



Université ABBES LAGHROUR Khenchela

جامعة عباس لغرور خنشلة

Faculté de Sciences et Technologie

كلية العلوم و التكنولوجيا

Département de Génie Mécanique

قسم الهندسة الميكانيكية



Mémoire

de fin d'études Pour l'obtention du diplôme

MASTER (LMD)

Spécialité : Génie Mécanique

Option : Construction Mécanique

Thème

Modélisation des transferts thermiques dans un
cellule de pile à combustible a membrane
échangeuse de protons

Réalisé par :

- SAFSAF Kheireddine
- BOUZIANE Mahdi

Dirigé par : ZAMOUCHE Radia

Membres de jury

-Dr. FELLAH M

-Mr. GUESSAM A

Année universitaire : 2018-2019

Remerciement

Nous remercions avant, après, et à l'infini DIEU de nous entouré de ses grâce et claire de ses lumière, et nous avoir donné la patience,

Le courage, pour établir ce modeste travail.

Nous remercions chaleureusement notre cher encadreur et

Enseignante :

Mme : zamouche radhia

Nous tenons aussi à remercier toutes les personnes de nous avoir aidés durant la réalisation de ce travail de près et de loin.

Nous remercions tous les professeurs de notre spécialité

"GENIE MECANIQUE "

Nous remercions tous ceux qui méritent d'être citez sur cette page.

Dédicace

*À la flamme qui illumine ma vie, qui a tant souffert pour me voir
arriver un jour à mon but,*

À ma Mère

À mon Père qui me guide vers le pas de la réussite et savoir

À mes frères.

Je remercie mon binôme

À toutes mes amies

*À tous les étudiants de SCIENCES ET TECHNIQUES surtout la
spécialité:*

"GENIE MECANIQUE"

À tous les professeurs de notre matière.

Je remercie tous ceux qui méritant d'être cités sur cette page.

...Merci Infiniment...

Lettres latines

<i>Symbole</i>	<i>Description</i>	<i>unité</i>
A	surface active de la pile	(cm^2)
a	activité	-
cp	capacité calorifique	(j/mol.k)
E	tension réelle de la pile	(V)
E_{th}	tension théorique	(V)
E_{th}	tension théorique standard	(V)
e_c	largeur du canal	(μm)
e_{diff}	épaisseur de la couche de diffusion	(μm)
e_m	épaisseur de la membrane	(μm)
F	constante de faraday (f=96485 c)	(C)
g	enthalpie libre de gibbs	(j/mol)
g_f	enthalpie libre de gibbs standard	(j/mol)
h	enthalpie	(j/mol)
h_f°	enthalpie de formation à l'état standard	(j/mol)
Δh	variation d'enthalpie	(j/mol)
Δh°	variation d'enthalpie standard	(j/mol)
I	courant traversant la pile à combustible	(j/mol)
i	densité de courant de pile à combustible	(j/mol)
i_l	densité de courant limite	(j/mol)
i_0	densité de courant d'échange de la pile a combustible	(A)
$i_{0,a}$	densité de courant d'échange de l'anode	(A/m^2)
$i_{0,c}$	densité de courant d'échange de la cathode	(A/m^2)
k	conductivité thermique	(W/mk)
L	hauteur de la tranche modélisé	(μm)
L_c	hauteur de canal	(μm)
L_d	hauteur de demi-dent	(μm)
L_{vap}	chaleur latente de vaporisation de l'eau	(j/mol)
N	nombre d'avogadro	-
N_{H_2O}	densité de flux d'eau dans la membrane	($mol/m^2.s$)
n	nombre d'électrons échangés	-
p	pression	(bar)
p°	pression standard	(bar)
Φ	humidité relative	-
φ	densité de flux de chaleur	(W/m^2)

P_{H_2}	Pression partielle de l'hydrogène	(bar)
P_{O_2}	Pression partielle de l'oxygène	(bar)
P_{H_2O}	Pression partielle de la vapeur d'eau	(bar)
Q_V	Sources de chaleur volumique	(W/m ³)
Q_S	Sources de chaleur surfacique	(W/m ²)
Q_{react}	Sources de chaleur due à la réaction chimique	(W/m ²)
Q_{act}	Sources de chaleur due aux surtension d'activation	(W/m ²)
Q_{ohm}	Sources de chaleur due aux surtension ohmique	(W/m ²)
Q_{conc}	Sources de chaleur due aux surtension de concentration	(W/m ²)
Q_{cond}	Quantité de la chaleur nécessaire à la condensation	(W/m ²)
Q_{vap}	Quantité de la chaleur nécessaire à la vaporisation	(W/m ²)
q	Chaleur dégagée lors de la réaction chimique	(j/mol)
R	Constante des gas parfait (R=8.314J/mol.k)	(j/mol.K)
R_{mem}	Résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons	(Ω)
r_M	Résistance spécifique de la membrane	($\Omega.cm$)
S	Entropie	(j/mol.K)
S°	Entropie à l'état standard	(j/mol.K)
ΔS	Variation d'entropie	(j/mol.K)
ΔS°	Variation d'entropie standard	(j/mol.K)
T	Température	(K)
TP	Température de fonctionnement de la pile	(K)

Lettres grecque

Symbole	Description	Unité
η_{act}	Surtension d'activation	(V)
η_{act}^a	Surtension d'activation à l'anode	(V)
η_{act}^c	Surtension d'activation à la cathode	(V)
η_{conc}	Surtension de concentration	(V)
η_{conc}^a	Surtension de concentration à l'anode	(V)
η_{conc}^c	Surtension de concentration à la cathode	(V)
η_{ohm}	Surtension ohmique	(V)
α	Coefficient de transfert de charge	(-)
α_a	Coefficient de transfert électronique de l'anode	(-)
α_c	Coefficient de transfert électronique de cathode	(-)

Indices et exposants

A	ANODE
act	activations
c	Cathode
conc	CONCENTARION
cond	condensation
diff	doffuseur
liq	liquide
mem	membrane
ohm	ohmique
reac	réaction
tot	total
th	théorique
v	vapeur
vap	vaporisation
°	Etat standard

Abréviations

AFC	Alkaline Fuel cell
AME	Assemblage Membrane Electrode
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
GDL	Couche de Diffusion Carbonée (de gaz) « Gas Diffusion Layer
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
PAC	pile à combustible

Sommaire

Chapitre I : Généralité sur les piles à combustible

I.1 Introduction	3
I.2 Historique	3
I.3 Fonctionnement générale d'une pile à combustible	5
I.4 Les différents types des piles à combustible	6
I.4.1. Les piles alcalines (AFC)	6
I.4.2. Les piles à membranes polymères échangeuses de protons (PEMFC)	7
I.4.3. Les piles à acide phosphorique (PAFC)	7
I.4.4. Les piles à carbonates fondus (MCFC)	7
I.4.5. Les piles à oxydes solides (SOFC)	7
I.4.6. Les Piles à méthanol directes (DMFC)	8
I.5 Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)	9
I.5.1 Principe de fonctionnement des PEMFC	10
I.5.2. Structure d'une cellule de pile à combustible PEMFC	11
I.5.2.1. La Membranes protoniques	12
I.5.2.2. Les plaques bipolaires	12
I.5.2.3. Les Couches de diffusion	13
I.5.2.4. Assemblage membrane- électrodes	13

Chapitre II : Thermodynamique et caractéristique électriques des PEMFC

II.1 Introduction	15
II.2 Approche thermodynamique	15
II.2.1. Energie totale	16
II.2.2. Energie dissipée sous forme de chaleur	17
II.2.3. Energie transformable en énergie électrique	17
II.2.4. Dépendance à la température	18
II.3. Caractéristique électrique d'une pile à combustible	19
II.3.1. La tension théorique (idéal)	19
II.3.1.1. La tension théorique standard	19
II.3.1.2. Influence de la pression et de la température	20

II.3.2. La tension réel.....	21
II.3.3. Etude des phénomènes de surtension.....	21
II.3.3.1. Surtension d'activation (zone 1)	22
II.3.3.2. Surtension ohmique (zone 2)	22
II .3.3.3. Surtensions de concentration (zone 3)	24
II.4. Production de chaleur dans cellule d'une PEMFC.....	25
II.4.2. Expression des sources de chaleur	26
II.4.2.1. Sources de chaleur due à la réaction chimique	26
II.4.2.2. Sources de chaleur dues aux phénomènes de surtension.....	27
II.4.2.3. Sources de chaleur due aux phénomènes de changement de phase	27

Chapitre III : Modélisation du transfert thermique dans le cœur d'une PEMFC

III.1. Introduction	28
III.2. Présentation du problème	28
III.3. Equation d'énergie	29
III.4. Les hypothèses simplificatrices	29
III.5. Conditions aux limites	30
III.6. Méthode numérique	30
III.6.1. Maillage du domaine d'étude	30
III.6.2. Discrétisation de l'équation d'énergie	31
III.6.3. Discrétisation des conditions aux limites	33
III.6.4. Système d'équations obtenu	33
III-7. Résolution du système d'équations.....	35
III.8. Organigramme de calcul	35

Chapitre IV : Résultats et discussion PEMFC

IV.1. Introduction	37
IV.2. Résultats de simulation	38
1- Influence de la densité de courante sur le profil de température	39
2- Influence de l'humidité de la membrane sur le profil de la température.....	40
3- Influence de la conductivité thermique des diffuseurs sur le profil de température .	41
4- Influence de la température de fonctionnement sur le profil de température	42
Conclusion générale	43

Liste de figure

Figure I.1 : Entrées/sorties d'une pile à combustible	3
Figure I.2 : Schéma expérimental original de Sir William Grove	3
Figure I.3 : Fonctionnement d'une pile à combustible.....	6
Figure I.4 : schéma de principe de fonctionnement d'une pile PEMFC	11
Figure I.5 : Structure d'un empilement de cellule PEMFC	11
Figure I.6 : la structure chimique du Nafion.	12
Figure I.7 : Représentation schématique de l'Assemblage membrane- électrodes.	14
Figure II.1 : Allure schématique d'une courbe de polarisation.....	21
Figure II.2. Distribution des source des chaleurs dans une cellule de PEMFC	25
Figure III.1 : Présentation du domaine d'étude.....	28
Figure III.2 : Présentation du maillage du domain d'étude	30
Figure 1 : Représentation du volume de contrôle à une interface entre deux milieux	32
Figure IV.1 : Profile de température à différentes densités de courant	39
Figure IV.2 : Profils de température à différentes humidités relatives	40
Figure IV.3 : Profils de température pour différentes valeurs de conductivité	41
Figure IV.5 : profils de température pour différentes valeurs. $\dot{a} i$	44

Liste des tableaux

Tableau I.1: Caractéristiques des différentes piles à combustible.	8
Tableau I.2: Réaction à l'anode et la cathode pour chaque PAC.	9
Tableau II.1: Données thermodynamiques des composants	16
Tableau II. 2: Coefficients des chaleurs spécifiques des gaz	19

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

De nos jours, on parle de plus en plus du changement climatique et de la pollution de l'air qui sont des problèmes majeurs à travers le monde à cause de l'utilisation massive des énergies fossiles. Ces dernières, qui assurent 85% de l'approvisionnement mondial [1], mais ne sont en effet pas tenables sur le long terme, d'une part parce que leurs coûts d'exploitation vont considérablement augmenter à cause de l'épuisement des réserves fossiles et d'autre part parce que ces énergies sont largement responsables des émissions de CO₂, gaz qui entraîne le réchauffement de la planète. Ces émissions des gaz à effet de serre ont augmenté de 10 % depuis 1990. Dans tous ces problèmes, il est indispensable à chercher des solutions efficaces et durables.

Le développement des nouvelles énergies est un défi majeur du 21^e siècle pour avoir des alternatives aux énergies fossiles. Ces nouvelles énergies s'appellent les énergies renouvelables qui sont variées et quasiment inépuisables. Des installations utilisant l'énergie solaire, éolienne, hydraulique et la biomasse fonctionnent dans de nombreuses régions du monde, elles deviennent de plus en plus efficaces et rentables.

Dans ce contexte, l'hydrogène est régulièrement cité comme un vecteur d'énergie d'avenir car il est très présent dans notre univers mais n'est pas une source d'énergie. En effet, sa production nécessite une source d'énergie fossile (nucléaire, pétrole) ou renouvelable (solaire, éolienne...) De plus, l'hydrogène est un carburant non polluant et non toxique dont la combustion ne rejette que de l'eau.

Son utilisation dans les piles à combustible est beaucoup plus efficace par une conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique. De ce fait, les piles à combustible connaissent actuellement un regain d'intérêt tant sur le plan industriel qu'en recherche. Parmi elles, on trouve la pile à combustible à membrane échangeuse de protons ou PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) Ces piles font l'objet de nombreuses recherches actuellement.

Les performances d'une PAC dépendent essentiellement des conditions de fonctionnement tels que l'humidité relative, la température de Cette dernière, mesurée par des thermocouples intégrés dans les plaques bipolaires, est considérée comme uniforme dans toute l'épaisseur de la cellule élémentaire, Cependant l'existence des différentes sources de chaleur due aux phénomènes électrochimiques produit un gradient de température dans le

INTRODUCTION GENERALE

cœur de la pile et par la suite un échauffement de cette dernière ce qui nécessite un refroidissement interne par un circuit d'eau, En outre, la membrane a une basse tolérance pour le gradient de la température qui peut conduire à un assèchement de la membrane et de sa dégradation.

Objectif du mémoire.

Ce travail est une modélisation bidimensionnelle des transferts thermiques dans une cellule d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons afin de présenter la distribution de températures et d'estimer les zones chaudes dans l'épaisseur de l'AME. Par la suite, On va étudier l'influence de quelques paramètres sur l'élévation de la température dans le cœur de la pile.

Structure du mémoire

Nous avons organisé notre mémoire en quatre chapitres :

Après une introduction générale, le premier chapitre commence par une présentation historique de la pile à combustible, le fonctionnement général des piles à combustible et les différentes technologies existantes. On s'intéresse ensuite tout particulièrement à la filière des piles à combustible à membrane échangeuse de protons qui est l'objet de cette étude. On présente alors le principe de fonctionnement, une description détaillée de chaque élément constituant une cellule ainsi que le générateur pile à combustible. Enfin, la dernière partie de ce chapitre concerne les domaines d'application.

Le deuxième chapitre est divisé en deux parties : La première partie concerne des notions de base sur la thermodynamique et les caractéristiques électriques de la pile à combustible. La seconde partie concerne la production de chaleur dans une cellule d'une PEMFC, on a alors présenté les expressions des différents types de source de chaleur.

Le troisième chapitre est consacré à la modélisation numérique bidimensionnelle du transfert technique dans le cœur d'une pile à combustible.

Dans le quatrième chapitre, nous exposons les résultats de la simulation dans le but d'illustrer l'influence de divers paramètres (la densité de courant, l'humidité relative de la membrane,...) sur la distribution de température dans le cœur de la pile.

Le mémoire se termine par une conclusion générale.

I.1 Introduction

Les piles à combustible apparaissent comme l'un des moyens de production d'énergie électrique pour le futur, en parallèle des énergies renouvelables, parce qu'elles ne produisent pas de polluants. Les piles à combustible sont des dispositifs électrochimiques qui convertissent directement l'énergie chimique de la réaction d'un carburant et d'un oxydant (habituellement hydrogène et l'oxygène) en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur et de l'eau Figure (I-1). Contrairement aux batteries, qui sont des dispositifs de stockage d'énergie.

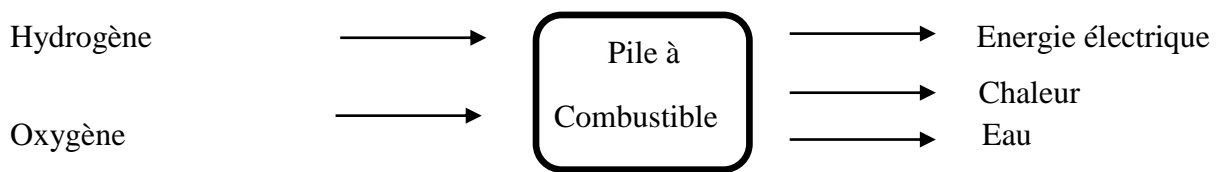


Figure I.1 : Entrées/sorties d'une pile à combustible

I.2 Historique

En 1802, sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse de l'eau et il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène [5].

En 1839-1842, William R. Grove réalise le premier modèle de laboratoire de pile à combustible. Il a publié "On voltaic Series and the Combination of Gases by of platinum," qui décrivait la Première pile à combustible faite avec des électrodes en platine trempées dans de l'acide sulfurique. Il s'est inspiré du processus d'électrolyse, et voulait savoir s'il pouvait le faire fonctionner à l'envers Figure (I.2)

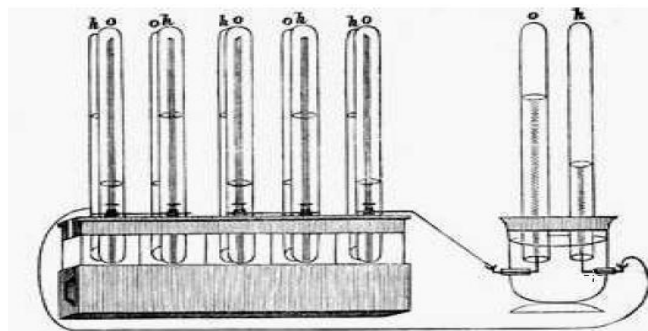


Figure I.2 : Schéma expérimental original de Sir William Grove

Cette technique fut mise en sommeil devant le développement plus rapide des générateurs thermiques et des accumulateurs et piles électriques aux environs des années 1860. En 1889, L. Mond et C. Langer apportent des perfectionnements dans la pile notamment avec l'introduction de catalyseurs (noir de platine) ou des électrolytes pouvant être continus dans des Matrices poreuses en plâtre ou en amiante.

En 1921, E. Baur met en évidence l'importance de la cinétique. Il met au point une cellule fonctionnant à haute température (1000°C), avec une anode de carbone, une cathode à base d'oxyde de fer et des carbonates alcalins comme électrolytes. Cette technique de production d'électricité tomba dans l'oubli jusqu'à ce qu'en 1932, un autre scientifique anglais, Sir Francis Thomas Bacon entreprend de développer un dispositif opérationnel à partir de l'expérience de William R. Grove. Ses travaux aboutissent vingt ans plus tard à la réalisation d'un premier prototype de pile hydrogène /oxygène avec un électrolyte alcalin et des électrodes poreuses de nickel et d'oxydes de nickel, fonctionnant entre 80 et 200°C à une pression de 40 atmosphères d'une puissance de 1KW en 1953, puis 5KW en 1959.

Ce n'est qu'au début des années 60 que la technologie des piles à combustible a connu de grandes avancées notamment ses applications dans le domaine spatial. Ces piles d'une puissance de quelques kilowatts, ont servi de générateur pour les véhicules spatiaux 'habites Gemini' en 1963 et 'Apollo' en 1968. Les astronautes consommaient même l'eau produite par les piles.

Au cours des années 70, les recherches menées sont essentiellement fondamentales et visent à améliorer les différents composants de la pile : électrodes, électrolyte, plaques bipolaires... En 1970, Dupont met au point la membrane Nafion qui sert d'électrolyte à une grande partie des piles de type PEM. Au début des années 80, malgré quelques réussites, les piles restent coûteuses, de faible durée de vie et trop peu compactes pour trouver une application commerciale. Les recherches s'essouffent et les travaux se ralentissent dans la plupart des pays.

L'engouement pour les piles est cependant retombé, vu les faibles puissances et durées de vie et un intérêt commercial limité. Depuis le début des années 1990, elles suscitent un nouvel intérêt qui semble s'être encore accru durant les années 2003-2006. En effet, la production d'énergie devient un enjeu capital dans le contexte d'appauvrissement des ressources en énergies fossiles. De plus, les recherches effectuées dans les années 1970-1980 ont débouché sur de nombreux progrès technologiques, avec notamment la mise au point des

membranes conductrices de protons Nafion. Ceci a permis de gagner énormément en capacité et surtout, cela a donné naissance de nouvelles perspectives pour les piles PEMFC.

De nombreuses recherches ont été menées sur ce sujet, sans que les piles arrivent à remplacer les moteurs à combustion interne sur le marché commercial. En fait, l'histoire de la recherche sur les piles à combustible est ponctuée par de longues périodes d'inactivité, suivies de période d'activité intense. Nous sommes actuellement dans le seconde cas, et nous espérons que cette fois-ci les piles à combustible pourront enfin mettre en œuvre leur immense potentiel.

I.3 Fonctionnement générale d'une pile à combustible

Une pile à combustible est un système fonctionnant selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau, qui permet de convertir de l'énergie chimique, libérée lors d'une réaction d'oxydoréduction, en énergie électrique.

Cette réaction se produit au sein d'une structure élémentaire, appelé cellule essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par une membrane solide ou liquide selon le type de la pile permettant le passage des ions. L'anode est alimentée en combustible (hydrogène, méthanol ou hydrocarbure par exemple) et la cathode alimentée en comburant (oxygène ou air le plus souvent) [6].

L'oxydation du combustible produit des électrons circulant dans un circuit externe qui crée un courant électrique.

Ces cellules peuvent être associées en série, connectées par des plaques bipolaires, afin de fournir la tension désirée. Le principe de fonctionnement reste alors basé sur un échange d'électrons, en revanche l'équation de la réaction et par conséquent les rejets sont différents.

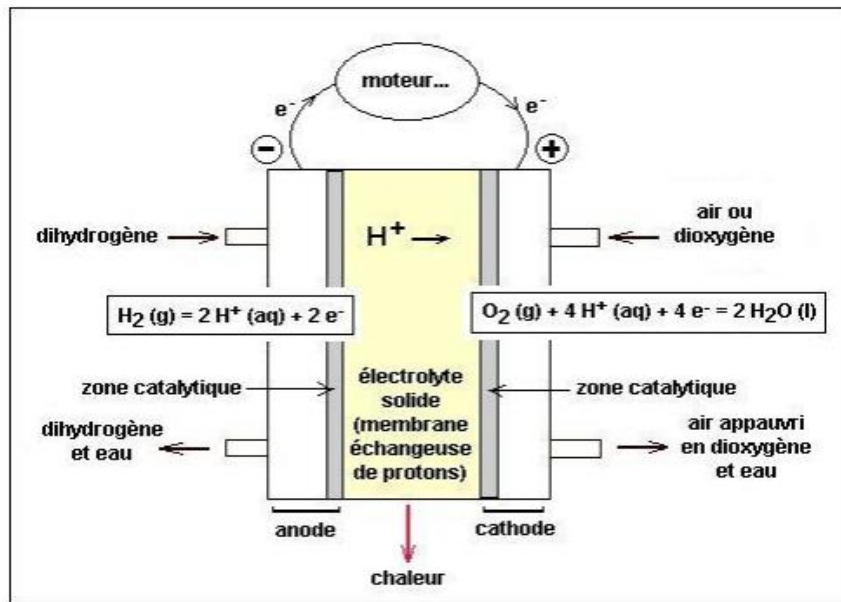


Figure I.3 : Fonctionnement d'une pile à combustible

I.4 Les différents types des piles à combustible

Il existe plusieurs type de pile à combustible, elles sont généralement classées selon la nature de leur électrolyte, leur température de fonctionnement,leur architecture et les domaines d'application dans lesquels chaque type peut être utilisé.

Nous pouvons distinguer six types de pile soit :

- Les piles alcalines (AFC : Alkaline Fuel Cell)
- Les piles à membranes polymères échangeuses de protons (PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
- Les piles à acide phosphorique (PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell)
- Les piles à carbonates fondus (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell)
- Les piles à oxydes solides (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)
- Les Piles à méthanol directes (DMFC : DirectMethanolFuelCell)

I.4.1. Les piles alcalines (AFC)

Les piles alcalines AFC sont les plus anciennement développées, elles ont été utilisées pour les programmes spatiaux de la NASA. Elles ont un électrolyte liquide constitué d'une solution d'hydroxyde de potassium dont la concentration est généralement de 30 à 45%(8à 30 mol par litre),elles fonctionnent à des températures comprise entre 60°C et 90°C, à la pression atmosphérique mais cette température peut être plus élevée dans le cas d'un

fonctionnement sous pression (pile Bacon) ou avec un électrolyte très concentré (pile Apollo)[6], elles ont été utilisées dans les applications spatiales (Apollo), automobiles et militaires (sous-marins et véhicules armés).

I.4.2. Les piles à membranes polymères échangeuses de protons (PEMFC)

Les piles PEMFC a été utilisée pour la première fois par les missions spatiales de la NASA dans les années 60. Cette technologie a connu des progrès énormes dans les années 80, notamment avec l'arrivée de nouvelles membranes telles que le Nafion utilisé en tant qu'électrolyte. La température de fonctionnement de la PEMFC est de 80 °C ou plus. C'est ce type de pile qui fait actuellement l'objet de la majorité des recherches. Comme son nom l'indique, l'électrolyte de cette pile est un polymère conducteur ionique. Le combustible utilisé est l'hydrogène.

I.4.3. Les piles à acide phosphorique (PAFC)

Les piles à combustible à acide phosphorique PAFC, sont utilisent de l'acide phosphorique concentré (100 %) comme un électrolyte immobilisé dans une matrice de carbure de siliciums [7]. Leur température de fonctionnement envieront (200 °C), pour des pressions allant jusqu'à 6 atmosphères. La PAFC est peu sensible au CO, et apparaît comme la plus utilisée pour des applications commerciale, et aussi utilisées pour des applications stationnaires, en tant que générateur électrique.

I.4.4. Les piles à carbonates fondus (MCFC)

Les piles à combustible à carbonate MCFC utilisent comme électrolyte un mélange de carbonate de lithium et de potasse, ou de carbonate de lithium et de sodium, et leur température de fonctionnement en suite entre 600 et 700[6]. Elles trouvent leur application dans la cogénération de moyenne à forte puissance, voire de production uniquement d'électricité. Leur développement a commencé plus récemment, elles sont donc considérées comme des piles de seconde génération.

I.4.5. Les piles à oxydes solides (SOFC)

Les piles à combustibles à oxyde électrolyte solide sont les piles fonctionnant aux plus hautes températures, de 800 à 1000°C[8]. Ce qui en fait une des piles les plus rentables au niveau énergétique, Par ailleurs elles sont potentiellement plus intéressantes par leur

rendement électrique élevé (50 % à 70 %). En effet, cette pile étant généralement utilisée en stationnaire l'eau à très haute température en sortie de pile, passe sur des turbines et génère ainsi de l'électricité. Cette température élevée pose cependant des problèmes, notamment en ce qui concerne la résistance thermique des divers composants.

I.4.6. Les Piles à méthanol directes (DMFC)

Les DMFC sont des types de pile spéciale, car à la différence des autres piles alimentées en Hydrogène, elles sont alimentées directement en méthanol. En effet le méthanol et L'hydrogène sont avec le glycol, l'ammoniac et l'hydrazine les rares réactifs qui ont des Caractéristiques d'oxydation suffisamment intéressantes pour pouvoir être utilise dans les piles à combustible fonctionnant à basse ou moyenne température, C'est un type de pilerelativement nouveau, ce qui fait que de nombreuses et significatives améliorations ont déjà été réalisées ces dernières années au niveau du cœur de pile (densité, puissance, rendement et durée de vie).

Les différents types de piles à combustible sont rappelés dans le tableauI.1

Type depile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom	Alcaline Fuel Cell	Polymer Exchange Membrane Fuel Cell	Direct Methanol Fuel cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxyde Fuel Cell
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique	Li ₂ CO ₃ et K ₂ CO ₃ fondu dans une matrice Li ₂ AlO ₂	ZrO ₂ et Y ₂ O ₃
Ions dans l'électrolyte	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Niveau de température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H ₂	H ₂ (pur ou reformé)	Méthanol	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)
Oxydants	O ₂ (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines l'applications	Spatial	Automobiles Portable Cogénération Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération Production centralisée d'électricité Maritime	Cogénération Production centralisée d'électricité Automobile (APU) Maritime
Niveau de développement	Utilisée	Prototypes	Prototypes	Technologie mûre	Prototypes	Prototypes

Tableau I.1: Caractéristiques des différentes piles à combustible[9].

Les différentes réactions à l'anode et à la cathode des différents types de piles à combustible sont présentées dans le tableau I.2:

Nom	Réaction à l'anode	Réaction à la cathode
AFC	$\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{OH}^-$
PEMFC	$\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
DMFC	$\text{CH}_3 \text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{H}^+ + \text{CO}_2 + 6\text{e}^-$	$3/2 \text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 3\text{H}_2\text{O}$
PAFC	$\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
MCFC	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$1/2 \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-}$
SOFC	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}^{2-}$

Tableau I.2: Réaction à l'anode et la cathode pour chaque PAC [10].

I.5 Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

La pile à combustible à membrane échangeuses de proton (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) est une pile qui fonctionne avec de l'air (Oxygène) et de l'hydrogène. Le rendement des PEMFC est de l'ordre de 40 à 50 %. Sa puissance varie entre 0.1 et 500 KW, sa température de fonctionnement varie entre 60 et 100°C [11]. Actuellement, les PEMFC bénéficient de plus d'attention que les autres piles à combustibles, de par leurs applications polyvalentes et multiples dans l'automobile aussi bien que dans les domaines stationnaires et portables. Elles présentent en effet de nombreux avantages:

- Sa température de fonctionnement relativement basse laisse envisager une technologie simplifiée pour assurer un démarrage rapide et une grande souplesse de fonctionnement= et leur large gamme de puissance possible.
- Elle est de technologie « tout solide » et donc peut à la fois prétendre à des durées de vie sensiblement supérieures aux piles à électrolyte liquide.
- Enfin elle est insensible à la présence de CO_2 dans l'air contrairement à la filière alcaline (Piles à électrolyte liquide)[11].

Cependant, elles présentent encore de nombreux problèmes qui doivent être réglés:

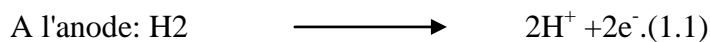
- Elles sont très sensibles au monoxyde de carbone(CO).
- Leur faible température de fonctionnement qui ne permet pas de valoriser la chaleur en particulier pour les applications stationnaires.

- Son coût global (catalyseurs platinés, plaques bipolaire et membrane protonique) plus cher.

I.5.1 Principe de fonctionnement des PEMFC

Une pile à combustible de type PEMFC est constituée d'un empilement de cellules électrochimiques en série. Chaque cellule est composée de deux électrodes, une anode et une cathode, séparées par un électrolyte (un matériau qui bloque le passage des électrons). L'anode est chargée en H₂ provenant d'un réservoir. La cathode est chargée en O₂ provenant de l'air.

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



Dans l'anode les molécules d'H₂ se dissocient. Les ions H⁺ diffusent dans l'électrolyte, les électrons circulent dans un circuit externe : un courant électrique continu est créée.



Dans la cathode, électrons, ions H⁺ et oxygène se combinent pour former l'eau. La réaction produit de la chaleur qui peut être récupérer. La pile à combustible continue de fonctionner tant qu'elle est approvisionnée en réactifs.

Ces demi-réactions sont catalysées, à l'aide de platine en général, pour augmenter les cinétiques de réactions, relativement lentes aux faibles températures de fonctionnement de la pile. Un schéma de fonctionnement est donné sur la figure (I.4).

Finalement, le bilan de la réaction globale est:



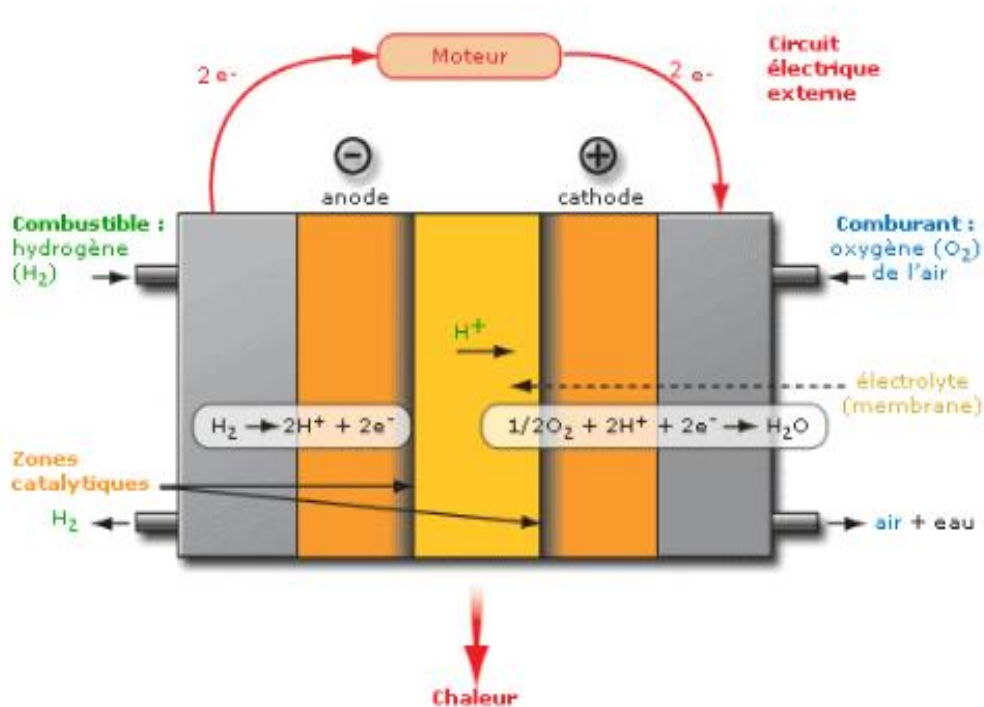


Figure I.4: schéma de principe de fonctionnement d'une pile PEMFC [12].

I.5.2. Structure d'une cellule de pile à combustible PEMFC

L'élément de base principal du cœur de la pile est la cellule élémentaire. Celle-ci est constituée d'un empilement regroupant les électrodes (anode et cathode), l'électrolyte (membrane), les couches de diffusion et les plaques bipolaires.

La Figure(I.5), illustre ces différents composants de la cellule.

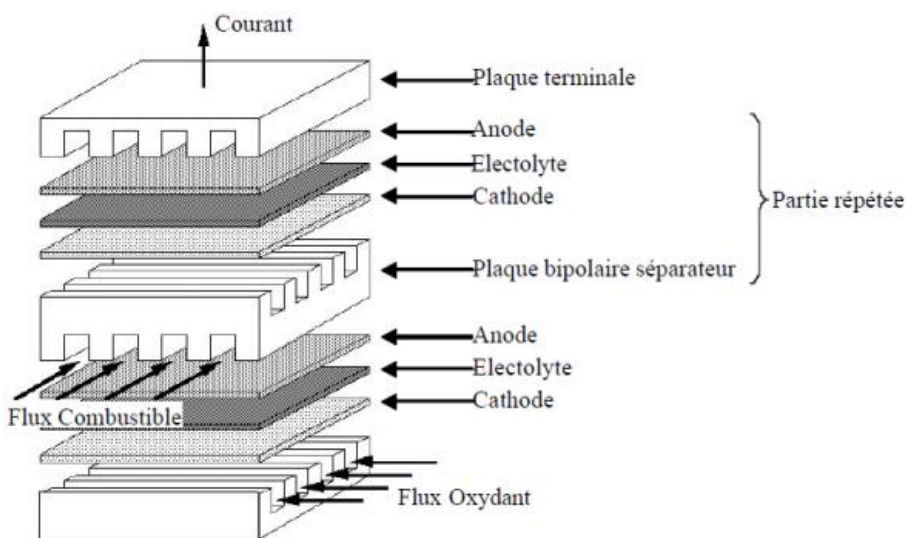


Figure I.5: Structure d'un empilement de cellule PEMFC

I.5.2.1. La Membranes protoniques

L'électrolyte solide polymère, conducteur protonique, doit assurer le passage des protons à l'intérieur de la pile grâce à sa conductibilité ionique (tout en bloquant le passage des électrons qui doivent circuler dans le circuit extérieur pour produire l'énergie électrique correspondant à la combustion du combustible dans l'oxygène), c.-à-d. permettant de transférer des protons de l'anode vers la cathode [12], de plus la membrane protonique doit être stable mécaniquement, chimiquement et thermiquement, généralement l'épaisseur de la membrane polymère comprise entre 50 μm et 150 μm , et la résistivité des matériaux polymères conducteurs de protons dépend de différents facteurs tels que la température, la concentration en groupement ionique et la concentration en eau dans la membrane [7]. Aussi les membranes fonctionnent à une température entre 60 et 90°C et à pressions de 1 et 5 bar.

Le matériau standard utilisé pour fabriquer les membranes des piles PEMFC est le Nafion, qui a une structure de base un poly-tetrafluéthylène (PTFE) qui est inerte dans un environnement oxydant ou réducteur, et qui peut supporter de 1-5 bars. Sa structure est représentée dans la figure suivante :

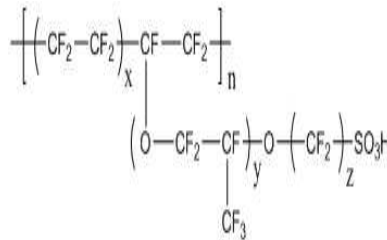


Figure I.6: la structure chimique du Nafion.

I.5.2.2. Les plaques bipolaires

Ce sont les plaques qui sont en contact avec la surface des électrodes et qui permettent sur toute la surface de l'électrode [7] :

- ✓ La distribution et la séparation des gaz à l'anode et à la cathode.
- ✓ L'évacuation des produits formés (l'eau à l'anode).
- ✓ La collecte des électrons (du courant).

Les plaques bipolaires sont en général réalisées en graphite usiné ou en métal résistant à la corrosion. Les canaux de distribution des réactifs sont gravés dans ces plaques. Une mousse métallique peut également jouer ce rôle, généralement le matériau qui constitue les plaques bipolaires est caractérisé de [12]:

- ✓ Etre imperméable pour l'hydrogène et l'oxygène (rappelons que l'hydrogène est l'atome le plus petit sur la planète et que le dihydrogène est un gaz très volatile).
- ✓ Etre assez friable pour permettre la création des canaux d'alimentation en gaz, et éventuellement les canaux de refroidissement, aux dessins plus ou moins complexes.
- ✓ Etre un bon conducteur thermique pour évacuer la chaleur de réaction.
- ✓ Etre chimiquement inerte (entre autres, résisté à la corrosion qui est favorisée par une concentration d'oxygène).
- ✓ Etre un bon conducteur électronique.

Les problèmes inhérents aux plaques bipolaires sont les suivants :

- ✓ Optimisation du circuit de distribution des réactifs par simulation numérique des écoulements.
- ✓ Recherches de nouveaux matériaux de plus faible coût.
- ✓ Résolution des problèmes de corrosion des plaques bipolaires métalliques.

I.5.2.3. Les Couches de diffusion

Les couches de diffusion ont pour rôle :

- ✓ Permettre le transfert des électrons de l'anode vers la cathode.
- ✓ assurer une répartition uniforme des réactifs sur la surface des électrodes
- ✓ de faciliter l'évacuation de l'eau et de la chaleur.
- ✓ Ces couches doivent donc être conductrices et poreuses. Des feutres carbonés ou des mousses métalliques sont généralement utilisées.
- ✓ Les composants des couches de diffusion doivent garantir une alimentation uniforme en gaz afin d'éviter les points chauds (dus au caractère isotherme de la réaction électrochimique) qui peuvent provoquer des fissures dans l'électrode. Ils doivent avoir aussi une bonne inertie chimique du fait qu'ils sont dans un milieu très corrosif.

I.5.2.4. Assemblage membrane- électrodes

Une pile à combustible est constituée d'un empilement de cellules qui forment un stack. Ces cellules élémentaires sont constituées de l'assemblage membrane-électrode (AME). Qui est le cœur de la pile à combustible. Il se compose d'une membrane d'électrolyte de polymère solide serrée entre deux électrodes de carbone poreuses. Un catalyseur à base de

platine est intégré entre la membrane et les électrodes. La figure suivante représente l'assemblage membrane-électrodes.

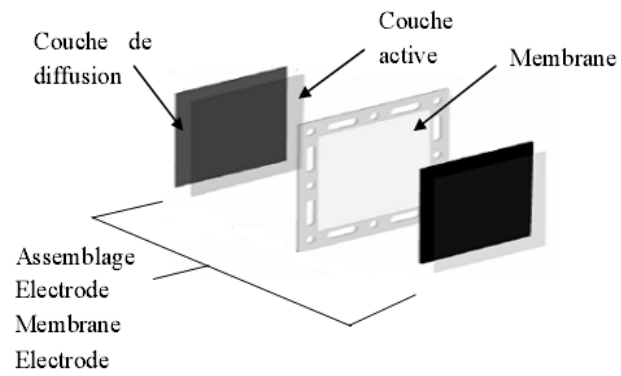


Figure I.7: Représentation schématique de l'Assemblage membrane- électrodes.

II.1 Introduction

La caractéristique principale d'une pile à combustible est de transformer directement l'énergie chimique d'une réaction en énergie électrique, le complément étant perdu sous forme de chaleur. Cette quantité de chaleur dégagée dépend fortement des conditions de fonctionnement. Comme les réactions électrochimiques ne sont pas les mêmes dans les électrodes anode et cathode, les sources de chaleurs sont différentes et l'empilement des couches de natures différentes constituant la cellule, sont responsables de la non uniformité du champ de température. Il est alors difficile de garder la température de la pile uniforme.

Dans ce chapitre, nous allons comprendre le fonctionnement thermodynamique et électrochimique de la pile à combustible.

II.2 Approche thermodynamique

Généralement, un bilan d'énergie nécessite la connaissance de l'énergie apportée à un système et de celle qu'il fournit. Dans le cas de la pile à combustible, l'énergie apportée est l'énergie chimique contenue dans les gaz entrant dans la pile. L'énergie fournie par la pile est l'énergie électrique et l'énergie thermique. Ces derniers sont faciles à quantifier. Pour la thermique, on utilise le flux de chaleur, et pour l'électricité, le produit du courant par la tension permet de calculer la puissance électrique. Pour pouvoir comprendre le fonctionnement thermodynamique, il est impératif de connaître ses principes de base, le premier principe et le second principe dont résultent les relations: enthalpie, entropie et l'enthalpie libre de Gibbs. L'introduction de ces grandeurs thermodynamiques permet de définir respectivement l'énergie totale fournie au système, la part dissipée en chaleur et finalement l'énergie électriques disponible.

L'ensemble des données thermodynamiques utilisées sont données dans le tableau (II.1). Ces valeurs correspondent aux conditions standards de température et de pression. L'état standard se définit comme l'état d'un constituant pur à pression atmosphérique et à température ambiante, c'est-à-dire à $T = 25^{\circ}\text{C}$ (298 K), $P = 1$ bar.

élément	Grandeurs thermodynamiques				
	M g/mol	C_p J/mol.K	h_f° kJ/mol	S° J/mol.K	g_f° kJ/mol
H ₂	2	28,8	0	130,68	0
O ₂	32	29	0	205,14	0
H ₂ O _{liq}	18	75,29	- 285,83	69,61	- 237,13
H ₂ O _{vap}	18	33,58	- 241,82	188,83	- 228,57

Tableau II.1: Données thermodynamiques des composants de la réaction de combustion de l'hydrogène dans les conditions standard[18].

II.2.1. Energie totale

Lors de la réaction, le système reçoit une énergie totale qui peut être définie à l'aide de la notion d'enthalpie. Cette grandeur est notée h , est une fonction d'état de la thermodynamique pour une pression et une température données. La variation de cette grandeur Δh caractérise la « variation d'énergie chimique » du système thermochimique. L'enthalpie (ou la chaleur) d'une réaction chimique est la différence entre l'enthalpie de formation des produits et des réactifs.

Dans le cas d'une pile à combustion PEMFC, la réaction chimique est :



Il est alors facile de déduire l'enthalpie totale fournie au système, par la connaissance des enthalpies de chaque composant. En respectant les coefficients stœchiométriques de la précédente réaction, il vient :

$$\Delta h_{tot}^\circ = h_{H_2O}^\circ - h_{H_2}^\circ - 1/2 h_{O_2}^\circ \tag{II.2}$$

Par définition, l'enthalpie de formation des corps simples dans les conditions standards de température et de pression est nulle. L'énergie totale fournie au système est égale à :

- Si l'eau est produite sous forme liquide :

$$\Delta h_{tot}^\circ = h_{H_2O_{liq}}^\circ = -285,8 \frac{kJ}{mol_{H_2}} \tag{II.3}$$

- Si l'eau est produite sous forme vapeur :

$$\Delta h_{tot}^\circ = h_{H_2O_{vap}}^\circ = -241,8 \frac{kJ}{mol_{H_2}} \tag{II.4}$$

II.2.2. Energie dissipée sous forme de chaleur

Une partie d'énergie totale de la réaction est nécessairement dissipée sous forme de chaleur, compris dans les conditions idéales. Elle dépend des variations d'entropie des composantes du système. Cette grandeur, notée S , est une fonction d'état permettant de formuler le seconde principe de la thermodynamique.

A partir de l'équation de la réaction (II.1) et de l'entropie standard des éléments tableau (II.1) on peut calculer la variation d'entropie du système lors de la réaction comme suit :

$$\Delta S_{tot}^{\circ} = S_{H_2O}^{\circ} - S_{H_2}^{\circ} - 1/2 S_{O_2}^{\circ} \quad (II.5)$$

- Si l'eau est produite sous forme liquide on obtient alors :

$$\Delta S_{tot}^{\circ} = -163,3 J/mol_{H_2} \cdot K \quad (II.6)$$

- Si l'eau est produite sous forme vapeur:

$$\Delta S_{tot}^{\circ} = -44,42 J/mol_{H_2} \cdot K \quad (II.7)$$

L'entropie de réaction est dépendante de la pression et de la température. L'augmentation de l'entropie du système est responsable d'un dégagement de chaleur q à température fixée ($T = 298$ K) qui est donnée par :

$$q = T \Delta S_{tot}^{\circ} \quad (II.8)$$

- Si l'eau est produite sous forme liquide:

$$q = T \Delta S_{tot}^{\circ} = -48,7 kJ/mol_{H_2} \quad (II.9)$$

- Si l'eau est produite sous forme vapeur:

$$q = T \Delta S_{tot}^{\circ} = -13,23 kJ/mol_{H_2} \quad (II.10)$$

II.2.3. Energie transformable en énergie électrique

Enfin, l'énergie qui reste disponible au système correspond au travail réversible. Cette énergie est donnée par l'enthalpie libre de Gibbs, notée g , est une fonction d'état qui s'écrit :

$$g = h - TS \quad (II.11)$$

On peut alors en déduire que les variations d'enthalpie libre à température constante correspondent à la différence entre la variation d'énergie totale du système Δh (variation d'enthalpie) et celle dissipée sous forme de chaleur $T\Delta S$:

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta S = \Delta h - q \quad (II.12)$$

Dans les conditions standards:

- Pour l'eau produite à l'état liquide :

$$\Delta g_{tot}^{\circ} = -237,1 \text{ kJ/mol}_{H_2} \quad (\text{II.13})$$

- Pour l'eau produite à l'état vapeur:

$$\Delta g_{tot}^{\circ} = -228,57 \text{ kJ/mol}_{H_2} \quad (\text{II.14})$$

II.2.4.Dépendance à la température

La thermo dépendance de l'enthalpie et de la variation d'entropie de la réaction est donnée à l'aide de la variation de la capacité calorifique à pression constante ΔC_p par :

$$\Delta h_{tot}(T) = \Delta h_{tot}^{\circ} + \Delta h = \Delta h_{tot}^{\circ} + \int_{298,15}^T \Delta C_p dT \quad (\text{II.15})$$

$$\Delta S_{tot}(T) = \Delta S_{tot}^{\circ} + \Delta S = \Delta S_{tot}^{\circ} + \int_{298,15}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} \quad (\text{II.16})$$

La chaleur spécifique C_p de n'importe quel gaz est en fonction de la température. D'après la recherche bibliographique, elle a deux relations empiriques. Dans le travail de **Y. Yunzhen et al.** [19], la relation utilisée est la suivant:

$$C_p = a + b \cdot 10^3 T + c \cdot 10^6 T^2 \quad (\text{II.17})$$

Ou a, b, c, sont des constantes empiriques, différents pour chaque gaz comme montré dans le tableau II.2. On substituant l'équation (II.17) dans l'équation (II.15) on obtient:

$$\Delta h_{tot}(T) = \Delta h_{tot}^{\circ} + \Delta a(T - 298,15) + \Delta b \left(\frac{T^2 - 298,15^2}{2} \right) + \Delta c \left(\frac{T^3 - 298,15^3}{3} \right) \quad (\text{II.18})$$

Δa , Δb et Δc sont des différences entre les coefficients (a, b, et c) des produits et des réactifs, elles sont données par les expressions suivantes :

$$\Delta a = a_{H_2O} - a_{H_2} - 1/2 a_{O_2} \quad (\text{II.19})$$

$$\Delta b = b_{H_2O} - b_{H_2} - 1/2 b_{O_2} \quad (\text{II.20})$$

$$\Delta c = c_{H_2O} - c_{H_2} - 1/2 c_{O_2} \quad (\text{II.21})$$

Avec :

Gaz	a	b	c
H ₂	25.8911	-0.8373	2.0138
O ₂	29.0856	12.9874	-3.8644
H ₂ O	30.3794	9.6212	1.1848

Tableau II. 2: Coefficients des chaleurs spécifiques des gaz [19]

Pour l'entropie on substituant l'équation (II.17) dans l'équation (II.16) on obtient:

$$\Delta S_{tot}(T) = \Delta S_{tot}^{\circ} + \Delta a \ln\left(\frac{T}{298,15}\right) + \Delta b(T - 298,15) + \Delta c\left(\frac{T^2 - 298,15^2}{2}\right) \quad (\text{II.22})$$

II.3. Caractéristique électrique d'une pile à combustible

II.3.1. La tension théorique (idéal)

Dans un cas idéal, correspondant à l'équilibre thermodynamique, la pile à combustible présente une tension maximale, appelée tension réversible E_{th} . L'énergie maximale qui peut être fournie par une pile à combustible à température et pression constantes est l'énergie libre de Gibbs Δg (enthalpie libre de réaction). Dans le cas théorique d'une réaction réversible, la relation entre ces deux formes d'énergie s'écrit [13]:

$$E_{th} = -\frac{\Delta g}{nF} \quad (\text{II.23})$$

E_{th} : est la tension théorique d'une cellule à l'équilibre (circuit ouvert).

Δg : variation d'énergie libre de Gibbs.

n : est le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique élémentaire (ici $n = 2$)

F : est la constante de Faraday, correspondant à la charge d'une mole d'électrons:

$$F = N \cdot e = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96485 \text{ [C]} \quad (\text{II.24})$$

Où: N est le nombre d'Avogadro

e : est la charge élémentaire d'un électron

II.3.1.1. La tension théorique standard

La tension théorique d'une pile à combustible en circuit ouvert, dans les conditions standard de température et de pression ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1\text{bar}$) donnée par la relation suivante:

$$E_{th}^\circ = -\frac{\Delta g^\circ}{nF} = -\frac{-237,1 \cdot 10^3}{2 \cdot 96485} = 1,23 \text{ V} \quad (\text{II.25})$$

(L'eau formée se trouve sous forme liquide)

Si l'eau formée se trouve sous forme de vapeur, la tension fournie est de:

$$E_{th}^\circ = -\frac{\Delta g^\circ}{nF} = -\frac{-228,57 \cdot 10^3}{2 \cdot 96485} = 1,18 \text{ V} \quad (\text{II.26})$$

La différence est due au changement d'énergie libre de Gibbs lors de la vaporisation de l'eau.

II.3.1.2. Influence de la pression et de la température

L'équation de Nernst fournit une relation entre le potentiel standard idéal (E_{th}°) et le potentiel idéal à l'équilibre (E_{th}) pour d'autres conditions de températures et de pression.

Avec l'équation (II.12) issue de la seconde loi de la thermodynamique, nous avons vu que l'enthalpie libre dépendait de la variation d'enthalpie (représentative de l'énergie potentielle) et de la variation d'entropie (représentative de l'état d'agitation du système). Toutes ces grandeurs dépendent de la température et de la pression. Il est possible d'isoler la dépendance par rapport à la pression et de définir ainsi des grandeurs de référence à l'état standard qui impose une pression de 1 bar.

L'expression générale du changement d'énergie libre:

$$\Delta g = \Delta g^\circ + RT \ln \frac{\prod (\text{activité des réactifs})}{\prod (\text{activité des produits})} \quad (\text{II.27})$$

Lorsque l'on substitue les équations (II.23) et (II.25) dans l'équation (II.27), on trouve la forme générale de l'équation de Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod (\text{activité des réactifs})}{\prod (\text{activité des produits})} \quad (\text{II.28})$$

D'où :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{A_{H_2} (A_{O_2})^{1/2}}{A_{H_2O}} \right] \quad (\text{II.29})$$

Avec:

A: activité de chaque espèce donnée par la relation suivante $A_i = \frac{P_i}{P_{sat}}$

P_i : la pression partielle

P_{sat} : la pression standard

Pour la PEMFC, si l'on suppose que l'hydrogène et l'oxygène se comportent comme des gaz parfaits, on peut remplacer l'activité par la pression partielle de chaque gaz. Par ailleurs, la

pile fonctionnant à une température inférieure à 100°C, l'activité de l'eau est égale à 1; ainsi l'équation (II.29) devient [21] :

$$E = E^\circ + \frac{R T}{n F} \ln [P_{H_2} (P_{O_2})^{1/2}] \quad (\text{II.30})$$

II.3.2. La tension réel

La tension réelle d'une pile à combustible décroît par rapport à la tension théorique, à cause des pertes de potentiel dues aux phénomènes de polarisation, ou surtension, qui sont de trois types: la surtension d'activation, la surtension ohmique et la surtension de concentration. Donc la pile à combustible produit une tension réelle (E) inférieure à la tension théorique, l'expression de la tension réelle d'une cellule s'exprime comme suit:

$$E = E_{th} - \eta_{conc} - \eta_{ohm} - \eta_{act} \quad (\text{II.31})$$

Où :

E : tension réelle de la pile

η_{conc} : Surtension de concentration

η_{ohm} : Surtension ohmique

η_{act} : Surtension d'activation

II.3.3. Etude des phénomènes de surtension

Les différentes pertes de potentiel dans une cellule en fonctionnement peuvent être visualisées sur une courbe caractéristique courant-tension (appelée courbe de polarisation).

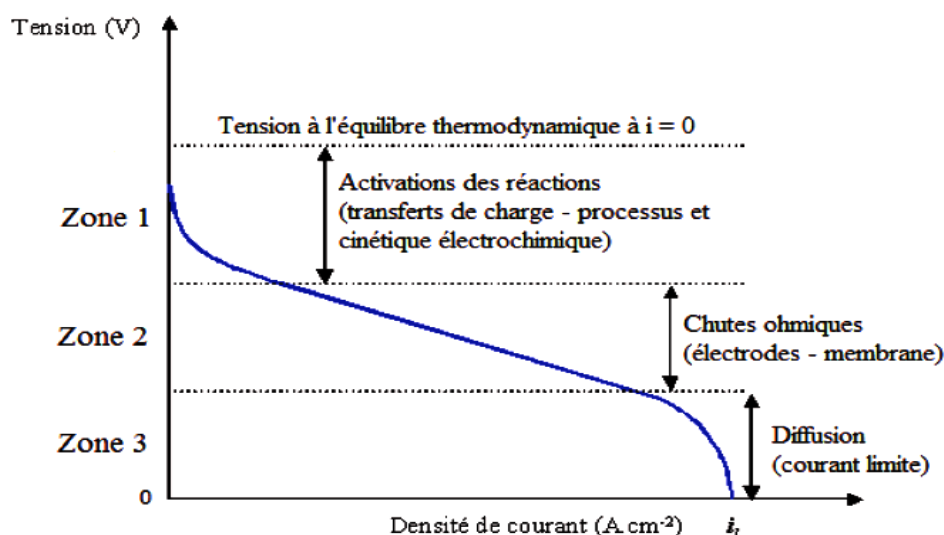


Figure II.1 : Allure schématique d'une courbe de polarisation[22].

On peut distinguer sur cette courbe de polarisation trois phénomènes prépondérants en fonction de la valeur de la densité de courant qui sont :

II.3.3.1. Surtension d'activation (zone 1)

Les surtensions d'activation se déroulent dans les zones actives, c'est-à-dire dans les zones de réactions. Elles sont dues au démarrage des réactions chimiques à l'anode et à la cathode, ce sont les phénomènes les plus importants pour les faibles densités de courant. Une partie de l'énergie disponible est utilisée pour briser et reformer les liaisons chimiques aux électrodes. Elles sont décrites par l'équation générale suivante :

a- surtension d'activation à l'anode

$$\eta_{act} = \frac{R.T_p}{2.\alpha.F} \ln\left(\frac{i}{i_{0a}}\right) \quad (\text{II.32})$$

Avec

R : constante des gaz parfait

T_p : température de fonctionnement de la pile

α : coefficient de transfert de charge, il dépend de la réaction impliquée et du matériau de l'électrode, sa valeur est comprise entre 0,1 et 3 [23]

i : densité de courant de la pile à combustible

b- surtensions d'activation à la cathode

Son expression est donnée par l'équation suivant :

$$\eta_{act}^c = \frac{R.T_p}{2.\alpha_c.F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_{0c}}\right) \quad (\text{II.33})$$

Où

i_{0c} : densité de courant d'échange de la cathode

α_c : coefficient de transfert électronique de la cathode

II.3.3.2. Surtension ohmique (zone 2)

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance rencontrée lors du transport des ions à travers de l'électrolyte. Les autres éléments de l'assemblage d'une cellule, les diffuseurs et plaque bipolaire, présentent des conductivités électriques élevées, car ils sont généralement élaborés à partir du carbone et les chutes de potentiel sont relativement faibles. La résistance de

l'électrolyte est supérieure à toutes les autres. En effet, il s'agit dans l'électrolyte d'une conduction ionique.

Les pertes ohmiques, responsables d'un dégagement de chaleur par effet Joule, elles sont exprimées par l'équation suivante :

$$\eta_{ohm} = R_{mem} \cdot I \quad (II.34)$$

Avec :

I : le courant traversant la pile à combustible (A)

R_{mem} : La résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons, elle est calculée à partir de la relation suivant :

$$R_{mem} = \frac{r_m \cdot e_m}{A} \quad (II.35)$$

Où

e_m : est l'épaisseur de la membrane

A : est la surface active de la pile

r_m : est la résistance spécifique de la membrane elle est obtenue par la relation suivant [24] :

$$r_m = \frac{181.6[1+0.03\left(\frac{I}{A}\right)+0.062\left(\frac{T_p}{303}\right)^2 \cdot \left(\frac{I}{A}\right)^{2.5}}{\left[\lambda-0.0634-3\left(\frac{I}{A}\right)\right] \cdot \exp\left[-4.18\left(\frac{T_p-303}{T_p}\right)\right]} \quad (II.36)$$

Le terme $\frac{181.6}{(\lambda-0.634)}$ est la résistance spécifique de la membrane à I= 0 et à une température de 30°C ($T_p = 303K$) le terme exponentiel au dénominateur est le facteur de correction de la température si cette dernière n'est pas 30°C.

λ : est la teneur en eau dans le membrane, admettant une valeur minimale et maximale respectivement de 0 et de 22[24], elle est exprimée par la relation suivante [25] :

$$\lambda = 0.043 + 17.81\phi - 39.85\phi^2 + 36\phi^3 \quad (II.37)$$

En remplaçant le relation (II.36) et (II.35) dans l'équation (II.34), l'expression de la polarisation ohmique devient

$$\eta_{ohm} = \frac{1}{A} \left[\frac{181.6 \left[1 + 0.03 \left(\frac{1}{A} \right) + 0.062 \left(\frac{T_p}{303} \right)^{\frac{1}{A}} \right]}{\left[\lambda - 0.634 - 3.5 \left(\frac{1}{A} \right) \exp \left[4.18 \left(\frac{T_p - 303}{T_p} \right) \right] \right]} \cdot e_m \right] \quad (\text{II.38})$$

II .3.3.3. Surtensions de concentration (zone 3)

Les pertes de concentration surviennent lorsque le transport des espèces impliquées dans les réactions électrochimiques voyagent vers et depuis les électrodes limite la production d'électricité, de nombreux facteurs peuvent contribuer à la polarisation de concentration parmi les quelle la faible diffusion du gaz à travers les électrodes poreuse , la dissolution des réactifs ou produits dans l'électrolyte, la diffusion des réactifs ou des produits du site de la réaction vers l'électrolyte ou l'inverse . Ces pertes se produisent principalement à une grande densité de courant à cause de la diffusion limitée des espèces chimiques aux électrodes. A l'anode, ces pertes sont causées par la limitation de la décharge des espèces oxydées à l'électrode ou par la limitation de l'approvisionnement à l'anode d'espèces réduites. L'inverse de ces phénomènes à la cathode peut de la même façon produire une baisse du potentiel cathodique. Ces pertes sont exprimées par la relation suivante :

$$\eta_{conc} = \frac{R.T_p}{N F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (\text{II.39})$$

Avec :

i_l : densité de courant limite

a- surtensions de concentration à l'anode

Les pertes de concentration au niveau de l'anode prennent la forme suivante :

$$\eta_{conc}^a = \frac{R.T_p}{N F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{l,a}} \right) \quad (\text{II.40})$$

b- surtension de concentration à la cathode

Les pertes de concentration au niveau de l'anode prennent la forme suivante :

$$\eta_{conc}^c = \frac{R.T_a}{n.F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{l,c}} \right) \quad (\text{II.41})$$

$i_{l,a}$ et $i_{l,c}$: sont les densité des courant limites. Elles n'opèrent que quand la concentration nulle à la surface des électrodes.

II.4. Production de chaleur dans cellule d'une PEMFC

La réaction électrochimique de l'hydrogène avec l'oxygène est exothermique, 50% à 70% de l'énergie étant produite par la pile sous forme de la chaleur [26]. Les divers phénomènes qui sont responsables de production de la chaleur par les cellules de pile à combustible sont : les réactions chimiques aux électrodes, les dégagements de chaleurs dus aux phénomènes de surtensions. De plus, l'eau présente dans la pile peut se trouver sous forme liquide ou sous forme vapeur, il est alors nécessaire de prendre en compte la chaleur de changement de phase dégagée ou absorbée dans le cœur de la pile à combustible.

II.4.1. Localisation des sources de chaleur dans une cellule d'une PEMFC

Pour estimer les variations locales de température dans le cœur de pile à combustible PEMFC en fonctionnement, il est nécessaire de connaître la répartition et la quantification des sources (ou puits) de chaleur. La figure (II.2) permet d'illustrer la localisation des sources de chaleur dans l'épaisseur d'une cellule de pile à combustible.

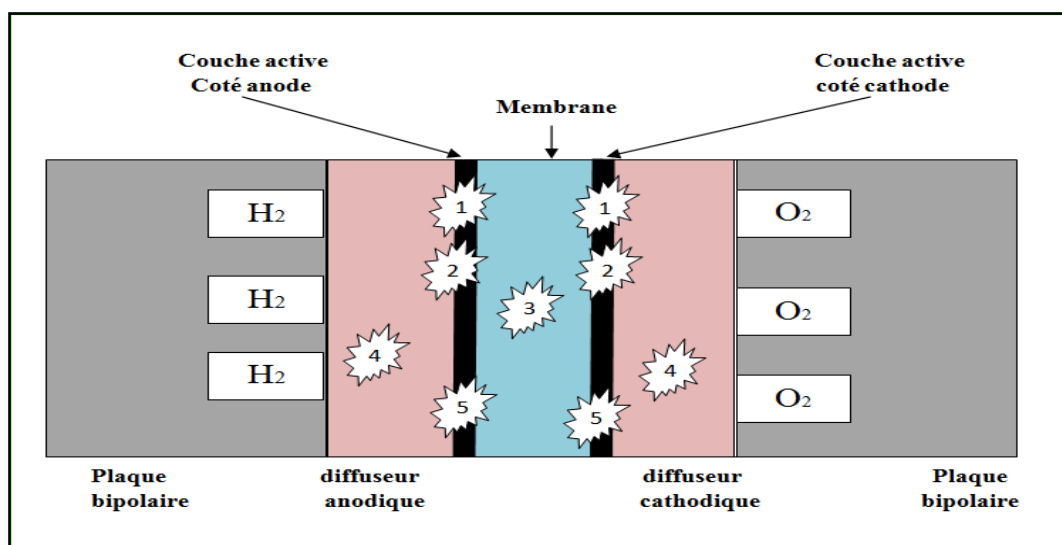


FIGURE II.2. Distribution des sources de chaleur dans une cellule de PEMFC

- 1- chaleur due à la réaction chimique
- 2- chaleur due aux surtensions d'activation
- 3- chaleur due aux surtensions ohmiques
- 4- chaleur due aux surtensions concentration
- 5- chaleur due aux changements de phase de l'eau

II.4.2.Expression des sources de chaleur

II.4.2.1.Sources de chaleur due à la réaction chimique

Dans chaque réaction chimique une certaine entropie est produite et en raison de cela, une partie de l'énergie entrant ne peut pas être convertie en travail utile (l'électricité) et dissipée en chaleur. Les demi-réactions aux électrodes sont donc à l'origine d'un dégagement réversible de chaleur qui s'exprime en fonction de la variation d'entropie, comme le montrent les équations suivantes :



$$\Delta S_a = 2\Delta S_{H^+}^\circ + 2\Delta S_{e^-}^\circ - \Delta S_{H_2}^\circ \quad (\text{II.42})$$



$$\Delta S_c = \Delta S_{H_2O}^\circ - \frac{1}{2} \Delta S_{O_2}^\circ - 2\Delta S_{H^+}^\circ - 2\Delta S_{e^-}^\circ \quad (\text{II.43})$$

Mais cette quantité de chaleur dégagée n'est pas bien définie. A cause des difficultés d'évaluation de l'entropie standard des ions et étant donné que seules les entropies de la réaction globale sont les grandeurs mesurables, la plupart des auteurs estiment que l'oxydation de l'hydrogène à l'anode n'entraîne pas de dégagement de chaleur et la réduction de l'oxygène à la cathode est la seule responsable de la création d'entropie liée à la réaction globale [27, 28] qui se calcule par l'équation (II.5). l'augmentation de l'entropie du système est responsable d'un dégagement de chaleur q_{reac} , aux conditions standard ce dégagement de chaleur est exprimé par :

$$q_{reac} = -T \Delta S_{tot}^\circ \quad (\text{II.44})$$

• si l'eau est produite sous forme liquide :

$$q_{reac} = -T \Delta S_{tot}^\circ = 48.65 \text{ kJ/mol}_{H_2}$$

• Si l'eau est produite sous forme vapeur :

$$q_{reac} = -T \Delta S_{tot}^\circ = 13.22 \text{ kJ/mol}_{H_2}$$

La source de chaleur due à la réaction chimique est donnée par la relation suivante :

$$Q_{reac} = \frac{q_{reac} \cdot i}{2F} \quad (\text{II.45})$$

II.4.2.2. Sources de chaleur dues aux phénomènes de surtension

a- Sources de chaleur dues aux surtensions d'activation

Les sources de chaleur dues aux surtensions d'activation sont liées aux réactions électrochimiques qui ont lieu aux interfaces anode/électrolyte et cathode/électrolyte. Elles sont données par la relation suivante :

$$Q_{act}^{a,c} = \eta_{act}^{a,c} \cdot i \quad (\text{II.46})$$

b- Sources de chaleur due aux surtensions ohmique

La source de chaleur du type ohmique est localisée seulement dans l'électrolyte. Elle est exprimée comme suit :

$$Q_{ohm} = \frac{\eta_{ohm} \cdot i}{e_m} \quad (\text{II.47})$$

c- Sources de chaleur dues aux surtensions de concentration

Les sources de chaleur dues aux surtensions de concentration sont liées à la diffusion des espèces dans les couches de diffusion. son expression est la suivante :

$$Q_{conc} = \frac{\eta_{conc} \cdot i}{e_{diff}} \quad (\text{II.48})$$

e_{diff} : Épaisseur de la couche de diffusion.

II.4.2.3. Sources de chaleur due aux phénomènes de changement de phase

L'eau formée se trouve sous forme vapeur dans les couches de diffusion et sous forme liquide dans la membrane. Dans les pores des électrique la pression de vapeur est inférieure à la pression de vapeur saturante, l'eau produite et celle qui sort de la membrane se vaporise créant alors un puits de chaleur. L'eau pénétrant dans la membrane se condense, provoquant ainsi un dégagement de chaleur. la quantité de chaleur nécessaire à la vaporisation ou celle dégagée par la condensation d'un flux d'eau est estimée à partir de la chaleur latente de vaporisation, elle est donnée par la relation suivante [17] :

$$Q_{cond} = L_{vap} \cdot N_{H_2O} \quad (\text{II.49})$$

$$Q_{vapo} = - L_{vap} \cdot N_{H_2O} \quad (\text{II.50})$$

Où

N_{H_2O} : densité de flux d'eau dans la membrane elle dépend de la densité de courant.

L_{vap} : chaleur latente de vaporisation de l'eau .

III.1. Introduction

Lors du développement d'une pile à combustible, il n'est pas toujours possible d'effectuer des mesures de paramètres au sein de la pile. De telles informations sont cependant primordiales pour la compréhension et l'optimisation des différents éléments et paramètres. Il convient alors de faire appel à la modélisation qui permet de simuler mathématiquement les paramètres de fonctionnement de la pile.

Ce chapitre présente une modélisation bidimensionnelle de transfert de chaleur dans une tranche cellule d'une pile à combustible.

III.2. Présentation du problème

La figure (III.1) présente le modèle bidimensionnel physique à étudier. Les couches de diffusion, les couches actives et la membrane sont des milieux poreux. La distribution de l'hydrogène et de l'oxygène se fait à travers les canaux de distribution, ces gaz sont tenus à des températures constantes. A cause de la symétrie nous avons pris une tranche de cellule limitée par les deux axes présentés en rouge.

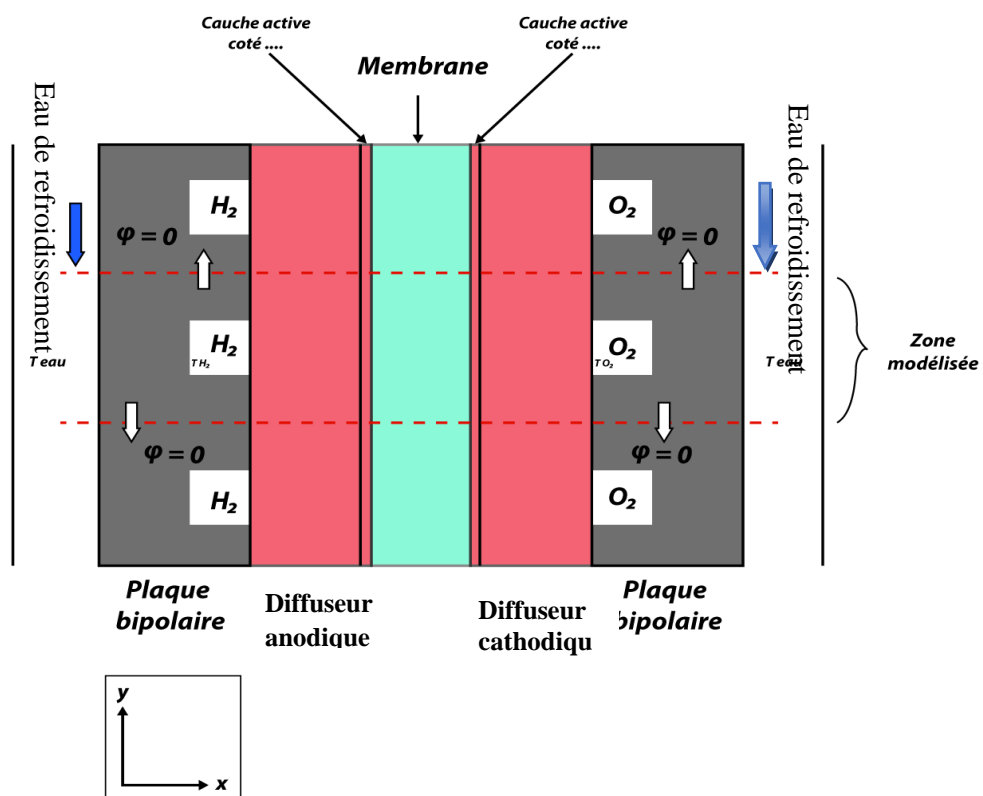


Figure III.1 : Présentation du domaine d'étude

III.3. Equation d'énergie

L'équation utilisée pour la description du phénomène de transfert de chaleur dans un milieu poreux est donnée par l'expression suivant :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p V \nabla T = \nabla (K \nabla T) + Q_v \quad (\text{III.1})$$

Avec :

ρ : la masse volumique (kg/m^3)

C_p : la capacité calorifique du fluide ($J/mol.K$)

V : la vitesse de Darcy (m/s)

K : la conductivité thermique ($W/m.K$)

T : la température du fluide (supposé à l'équilibre thermique avec la solide) (K)

Q_v : la source de chaleur volumique (W/m^3)

Le terme de gauche de cette équation représente les échanges convectifs et le terme de droite représente le transfert par conduction dans le milieu.

III.4. Les hypothèses simplificatrices

La création des modèles mathématique de la pile à combustible dépend d'une série d'hypothèses. Ces dernières sont faites de telles façons à simplifier la résolution numérique et non par pour l'exactitude de l'étude du modèle. Les hypothèses simplificatrices retenues dans notre étude sont les suivantes :

- ✓ Modèle bidimensionnel et régime permanent.
- ✓ Le flux convectif est négligeable dans la membrane est dans les diffuseurs [17] : on prend en considération que le transfert par conduction et de ce fait les diffuseurs et la membrane sont considérés comme des milieux solides.
- ✓ Les diffuseurs et la membrane sont supposés isotropes et homogène.
- ✓ La production de chaleur par effet joule dans les diffuseurs et les plaques bipolaires est négligeable : ces derniers sont des bons conducteurs électroniques.
- ✓ L'épaisseur des couches actives est négligeable : cette épaisseur est relativement faible de l'ordre de $10\mu m$ [29], les couches actives sont assimilées donc à des interfaces et de ce fait les sources de chaleur dans ces interfaces sont des sources surfaciques.

- ✓ Réaction d'oxydation de l'hydrogène athermique : source de chaleur liée à la réaction chimique est localisée seulement dans la cathode.
- ✓ L'eau est sous forme vapeur dans les diffuseurs et sous forme liquide dans la membrane.

Tenant compte de ces hypothèses simplificatrices, l'équation devient :

$$k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + Q_v = 0 \quad (III.2)$$

III.5. Conditions aux limites

- ✓ Condition symétrie : le long des axes de symétrie $\frac{dT}{dy} = 0$
- ✓ Température imposée : la température de l'eau de refroidissement est supposée constante $T = T_{eau}$

III.6. Méthode numérique

Nous avons choisi la méthode des différences finies comme méthode de calcul et un maillage cartésien dont les pax Δx et Δy sont variables. Dans ces méthodes on transforme l'équation de la chaleur et les conditions aux limites en un système d'équation aux différences finies.

III.6.1. Maillage du domaine d'étude

Nous avons choisi un maillage régulier dans la direction y et un maillage irrégulier dans la direction x, une schématisation de ce maillage est représentée par la figure (III.2).

Avec : $\Delta y = 50\mu m$; $\Delta x_p = 50\mu m$; $\Delta x_d = 25\mu m$; $\Delta x_m = 13\mu m$ (les dimensions de la cellule sont représentées dans le tableau IV.1)

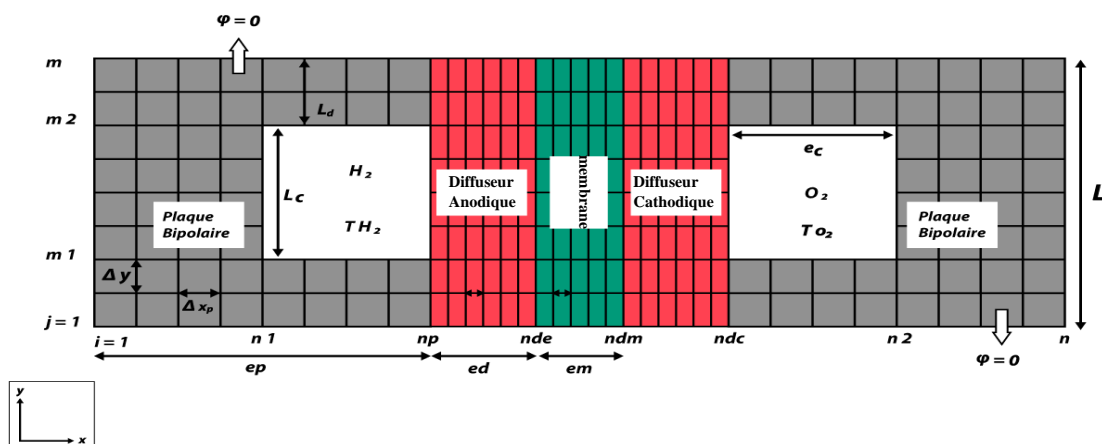


Figure III.2 : Présentation du maillage du domaine d'étude

III.6.2. Discrétisation de l'équation d'énergie

a- Dans le volume :

Pour la discrétisation de l'équation d'énergie, nous avons utilisé le schéma de différences centrées :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{T_{i-1,j} - 2T_{i,j} + T_{i+1,j}}{(\Delta x)^2} \quad (\text{III.3})$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{T_{i,j-1} - 2T_{i,j} + T_{i,j+1}}{(\Delta y)^2} \quad (\text{III.4})$$

En remplaçant ces deux expressions dans l'équation (III.2), on obtient :

$$\left(-2 - 2\frac{\Delta x^2}{\Delta y^2}\right)T_{i,j} + T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{\Delta x^2}{\Delta y^2}(T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) = -\frac{Q_v}{k}\Delta x^2 \quad (\text{III.5})$$

Après réarrangement cette dernière équation peut être écrite sous cette forme :

$$\left(+2 + 2\frac{\Delta x^2}{\Delta y^2}\right)T_{i,j} = T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{\Delta x^2}{\Delta y^2}(T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) + \frac{Q_v}{k}\Delta x^2 \quad (\text{III.6})$$

En posant :

$$A = \frac{1}{2 + 2\frac{\Delta x^2}{\Delta y^2}}$$

L'équation (III.6) peut être écrite sous la forme simplifiée :

$$T_{i,j} = A \left(T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{\Delta x^2}{\Delta y^2} (T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) + \frac{Q_v}{k} \Delta x^2 \right) \quad (\text{III.7})$$

b- A l'interface de deux milieux [30] :

Les équations aux différences finies pour les nœuds situés à l'interface de deux milieux peuvent être obtenues en écrivant le bilan thermique pour l'élément de volume, de section $\left(\frac{\Delta x_1 + \Delta x_2}{2} \times \Delta y\right)$, qui entoure le nœud (i, j) de la figure (III.3). Ce bilan exprime que la somme algébrique des flux traversant la frontière de cet élément et de la puissance due aux sources internes est nulle.

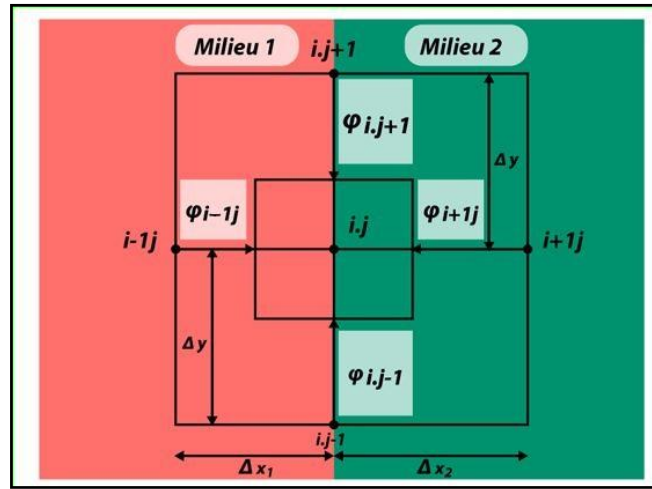


Figure III.3 : Représentation du volume de contrôle à une interface entre deux milieux

$$(\varphi_{i,j+1} + \varphi_{i,j-1}) \frac{\Delta x_1 + \Delta x_2}{2} + (\varphi_{i-1,j} + \varphi_{i+1,j}) \Delta y + Q_s \Delta y = 0 \quad (\text{III.8})$$

Les sources de chaleur dans ce cas sont des sources surfaciques réparties à l'interface de deux milieux, on va considérer alors que le flux de chaleur est dissipé dans la direction x et de ce fait : $\varphi_{i,j+1} = -\varphi_{i,j-1}$. La loi Fourier permet d'exprimer les densités de flux algébriques reçues en fonction des températures. On a :

$$\varphi_{i-1,j} = -k_1 \frac{T_{i,j} - T_{i-1,j}}{\Delta x_1} \quad (\text{III.9})$$

$$\varphi_{i+1,j} = -k_2 \frac{T_{i,j} - T_{i+1,j}}{\Delta x_2} \quad (\text{III.10})$$

En remplaçant les équations (III.9) et (III.10) dans l'équation (III.8), on obtient :

$$-k_1 \frac{T_{i,j} - T_{i-1,j}}{\Delta x_1} - k_2 \frac{T_{i,j} - T_{i+1,j}}{\Delta x_2} + Q_s = 0 \quad (\text{III.11})$$

En réarrangeant les termes de cette équation, on obtient :

$$\left(\frac{-k_1}{\Delta x_1} - \frac{k_2}{\Delta x_2} \right) T_{i,j} + \frac{k_1}{\Delta x_1} T_{i-1,j} + \frac{k_2}{\Delta x_2} T_{i+1,j} + Q_s = 0 \quad (\text{III.12})$$

Et en posant :

$$b = \frac{1}{\left(\frac{k_1}{\Delta x_1} + \frac{k_2}{\Delta x_2} \right)}$$

On aura donc :

$$T_{i,j} = b(Q_s + \frac{k_1}{\Delta x_1} T_{1-i,j} + \frac{k_2}{\Delta x_2} T_{i+1,j}) \quad (\text{III.13})$$

III.6.3. Discrétisation des conditions aux limites

- $j=1 : \frac{dT}{dy} \Big|_{j=1} = 0 \rightarrow \frac{T_{i,2} - T_{i,0}}{2\Delta y} = 0 \rightarrow T_{i,2} = T_{i,0}$
- $j=m : \frac{dT}{dy} \Big|_{j=m} = 0 \rightarrow \frac{T_{i,m+1} - T_{i,m-1}}{2\Delta y} = 0 \rightarrow T_{i,m+1} = T_{i,m-1}$
- $i=1 \text{ et } i=n : T_{1,j} = T_{n,j} = T_{eau}$

III.6.4. Système d'équations obtenu

La discrétisation de l'équation d'énergie dans chaque élément de la tranche de la cellule est présentée par les équations suivantes :

a- Dans les plaques bipolaires

Dans les plaques bipolaires il n'y a pas de source interne. L'équation (III.7) s'écrit donc :

$$T_{i,j} = A_p \left(T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{\Delta x_p^2}{\Delta y^2} (T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) \right) \quad (\text{III.14})$$

Avec :

$$A_p = \frac{1}{(2 + 2\frac{\Delta x_p^2}{\Delta y^2})}, \quad 1 < i < n_p \text{ ou } n_{dc} < i < n, \quad 1 < j < m$$

b- Aux interfaces plaques bipolaire-diffuseur

A l'interface d'une plaque bipolaire et un diffuseur il n'y a aucune source de chaleur, on peut écrire l'équation (III.13) sous cette forme :

- A l'interface plaque bipolaire - diffuseur du côté anode :

$$T_{i,j} = b_1 \left(\left(\frac{k_p}{\Delta x_p} \right) T_{i-1,j} + \left(\frac{k_d}{\Delta x_d} \right) T_{i+1,j} \right) \quad (\text{III.15})$$

$$i = n_p, \quad 1 < j < m$$

- A l'interface plaque bipolaire - diffuseur du côté cathode :

$$T_{i,j} = b_1 \left(\left(\frac{k_d}{\Delta x_d} \right) T_{i-1,j} + \left(\frac{k_p}{\Delta x_p} \right) T_{i+1,j} \right) \quad (\text{III.16})$$

$$i = n_{d_c} , 1 < j < m$$

Avec :

$$b_1 = \frac{1}{\left(\frac{k_d}{\Delta x_d} + \frac{k_p}{\Delta x_p}\right)}$$

c- Dans les diffuseurs

Dans les diffuseurs la source de chaleur existante est celle due aux surtensions de concentration, l'équation (III.7) permet d'écrire :

$$T_{i,j} = A_d \left(Q_{cond} \frac{\Delta x_d^2}{k_d} + T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{\Delta x_d^2}{\Delta y^2} (T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) \right) \quad \text{(III.17)}$$

Avec :

$$A_d = \frac{1}{(2+2\frac{\Delta x_d^2}{\Delta y^2})} ; n_p < i < n_{d_a} \text{ ou } n_m < i < n_{d_c} , 1 < j < m$$

d- Aux interfaces diffuseurs-membrane :

Aux interfaces diffuseurs-membranes, les sources de chaleur pouvant exister sont ceux dues aux surtensions d'activation, aux réactions chimiques et au changement de phase de l'eau. Dans ce cas, l'équation (III. 13) s'écrit sous cette forme.

- A l'interface diffuseur-membrane coté anode :

$$T_{i,j} = b_2 \left(Q_{act}^a + Q_{cond} + \left(\frac{k_d}{\Delta x_d}\right) T_{i-1,j} + \left(\frac{k_m}{\Delta x_m}\right) T_{i+1,j} \right) \quad \text{(III.18)}$$

$$i = n_{d_a} , 1 < j < m$$

- A l'interface diffuseur-membrane coté cathode :

$$T_{i,j} = b_2 \left(Q_{act}^a + Q_{vap} + Q_{cond} + \left(\frac{k_d}{\Delta x_d}\right) T_{i-1,j} + \left(\frac{k_m}{\Delta x_m}\right) T_{i+1,j} \right) \quad \text{(III.19)}$$

$$i = n_m , 1 < j < m$$

Avec :

$$b_2 = \frac{1}{\left(\frac{k_m}{\Delta x_m} + \frac{k_d}{\Delta x_d}\right)}$$

e- Dans la membrane :

La chaleur dégagée est due à l'effet Joule, c'est une source de chaleur volumique, et l'équation (III. 7) s'écrit :

$$T_{i,j} = A_m \left(Q_{ohm} \frac{\Delta x_m^2}{k_m} + T_{i-1,j} + T_{i+1,j} + \frac{\Delta x_m^2}{k_y^2} (T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) \right) \quad (\text{III.20})$$

Avec :

$$A_m = \frac{1}{(2+2\frac{\Delta x_m^2}{\Delta y^2})} \quad , \quad n_{da} < i < n_m \quad , \quad 1 < j < m$$

III-7. Résolution du système d'équations

Le système d'équations obtenu (les équations (III.14) à(III.18)) peut être résolu par la méthode de gauss Seidel. C'est une méthode itérative qui consiste à estimer une solution $T_{i,j}^k$ dans l'itération k , pour calculer $T_{i,j}^{k+1}$ à partir de :

$$T_{i,j}^{k+1} = A \left(T_{i-1,j}^{k+1} + T_{i+1,j}^{k+1} + \frac{\Delta x^2}{\Delta y^2} (T_{i,j-1}^{k+1} + T_{i,j+1}^{k+1}) + \frac{Q_v}{k} \Delta x^2 \right) \quad (\text{III.21})$$

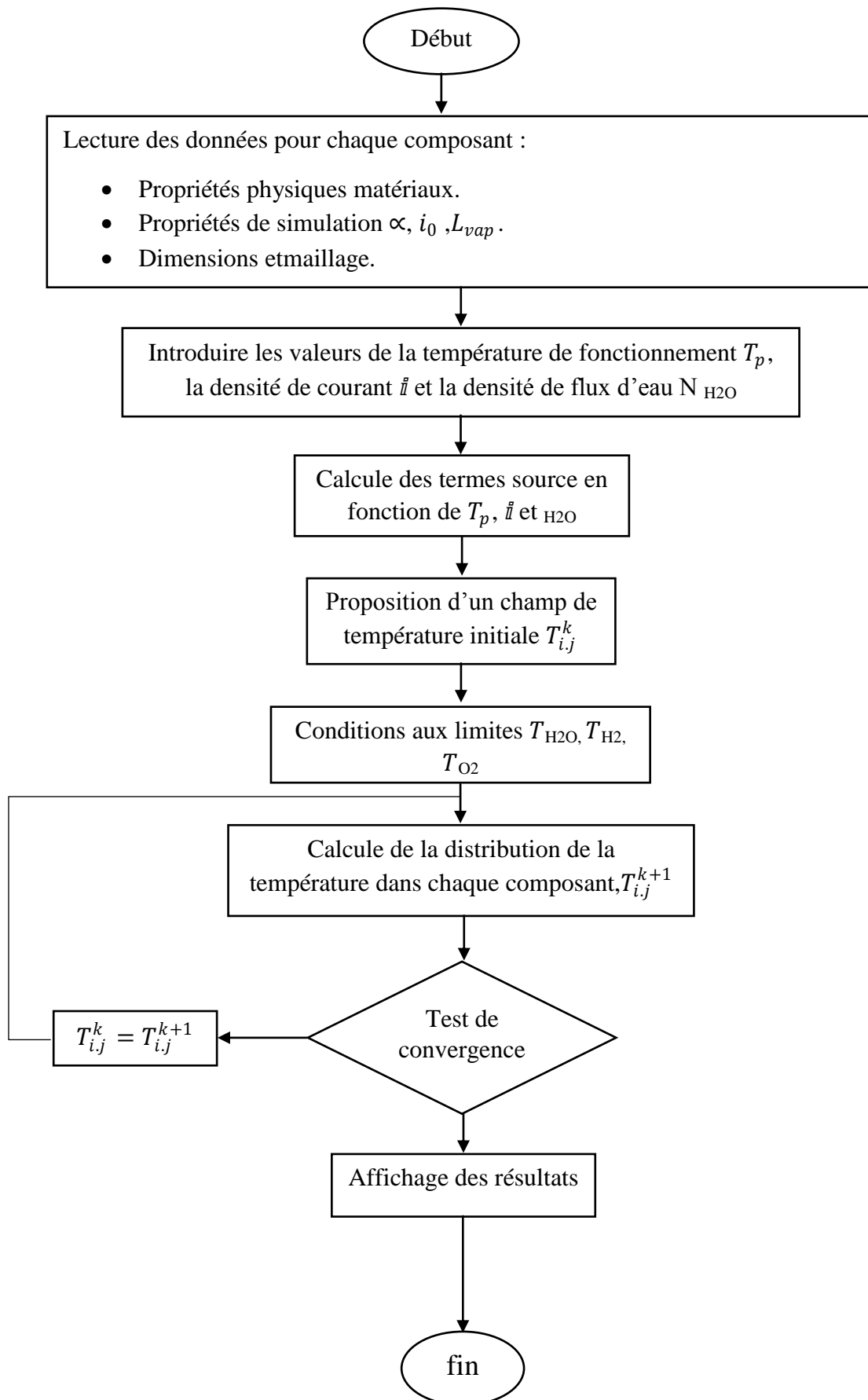
La condition de convergence est :

$$\text{Max} \left| \frac{T_{i,j}^{k+1} - T_{i,j}^k}{T_{i,j}^{k+1}} \right| < \varepsilon$$

Le choix de ε dépend de la précision qu'on cherche. Si la condition n'est pas correcte, on pose $T_{i,j}^k = T_{i,j}^{k+1}$ et on recalcule à la même formule jusqu'à vérifier la condition de convergence.

III.8. Organigramme de calcul

En utilisant les équations présentées ci-dessus, nous avons pu écrire un programme en langage fortran, permettant de calculer la distribution de calcul est présentée par l'organigramme suivant :



IV.1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats de simulation obtenus par la modélisation numérique bidimensionnelle de transfert de chaleur dans une cellule d'une PAC à membrane échangeuse de protons présentée dans le chapitre III. En effet, on va présenter l'influence de différents paramètres, tels que la densité de courant, l'humidité relative et la conductivité thermique du matériau des diffuseurs, sur la distribution de température dans le cœur de la pile.

Dans cette simulation, on a choisi une cellule élémentaire dont l'électrolyte utilisé est du Nafion, les plaques bipolaires sont en graphite et présentent des canaux de forme serpents à section carrée et les diffuseurs sont des feutres de carbone, les paramètres géométriques et les propriétés physiques de ces composants sont illustrés dans les tableaux (IV.1) et (IV.2).

Les paramètres nécessaires pour le calcul des surtensions et par la suite les sources de chaleur sont illustrés dans le tableau (IV.3).

Paramétré	Symbole	Valeur en (μm)
Epaisseur de plaque bipolaire	e_p	2000
Epaisseur de la couche de diffusion	e_d	350
Epaisseur de la membrane	e_m	117
Hauteur du la tranche modélisée	L	2000
Hauteur du canal	L_c	1000
Largeur de canal	e_c	1000
Hauteur de demi-dent	L_a	500

Tableau IV.1 : Paramètres géométriques [31].

Paramètre	Valeur	Unité
La conductivité thermique des plaques bipolaire, ... [17]	120	<i>W/mk</i>
La conductivité thermique de diffuser, ... [17]	1	<i>W/mk</i>
La conductivité thermique de la membrane, ... [17]	0.36	<i>W/mk</i>
La chaleur latente de vaporisation de l'eau, ...	44	<i>KJ/mol</i>
Température de fonctionnement, ...	344	<i>K</i>
Température l'oxygène	344	<i>K</i>
La température de refroidissement	353	<i>K</i>
Température l'eau de refroidissement, ...	353	<i>K</i>
Coefficient de transfert électronique de l'anode, ... [23]	1-0.166	-
Coefficient de transfert électronique de la cathode, ... [23]	0.166	-
Densité de courant d'échange de l'anode, ... [23]	0.01	<i>A/cm²</i>
Densité de courant d'échange de la cathode, ... [23]	5.61x10 ³	<i>A/cm³</i>

Tableau IV.2 : Propriétés physiques et paramètres de simulation.

La densité de flux d'eau N_{H_2O} utilisée pour le calcul des sources de chaleur correspondant au changement de phase de l'eau aux interfaces membrane-diffuseurs, dépend de la densité de courant, les valeurs de N_{H_2O} sont présentées dans le tableau (IV.3).

$i (\frac{A}{cm^2})$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
N_{H_2O}	0.004	0.008	0.012	0.011608	0.02	0.024

Tableau IV.3 : Valeurs de la densité de flux d'eau.

IV.2. Résultats de simulation

On va présenter les profils de température dans l'épaisseur de L'AME (dans la direction x) à mi-dent, Cette région a été choisie puisqu'elle représente la zone la plus chaude de la cellule ou le gradient de température est le plus élevé.

1- Influence de la densité de courante sur le profil de température

La figure (IV.1) représente les profils de température dans l'épaisseur de l'AME pour des différentes densités de courant $i = (0.1, 0.3, 0.5 \text{ A/cm}^2)$. Pour une température de fonctionnement $T_p = 353\text{k}$ et une humidité relative $\Phi = 50\%$.

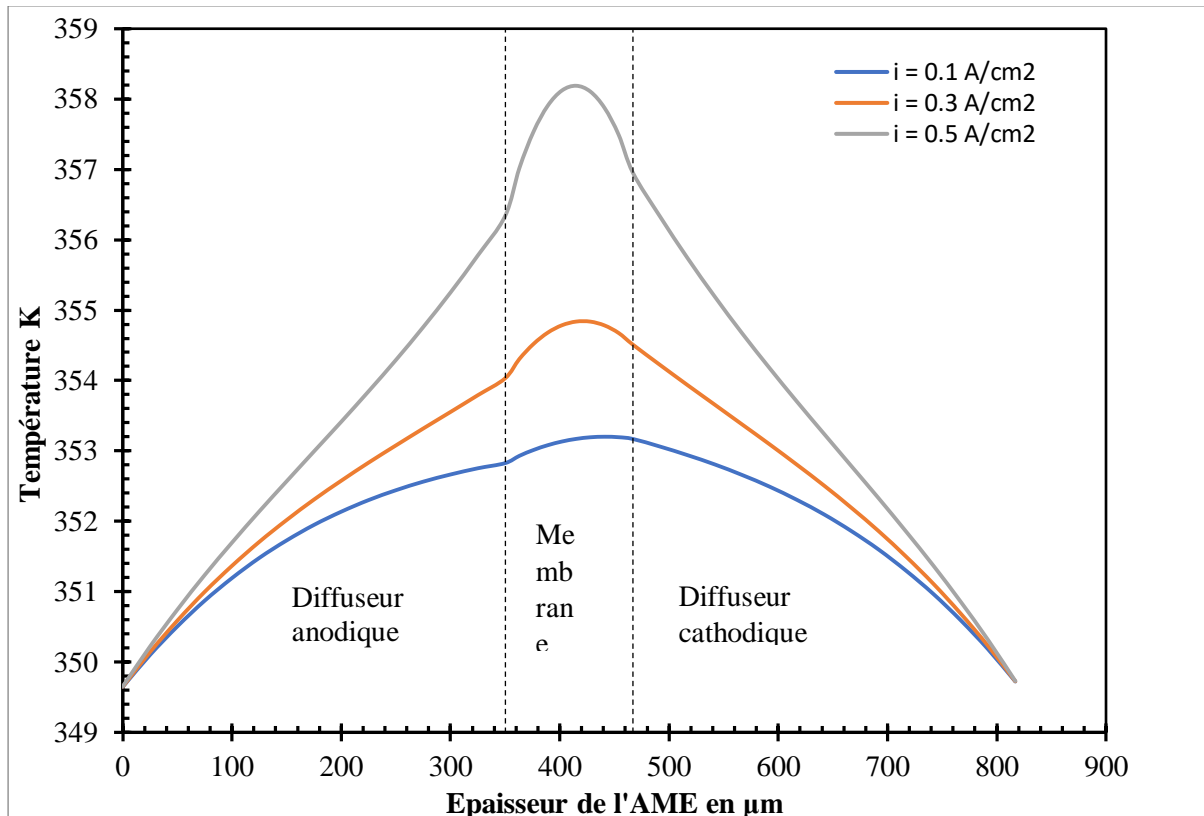


Figure IV.1 : Profil de température à différentes densités de courant pour $T_p = 353\text{k}$ et $\Phi = 50\%$.

Cette figure montre l'effet de la densité de courant sur l'élévation de la température dans l'AME. D'abord, on remarque que la température augmente progressivement dans l'épaisseur du diffuseur anodique, jusqu'à ce qu'elle atteigne son maximum dans la membrane, ensuite elle diminue dans l'épaisseur du diffuseur cathodique.

On constate aussi que lorsqu'on augmente la densité de courant, l'élévation de la température augmente. Elle devient plus significative pour des fortes densités de courant, et plus exactement dans la membrane où l'effet joule devient plus important aux fortes densités de courant.

Enfin on peut remarquer que la température dans l'interface membrane-diffuseur cathodique est plus élevée que celle dans l'interface membrane-diffuseur anodique à cause du

dégagement de chaleur lors de la réaction chimique. La réaction chimique à l'anode est supposée athermique.

2- Influence de l'humidité de la membrane sur le profil de la température

Dans la figure (IV.2) nous présentons l'influence de l'humidité de la membrane sur le profil de température dans l'épaisseur de l'AME, pour une densité de courant $i = 0.4 \text{ A/cm}^2$ la température de fonctionnement $T_p = 353\text{k}$.

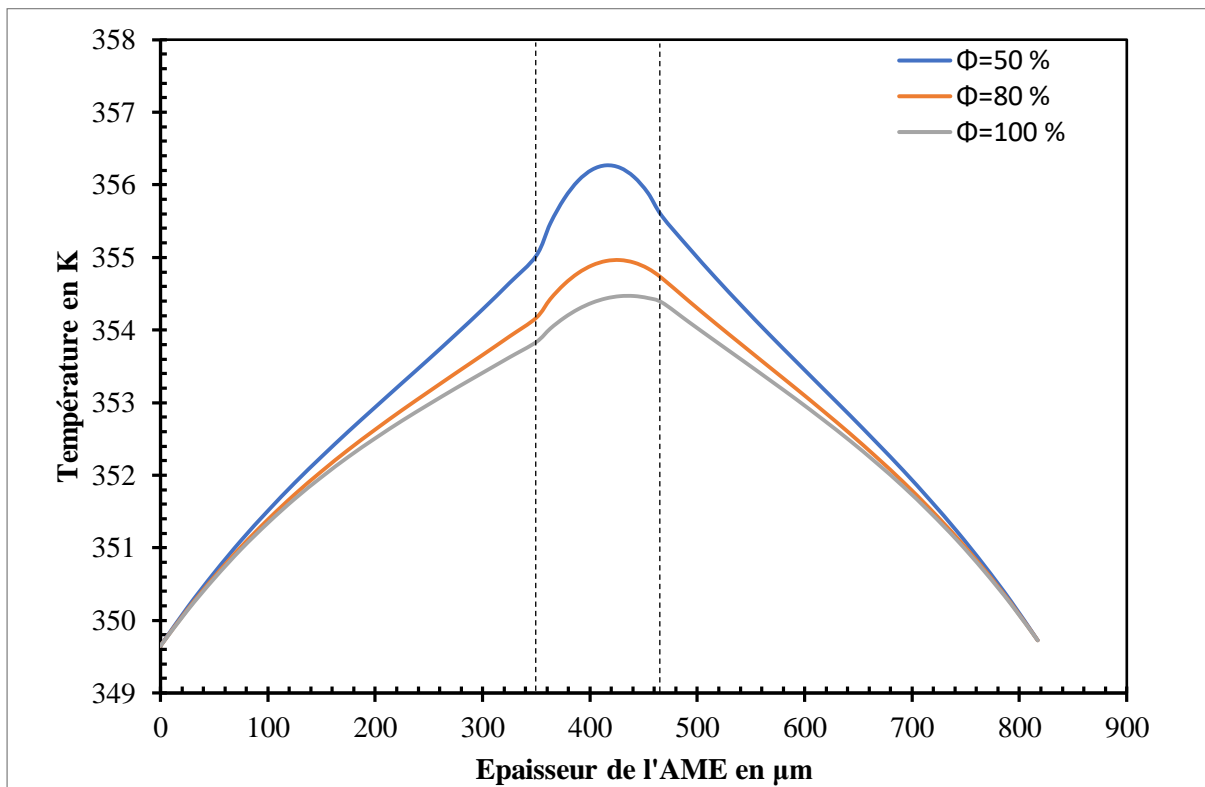


Figure IV.2 : Profils de température à différentes humidités relatives

Pour $i = 0.4 \text{ A/cm}^2$ et $T_p = 353\text{k}$.

De cette figure, on peut constater que la température diminue avec l'augmentation de l'humidité relative, Car une bonne hydratation de la membrane facilite le passage des protons traversant la membrane et diminue donc sa résistance protonique et par conséquent les pertes ohmiques diminuent.

D'autre part, il faut noter que la présence d'eau liquide en grande quantité dans les canaux des plaques bipolaires et les électrodes peut gêner la diffusion de gaz ce qui cause une chute brutale des performances [32].

3- Influence de la conductivité thermique des diffuseurs sur le profil de température

Les conductivités thermiques des diffuseurs ne sont pas connues avec certitude, leurs valeurs répertoriées dans la littérature varient significativement. La détermination expérimentale de la conductivité thermique est difficile, car cette dernière est en fonction des matériaux constituant le diffuseur et de leurs propriétés thermiques, elle dépend du diamètre des fibres de carbone, de leur orientation, de la porosité et de la température [17].

La figure (IV.3) représente les profils de température dans l'épaisseur de l'AME pour trois différentes valeurs de conductivité thermique du diffuseur : $K_d = 0.5 \text{ W/m.K}$, $K_d = 1.2 \text{ W/m.K}$, $K_d = 1.6 \text{ W/m.K}$ [29], à une densité de courant $i = 0.4 \text{ A/cm}^2$, $\Phi = 50\%$ et à une température de fonctionnement $T_p = 353 \text{ K}$

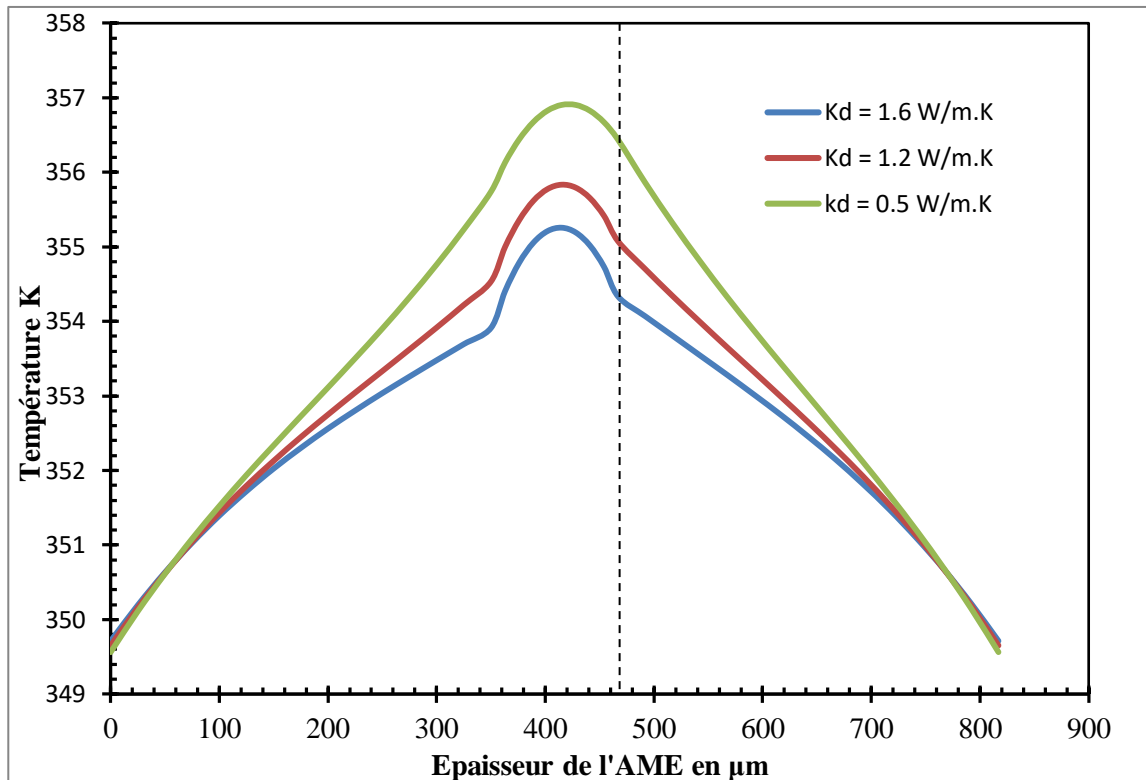
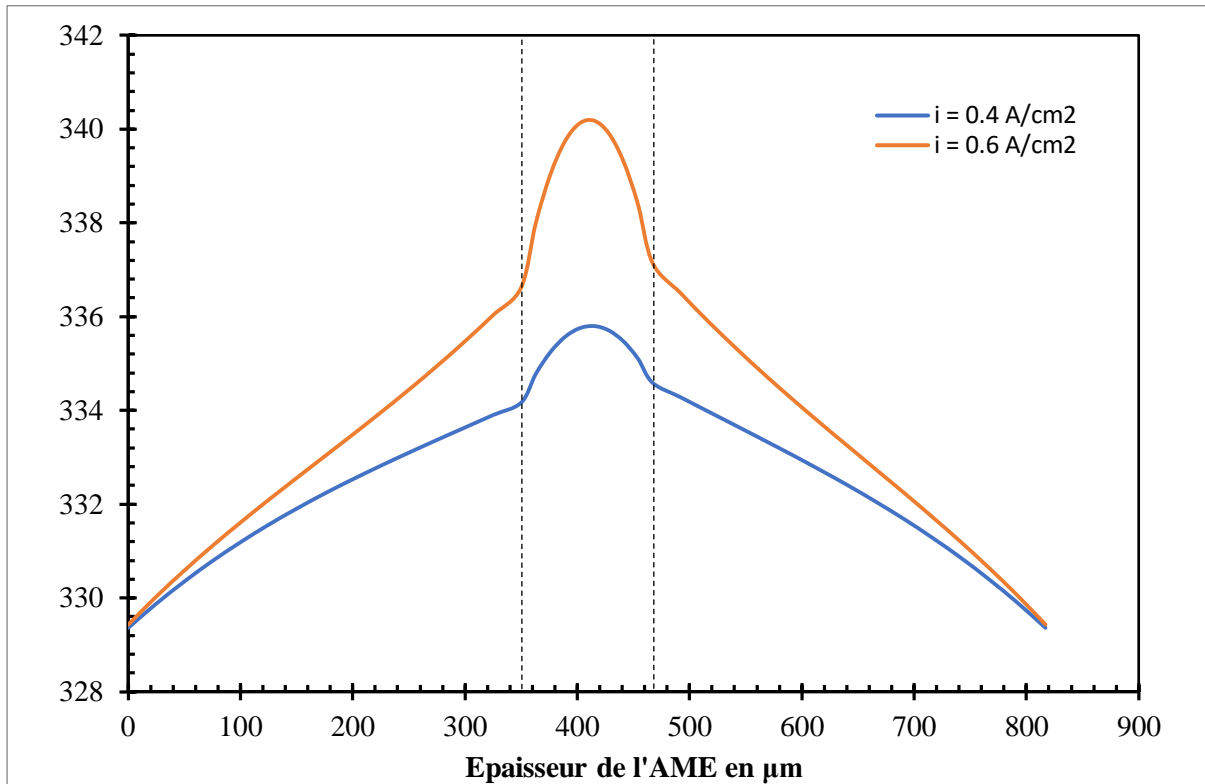


Figure IV.3 : Profils de température pour différentes valeurs de conductivité thermique des diffuseurs à $i = 0.4 \text{ A/cm}^2$, $T_p = 353 \text{ K}$ et $\Phi = 50\%$

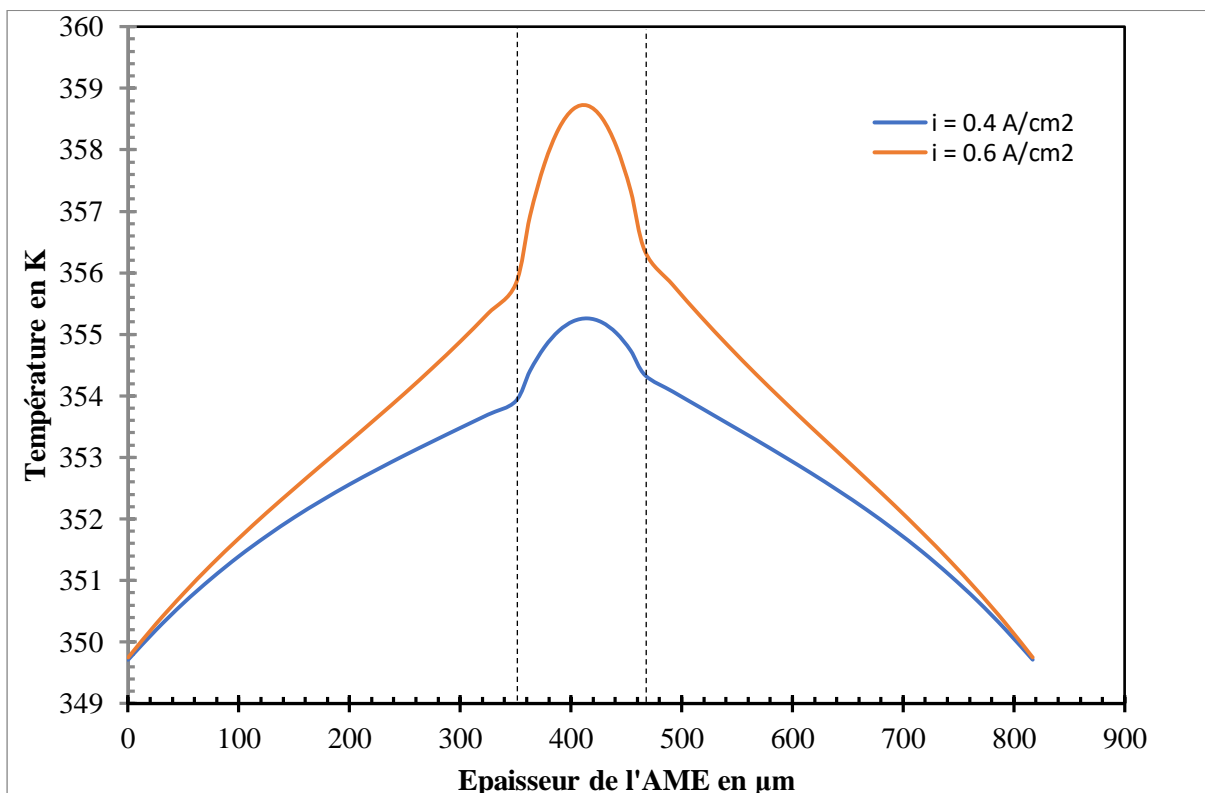
Les résultats de la simulation montrent que la température dans l'AME diminue lorsque la conductivité thermique des diffuseurs augmente. Pour des faibles conductivités thermiques l'évacuation de la chaleur, due essentiellement à l'effet Joule, depuis la membrane aux plaques bipolaires est faible. D'où la connaissance avec précision de la conductivité thermique est primordiale pour prédire l'évaluation dans le cœur de la pile.

4- Influence de la température de fonctionnement sur le profil de température

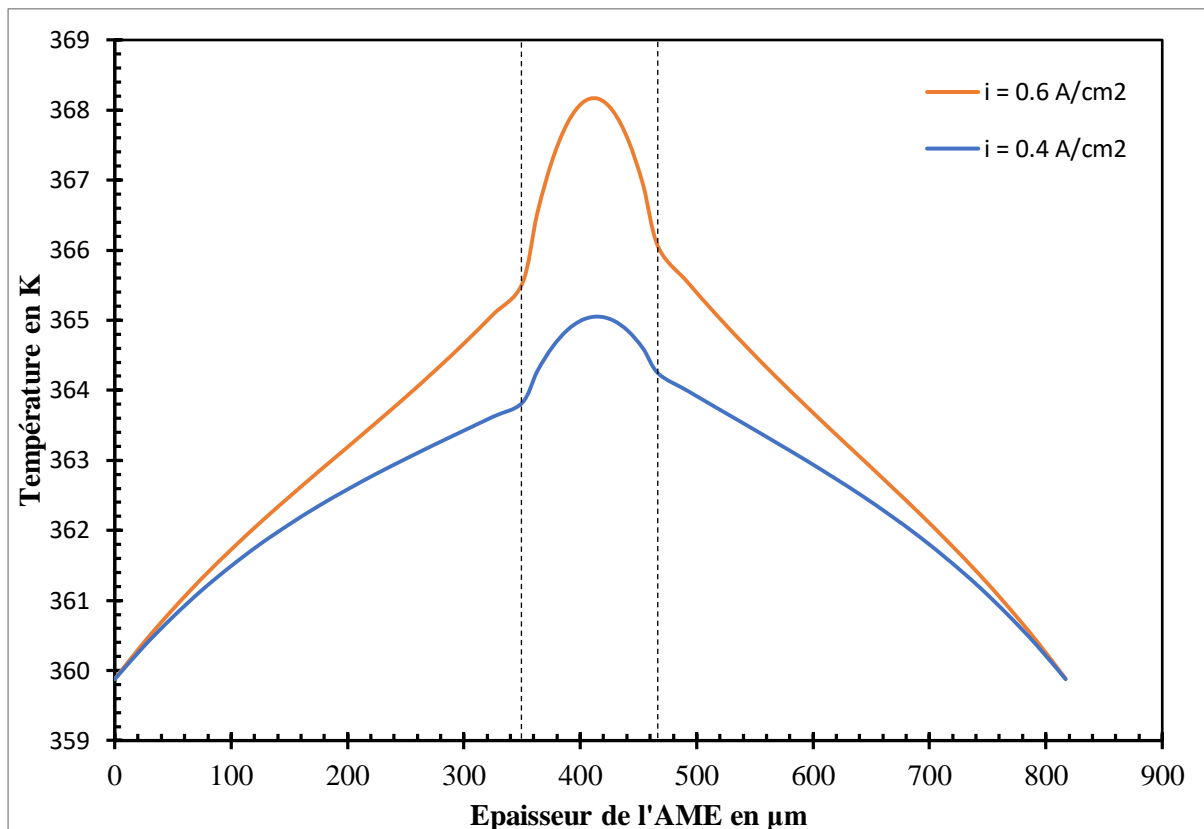
La figure (IV.4) représenté l'influence de la température de fonctionnement, sur le profil de température dans l'épaisseur de l'AME pour $T_p = (333, 353 \text{ et } 363 \text{ K})$ à deux valeurs de densité de courant $i = 0.4 \text{ A/cm}^2$ et $i = 0.6 \text{ A/cm}^2$, $\Phi = 65\%$



(a)



(b)



(c)

Figure IV.4 : profils de température pour différentes

valeurs. à $i = 0.4 \text{ A/cm}^2$, $i = 0.6 \text{ A/cm}^2$ et $\Phi = 65 \%$

(a) : $T_p = 333\text{K}$ (b): $T_p = 353\text{K}$ (c): $T_p = 363\text{K}$.

D'après les courbes de la figure (IV.5), on remarque que lorsqu'on diminue la température de fonctionnement de la pile le gradient de température dans l'épaisseur de l'AME augmente. Le gradient, devient plus important aux fortes densités de courant.

En effet, la source de chaleur due à l'effet joule diminue aux fortes températures de fonctionnement de fait de l'augmentation de la résistance protonique de la membrane.

Ce pendant, il faut noter que l'écart entre la température maximale dans l'AME, localisée dans la membrane, et la température de fonctionnement (cas où $p = 363\text{K}$.) est plus de 5K, ce qui risque d'assécher la membrane et de l'endommager par la suite.

Conclusion

Le travail qui a fait objet de ce mémoire concerne la modélisation numérique bidimensionnelle des transferts thermiques dans une cellule de pile à combustible à membrane échangeuse de protons, afin de présenter la distributrice de la température dans les différents composants de la cellule. Dans ce but nous avons utilisés l'équation d'énergie pour décrire les phénomènes de transfert de chaleur. Nous avons choisies la méthode des différences finies la discrétisation de cette équation et le système d'équations obtenu a été résolu par la méthode itérative de Gauss Seidel.

Les résultats de simulation nous ont permis d'évaluer l'influence de certains paramètres, comme la densité de courant, l'humidité relative et la conductivité thermique des diffuseurs, sur la répartition de la température dans le cœur de la pile.

En premier lieu nous avons constatés que la température n'est pas uniforme dans l'épaisseur de la cellule est qu'un écart de quelque degré peut exister, En effet les valeurs maximales de température sont localisées dans la membrane et sont dues aux surtensions ohmiques causées par le passage des protons à travers la membrane. L'interface membrane-diffuseur anodique est légèrement plus chaude que l'interface membrane-diffuseur anodique.

D'autre part, les résultats de simulation montrent que l'élévation de la température est influencée par la densité de courant et de l'humidité relative de la membrane. Des fortes densités de courant peuvent produire un gradient de température non négligeable dans l'AME. Mais les membranes bien hydratées étant moins résistantes au passage de protons cela diminue les sources de chaleur due à l'effet Joule et par conséquence la température diminue.

Enfin, une meilleure connaissance des conductivités thermiques des diffuseurs est nécessaire pour prédire l'élévation de la température dans l'AME.

Référence

- [1] C DALET, Gestion de l'eau dans un Pile Combustible pour traction automobile • transferts couplés dans un humidificateur membranaire, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, décembre 2009,
- [2] M. RADULESCU, Systèmes de cogénération d'électricité et de chaleur avec piles à combustible de type PEMFC ou SOFC et vaporef'onnage externe, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré - Nancy I, Septenjbre 2006,
- [3] J. BEDET, Caractérisation du transport de l'eau dans les piles à combustible par Imagerie et Spectroscopique de Résonance Magnétique nucléaire, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy I, Novembre 2007.
- [4] B. MAHMAH A. M'RAOUI, M. BELHAMEL, H. BENMOUSSA, Analyse numérique de diffusion de chaleur dans une membrane échangeuse de protons (nafion 117) de pile à combustible, 12èmes Journées Internationales de Thermique, Maroc Novembre 2005.
- [5] M. HAMOUR, Contribution à l'Etude des Contraintes Thermomécaniques dans les piles à Combustible, Thèse de doctorat, Université de MOULOU D MAMMERI.
- [6] M. PRIGENT, Les piles à combustibles état du développement et des recherches en cours, Janvier 2001.
- [7] P. STEVENS, F. NOVEL-CATTIN, A. HAMMOU, C LAMY, M. CASSIR, Piles à combustible, Technique d'ingénieur, traité Génie électrique, D 3340, pp 1-28.
- [8] R. MOSDALE, Transport électrique routier Véhicules électriques à pile à combustible Technique d'ingénieur, D 5570, pp 1-22.
- [9] A. T AGUET, Ingénieur enseeg , Greffage d'amines et de phénolates sur des copolymères fluores pour l'élaboration de membranes électrolytes pour piles à combustible , thèse de doctorat, Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc, Novembre 2005.
- [10] Fuel Cell Handbook (seventh edition), Department of Energy Office of Fossil Energy, 26507-08809 Novembre 2004.
- [11] H. MAKER, Modélisation d'une pile à combustible de type PEM- Master Degrée, Université de France- comté, 2004,

- [12] B. SPINNER, Une politique de recherche et développement pour des énergies durables, décembre 2003.
- [13] G FONTES, Modélisation et caractérisation de la PEM pour des interactions avec les convertisseurs statiques, pol Mécanique de Toulouse (INPT), Toulouse, FRANCE, 2005. de doctorat, Institut National.
- [14] L. GERBAUX, Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène-vair et validation expérimentale, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble.
- [15] B. DOKKAR, N. SETTOU, Os IMINE, N, SAIFI, B. NEGROU, II. BENMOUSSAO Application d'une pile un véhicule de transport. Annales de la Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur Vol, I NO 3/2009.
- [16] B. MAIIMAH, As N'IRAOU, M. BELHAMEL, H. BENMOUSSA, A. CHERIGUI, La gestion thermique dans les piles à combustible PEMFC, 13^{èmes} Journées Internationales de Thermique, France, Août 2007.
- [17] S. CHUPIN, Collapement local et performances électriques d'une pile à combustible à membrane : vers un outil de diagnostic, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine 2009.
- [18] Y. A. CENGEL, M. A, BOLES, Thermodynamique une approche pragmatique.
- [19] Y. YANG, G. WANG, H. ZHANG, W. XIA, Comparison of heat and mass transfer between planar and MOLB-type SOFCs, Journal of Power Sources vol 177, pp. 426-433, 2008.
- [20] F. AMROUCH, Caractérisation expérimentale d'un assemblage Mémoire d'Ingénieur d'état, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène, Novembre 2004
- [21] A. ENNAJDAOUI, Optimisation des conditions de par CVD plasma de membranes conductrices de protons pour piles à combustible, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Décembre 2009.
- [22] Z. PENG, Etude des propriétés du transport d'eau et Développement d'une nouvelle structure de polymère pour l'optimisation de la gestion de l'eau d'une PEMFC, Thèse de doctorat, Ecole supérieure nationale de Chimie de Montpellier, Novembre 2012.

- [23] Y. Y MSMOIJK, A. ZELICHE, Modélisation d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons, Mémoire de master, Université de Jijel 2012.
- [24] M. BELATEL, F.Z AISSOUS et F. FERHAT, Contribution à l'étude d'une pile à combustible de type PEMFC utilisée pour la production d'énergie électrique verte, Re\lls des Energies Renouvelables vol .1,p 13-28,2012.
- [25] J. MAINKA, Local impédance in H₂/air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Théorétique and expérimental investigations, Impédance locale dans une pile à membrane H₂/air (PEMFC) Etudes théoriques et expérimentales, de doctorat. Université Henri Poincaré - Nancy 1, juillet2011
- [26] A. THOMAS, G MARANZANA, S. DIDIERJEAN, J. DILLET, O. IX)'IM'IN, Mesure de températures internes et de flux de chaleur dans une pile échangeuse de protons,
- [27] H, Wu, P Berg, X Li, Non- isothermlal transient modeling of water transport in PEM fuel cells, Journal of Power Sources vols 165, p 232-243, 2007,
- [28] S. KJELSTRUP, A. ROSJORDE, Local Entropy Productions Heat and Water Fluxes Out of a One-dimensional Polymer Electrolyte Fuel Cel, 2003.
- [29] J. RAMOUSSE, J. DESEURE, O. LOT TIN, S, DIDIERJEAN D. MAILLET, Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single celli Journal of Power Sources vol. 145,pp 416—427, 2005.
- [30] Dr A. HADAAD, Transferts thermiques, Alger 2001.
- [31] A. BEICHA, Modeling and simulation of proton exchange membrane fuel cell systems, Journal of power Sources vol. 205, p 335-339, 2012.
- [32] M. Ji and Z. Wei, A Review of Water Management in Polymer Electrolyte membrane Fuel Cells, Energies vol. 2(4), p 1057-1106, 2009.
- [33] E. AFSHARI and S. A. JAZAYERI, Analysis of Heat Transport in a Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell, American Journal of Applied Sciences 6 (1), p 101-108, 2009.