de transport électro-osmotique
Ld	230e-6 [m]	Epaisseur du diffuseur
Lm	175e-6 [m]	Epaisseur de la membrane
N_H2	$i_1 / (2 * F)$	Flux de H2 à l'anode
N_O2	$i_1 / (4 * F)$	Flux d'O2 à la cathode
N_H2O_Prod	$i_1 / (2 * F)$	Flux de H2O produit
y_H2_e	$1 - (HR_a * (P_{sat} / P))$	Fraction molaire d'Hydrogène anodique
y_H2O_e_a	$HR_a * (P_{sat} / P)$	Fraction molaire de H2O anodique
y_O2_e	$0.21 * (1 - HR_c * (P_{sat} / P))$	Fraction molaire d'Oxygène Cathodique
y_N2_e	$0.79 * (1 - (HR_c * (P_{sat} / P)))$	Fraction molaire d'Azote Cathodique
i_1	1000 [A/m^2]	Densité de courant
z_a	Ld	Distance parcourue coté anodique
z_c	2 * Ld + Lm	Distance parcourue coté cathodique
a	5096.23 [K]	
N_H2O_a	$((2.5 * i_1) / (22 * F)) * (\lambda_{a_a})$	Flux de H2O anodique
y_H2O_e_c	$HR_c * (P_{sat} / P)$	Fraction molaire de H2O cathodique
a_ano	$y_{H2O_e_a} * (rap_{press})$	Activité anodique
a_catho	$y_{H2O_e_c} * (rap_{press})$	Activité cathodique
lambda_a	$0.3 + (10.8 * a_{ano}) - (16 * a_{ano}^2) + (14.1 * a_{ano}^3)$	Teneur en eau coté anodique
lambda_c	$0.3 + (10.8 * a_{catho}) - (16 * a_{catho}^2) + (14.1 * a_{catho}^3)$	Teneur en eau coté cathodique
rap_press	$P / (P_{sat})$	rapport des pressions
N_H2O_c	$((2.5 * i_1) / (22 * F)) * (\lambda_{c_c})$	Flux de H2O cathodique

Tableau 3.1 : Expressions et constantes introduites du modèle.

2. spécifier la géométrie du problème posé : dimensions et conditions aux limites
3. maillage et raffinement du maillage (voir figure 3.5) : le premier maillage comporte 4992 éléments alors que le maillage raffiné comporte 19968 éléments, soit quatre fois plus.

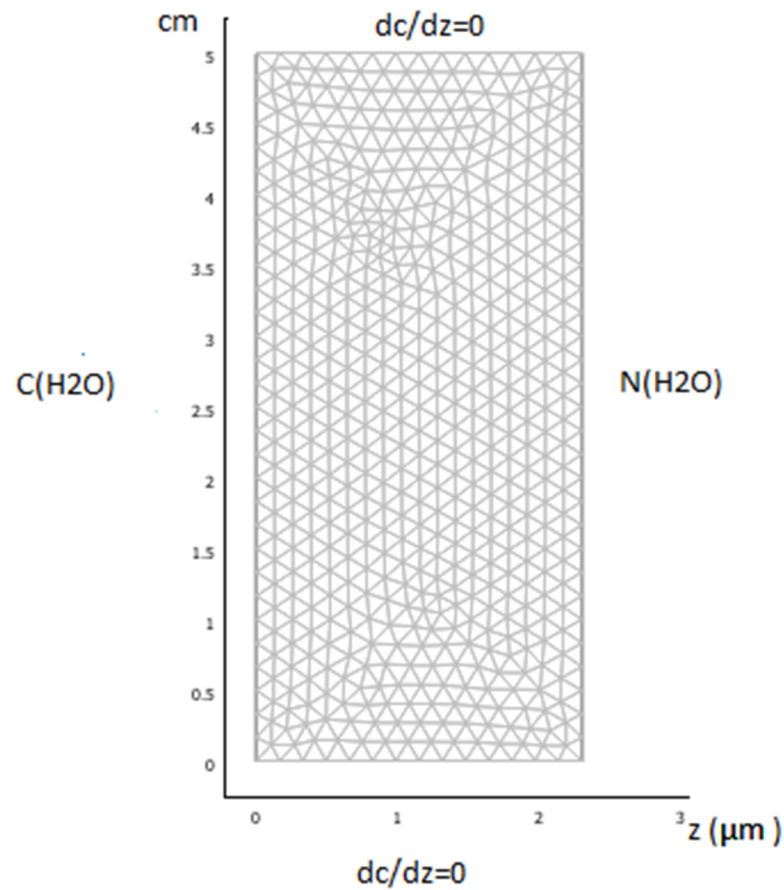


Figure 3.5: Maillage et raffinement du maillage

4. résolution

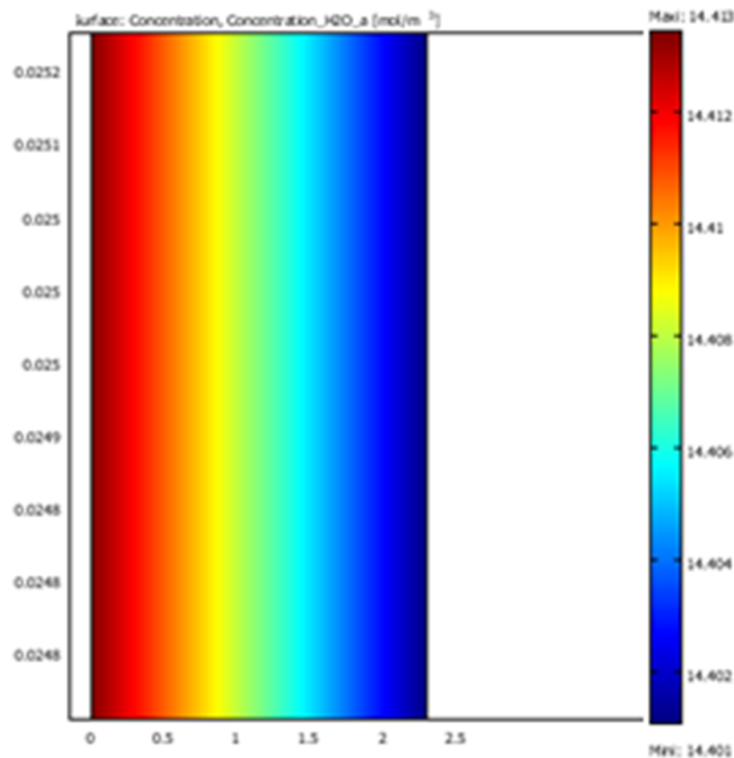


Figure 3.6 : Profil de concentration de l'eau à l'anode

On remarque sur la figure (3.6) une légère diminution de la concentration de l'eau à l'anode variant de 14.413 mol/m^3 à 14.401 mol/m^3 . L'hypothèse du régime stationnaire est à l'origine de cette légère diminution. Il est nécessaire de préciser que le temps de résolution (temps de calcul) est de 32.495 s pour un maillage raffiné.

A titre de comparaison, la figure (3.7) confronte les résultats obtenus précédemment en utilisant le modèle phénoménologique, qui repose sur l'utilisation des équations de Stefan Maxwell avec la figure (3.8) qui n'est qu'une simple diffusion de type Fick en régime stationnaire. Nous constatons une similitude parfaite des résultats obtenus par les deux modèles, et ce malgré la différence des méthodes numériques utilisées à savoir la résolution faite pour le modèle de diffusion avec COMSOL par éléments finis et celle du modèle phénoménologique.

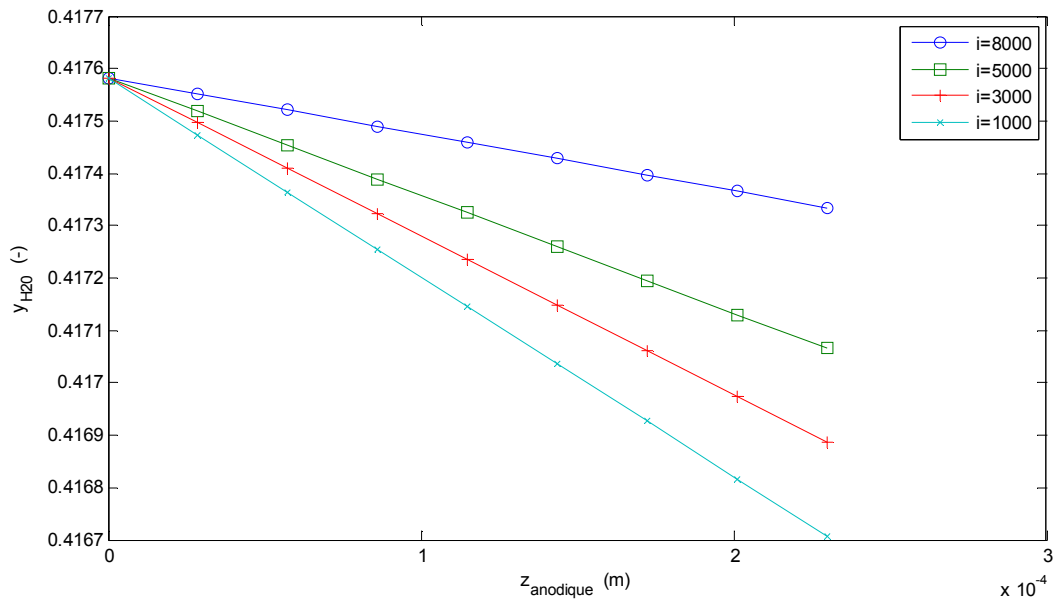


Figure 3.7: Variation du titre molaire des constituants anodiques en fonction de l'abscisse

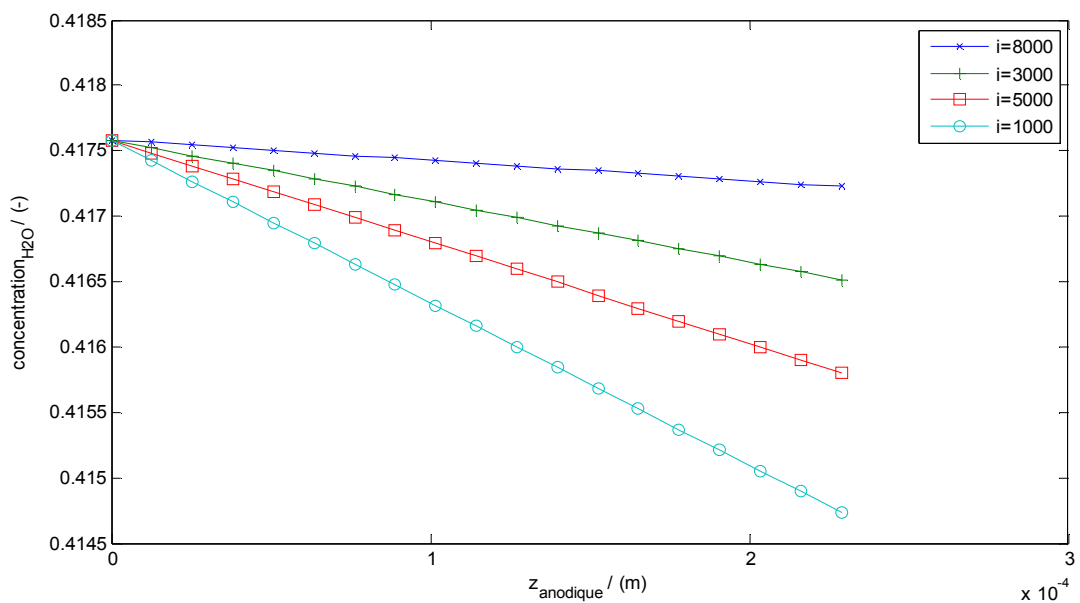


Figure 3.8 : Variation du titre molaire des constituants anodiques en fonction de l'abscisse

3.7 Conclusion :

Ce chapitre fournit une présentation générale de COMSOL Multiphysics par une vue d'ensemble des procédures de base.

Les étapes de la modélisation typiques incluent:

- ✓ Création ou importation de la géométrie.

- ✓ Maillage de la géométrie.
- ✓ Définition du domaine physique et de ses limites.
- ✓ Résolution du modèle.
- ✓ La solution de post-traitement.
- ✓ Effectuer des études paramétriques.

Grace aux modèles étudiés précédemment ; modèle phénoménologique et la diffusion de type Fick en régime stationnaire, on a pu évaluer les flux d'eau et d'hydrogène a l'anode et on a pu constater encore une fois, que l'eau est le paramètre clef pour le bon fonctionnement de la pile.

Dans les deux modèles on arrive aux mêmes résultats ceci nous montre que le logiciel COMSOL Multiphysics a la possibilité de mélanger différents domaines et dimensions spatiales dans le même problème avec une flexibilité qui simplifie la modélisation en un temps d'exécution assez court.

Conclusion générale :

Ce travail à porter sur l'étude du transfert de masse dans les piles à combustibles de type PEMFC, nous avons pu, en particuliers, développer les modèles numériques appropriés pour l'étude des flux de matière notamment l'eau, car une bonne gestion de l'eau dans la membrane assure le bon fonctionnement de notre pile. En effet les difficultés résident dans la gestion de l'eau dans la cellule induisant aux risques de noyade et d'assèchement. Pour l'analyse de ce problème des méthodes adéquates ont été proposées et étudiées à savoir le modèle phénoménologique qui repose sur la résolution numérique des équations de Stefan-Maxwell et une simple diffusion de type Fick tenant compte d'un coefficient de diffusion dans le mélange eau/gaz appliqué au logiciel COMSOL Multiphysics.

En considérant le modèle phénoménologique et la diffusion de type Fick, on constate que l'étude de ces deux derniers aboutit aux mêmes résultats.

Les perspectives de ce travail pourraient s'articuler en l'étude des phénomènes de transfert de masse dans les différents compartiments des piles à combustibles avec le logiciel COMSOL Multiphysics utilisant la résolution par la méthode des éléments finis, grâce à la flexibilité de ce dernier la modélisation se simplifie en un temps d'exécution assez court.

Références bibliographiques:

- [1] : L Antoni, La pile à combustible un convertisseur d'énergie d'avenir, Janvier 2007.
- [2] : Anne-Sophie Corbeau, Ecole Centrale Paris, 2005.
- [3] : A.Dib, Habilitation à diriger une équipe de recherche, 2011.
- [4] : M. Radulescu, Systèmes de cogénération d'électricité et de chaleur avec piles à combustible de type PEMFC ou SOFC et vaporeformage externe, Septembre 2006.
- [5]: Smithsonian National Museum of American History, Behring Center, 2005.
- [6]: G Hoogers, Fuel cell technology handbook CRC, 2002.
- [7]: Siemens Westinghouse site internet. 2006.
- [8]: A.S. Feitelberg, J. Stathopoulos, Z. Qi, C. Smith, J.F. Elner – Reliability of Plug Power GenSys fuel cell system, Journal of Power Sources, 2005.
- [9]: A. Ayad, J. Bouet, J. F. Fauvarque, Journal of Power Sciences, 2005.
- [10]: E. Agel, J. Bouet, J. F. Fauvarque, Journal of Power Sources, 2001.
- [11]: S. M. Haile, Acta materials, 2003.
- [12] :J.Badet, Caractérisation du transport de l'eau dans les piles à combustibles par imagerie et spectroscopies de Résonance Magnétiques nucléaire, 2007
- [13] :S. Didierjean, O. Lottin, F. Lapique, J. Ramousse, M. Boillot, and D. Maillet, La pile à combustible : un élément de diversification énergétique. Forces et faiblesses de la pile à membrane échangeuse de protons. Bulletin de la société française de physique, 2003.
- [14] : J. Ramousse, Transfert couples masse-charge-chaleur dans une pile à combustible à membrane polymère, 2005.
- [15] :W. Mabrouk. Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes protoniques. Applications en pile à combustible à membrane échangeuse de protons.2012.
- [16]: M.N. Tsampas, A. Pikos, S. Brosda, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, Electrochimica Acta, 2006
- [17]: A. M. Affoune, A. Yamada, M. Umeda, Journal of Power Sources, 2005.
- [18]: C. G. Vayenas, M. N. Tsampas, A. Katsaounis, Electrochimica Acta, 2007.
- [19]: D. Yang, B. Li, H. Zhang, J. Zheng, R. Lin, J. Ma, Journal of Power Sources 2012.
- [20]: C. Bernay, M. Marchand, M. Cassir, Journal of Power Sources, 2002.
- [21]: M. G. Santarelli, M. F. Torchio, Energy Conversion and Management, 2007.
- [22]: J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, Second edition, British Library Cataloguing in Publication Data, 2003.

- [23] :M.Boillot. Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM, 2005
- [24] : V.A Pangani ,E.A Ticianelli, E.R Gonzalez, developement and electrochemical studies of gaz diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cell, Journal for Applied Electrochemistry, 1996
- [25]: Qi.Z Kaufman, Low Pt, Loading high performance cathodes of PEM fuel cells, Journal of Power Sources, 2003
- [26]: W.Y.Hsu, T.D.Gierk, Ion transport and clusting in Nafion perfluorinated membranes, Journal of Membrane Science, 1983.
- [27]: J. T. Hunatsu, M. Mizuhata, and H. Takenaka. Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor. Electrochem. Soc., 1994
- [28]: T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. J. Electrochem. Soc., 1991.
- [29]: T. Okada, G. Xie, and M. Meeg. Simulation of water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells. Electrochem. Acta, 1998.
- [30]: D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. AIChE Journal, ,1991.
- [31]: T. F. Fuller and J. Newman. Water and thermal management in solid-polymer electrolyte fuel cells. J. Electrochem. Soc.,1993.
- [32]: V. Gurau, H. Liu, and S. Kaka»c. Two-dimensionnal model for proton exchange membrane fuel cells. AIChE journal, 1998.
- [33]: P. Costamagna. Transport phenomena in polymertic membrane fuel cells. Chemical Engineering Science, 2001.
- [34]: N. Djilali and D. Lu. Influeence of heat transfert on gas and water transport in fuel cells. International Journal of Thermal Sciences, 2002.
- [35]: R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot. Transport phenomena, seconded. Wiley, 2002.
- [36]: Cadcam departement, Composants Microtechniques,COMSOL Multyphysics.
- [37]: COMSOL documentation, COMSOL Multiphysics
- [38]: COMSOL documentation,Chemical Engineering Module.

Genie des précédés