

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique



Université du 20 août 1955 Skikda

Faculté des sciences

Département de physique



THÈSE

Présentée par

Amina LAOUAR

En vue de l'obtention du

DOCTORAT LMD DE L'UNIVERSITE 20 AOÛT 1955-SKIKDA

Spécialité : Physique Énergétique

Thème :

Modélisation et simulation des phénomènes de transport dans les piles à combustible du type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) et SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

Soutenue le : 29 /06/ 2022

Devant le jury :

E. MEZAACHE	Professeur	Université du 20 Août 1955 Skikda	Président
D. OMEIRI	Professeur	Université du 20 Août 1955 Skikda	Directeur de thèse
N. ATTAF	Professeur	Université de Constantine 1	Examineur
T. BOUFENDI	Professeur	Université du 20 Août 1955 Skikda	Examineur
I. TABET	Maître de Conférences	Université du 20 Août 1955 Skikda	Examineur

Remerciements

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

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

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Recherche sur la physico-chimie des surfaces et interface, LRPCSI, de l'Université du 20 Août 1955 Skikda.

*Je tiens à exprimer ici, ma profonde reconnaissance à Monsieur **OMEIRI Djamel**, professeur à l'Université du 20 Août 1955 Skikda, pour son aide, son orientation, ses conseils, ses encouragements ainsi que sa compréhension dont il a fait preuve à mon égard tout au long de ce travail dont il a assuré la direction.*

*Je remercie Monsieur **MEZAACHE El Hacène**, Professeur à l'Université du 20 Août 1955 Skikda de m'avoir fait l'honneur de présider ce Jury.*

*Je voudrais remercier vivement Monsieur **ATTAF Nadir**, Professeur à l'Université de Constantine Ide m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner mon travail malgré de longs déplacements.*

*Je tiens à remercier plus particulièrement Monsieur **BOUFENDI Toufik**, Professeur à l'Université du 20 Août 1955 Skikda d'avoir accepté d'examiner cette thèse malgré ses occupations multiples.*

*Enfin, je voudrais remercier Monsieur **TABET Ismael**, Maître de Conférences à l'Université du 20 Août 1955 Skikda qui a bien voulu accepter de participer au jury*

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

Dédicaces

*Que ce modeste travail vienne récompenser,
Mes parents pour leur soutien et leur compréhension,
sans vous je ne serais pas ici aujourd'hui.
Mon cher mari pour votre courage et votre patience.*

*Mes chères filles: Nourine ,Rym
Ainsi que mes respectueux professeurs*

Mille mercis.....

Amina Laouar

ملخص

نمذجة ومحاكاة ظواهر النقل في خلية الوقود ذات غشاء تبادلي نفاذ للبروتينات (PEMFC) و خلية وقود ذات أكسيد صلب (SOFC)

خلايا الوقود عبارة عن أجهزة كهروكيميائية تقوم على مبدأ الأكسدة والإرجاع بين الهيدروجين والأكسجين لإنتاج كل من الكهرباء والحرارة والماء بدون تلوث.

يقدم هذا البحث نموذج ثلاثي الأبعاد متماثل الحرارة مع وجود طور واحد (بخار الماء) لنوعين من خلايا الوقود الأول من النوع PEMFC (خلية وقود ذات غشاء تبادلي نفاذ للبروتينات) والثاني من النوع SOFC (خلية ذات أكسيد صلب). تم تطوير هذه النماذج من أجل فهم أفضل لظواهر النقل التي تحدث داخل هذه الخلايا ولدراسة تأثير مختلف خصائص التشغيل على أدائها ومردودها من أجل تحسينه.

تأخذ هذه النماذج بعين الاعتبار معظم ظواهر النقل بما في ذلك: نقل البروتينات والماء في المحلول الأيوني (الغشاء)، نقل الإلكترونات في الأقطاب الكهربائية، انتشار الغازات في الأقطاب الكهربائية، انتقال الكتلة بالحمل وكمية الحركة في قنوات تدفق الغاز.

تضمنت هذه الأطروحة دراسة بارامترية لمجموعة من العوامل (كدرجة الحرارة، ضغط التشغيل، تدفق الهواء، مسامية الأقطاب الكهربائية).

تم إجراء عمليات المحاكاة الرقمية لهذه النماذج باستخدام رمزي الحساب Ansys-Fluent و Comsol Multyphysics على التوالي للخلية PEMFC و SOFC.

تم تحليل النتائج المتحصل عليها والتعليق عليها حيث كانت متوافقة بشكل جيد مع القيم التجريبية المأخوذة من قائمة المراجع.

الكلمات المفتاحية: خلية الوقود، PEMFC ، SOFC، نموذج ثلاثي الأبعاد، محاكاة رقمية، Ansys-Fluent ، Comsol Multyphysics، أداء.

Résumé

Modélisation et simulation des phénomènes de transport dans les piles à combustible du type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) et SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

Les piles à combustible sont des dispositifs électrochimiques qui mettent en jeu la réaction d'oxydoréduction entre l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'électricité de la chaleur et de l'eau.

Dans cette étude est présenté un modèle tridimensionnel, isotherme à une seule phase de deux types de piles à combustible, la première à membrane échangeuse de proton (PEMFC) et la seconde à oxyde solide (SOFC). Ces modèles ont été développés pour comprendre les phénomènes de transport se produisant dans ces piles et améliorer leurs performances.

Ces modèles tiennent compte de la plupart des phénomènes de transport incluant : le transport des protons et de l'eau dans la membrane, le transport des électrons dans la couche de diffusion gazeuse (GDL), la diffusion multi-espèces dans les électrodes, le transfert de masse et de quantité de mouvement dans les canaux d'alimentation. Des simulations numériques de ces modèles ont été effectuées à l'aide des logiciels Ansys-Fluent pour la PEMFC et à l'aide de Comsol-Multiphysics pour la SOFC.

Afin d'examiner l'effet de différents paramètres de fonctionnement tels que la pression, le débit massique, la porosité et la température sur les performances et le rendement de celle-ci, une étude paramétrique a été effectuée. Les résultats obtenus ont été analysés et commentés.

Les résultats numériques obtenus sont en bon accord avec des valeurs expérimentales tirées de la littérature.

Mots clés : Pile à Combustible, PEMFC, SOFC, Simulation Numérique, Modèle Tridimensionnel, Performances, Ansys-Fluent, Comsol-Multiphysics.

Abstract

Modelisation and Simulation of Transport Phenomena in Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) and Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Fuel cells are electrochemical devices that involve the hydrogen oxidation at the anode and oxygen reduction at the cathode to form water, electricity and heat.

The Fuel Cells are a promising candidate as zero emission alternative power source for transport and stationary applications due to its high efficiency, low-temperature operation (PEMFC) and high-temperature operation (SOFC), high power density, quick-start up and system robustness.

However, before this class of energy becomes competitive with traditional fossil fuel powered combustion engines, its performance and cost must be optimized. This study shows a three dimensional model for a PEM fuel cell and SOFC fuel cell under different operating conditions. This model was developed to improve fundamental understanding of transport phenomena in PEMFC and SOFC to investigate the impact of various operation parameters on performance. The continuity, momentum, energy and species conservation equations describing the flow and species transport of the gas mixture in the coupled gas channels and the electrodes were numerically solved using a computational fluid dynamics code Ansys-Fluent and Comsol-Multiphysics. The effect of various operating parameters on the performance of the fuel cell was analyzed. Results were validated by comparing the predicted results with experimental results published in the literature and were found to be in good agreement. The result obtained would lead to improvements in the design of fuel cells.

Keywords: Fuel Cell, PEMFC, SOFC, Three-dimensional Model, Numerical Simulation, Ansys-Fluent, Comsol -Multiphysics, Performances,

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1: Comparaison entre les deux types de pile SOFC et PEMFC.....	9
Tableau II.1 : Variation de l'énergie de Gibbs avec la température.....	43
Tableau II.2 : Enthalpies et Entropies des réactifs et des produits dans une pile à combustible.....	43
Tableau II.3 : Enthalpies, entropies et énergie libre de Gibbs de la réaction d'oxydation de l'hydrogène à 25 ° C.....	43
Tableau II.4 : Coefficients a, b et c pour chaque gaz	45
Tableau II. 5 : Variation de ΔH , ΔG , ΔS et $E_{\text{théo}}$ en fonction de la température pour la réaction oxydoréduction.....	45
Tableau IV.1 : Paramètres géométriques utilisés dans le modèle PEMFC	66
Tableau IV.2 : Paramètres physico-chimiques de la PEMFC-cas standard.....	66
Tableau IV.3 : Paramètres électrochimiques de la PEMFC.....	67
Tableau IV.4 : Paramètres d'entrée.....	68
Tableau IV.5 : Facteurs de sous relaxation.....	70
Tableau V.1 : Paramètres géométriques utilisés dans le modèle SOFC.	88
Tableau V.2 : Paramètres physico-chimiques de la SOFC-cas standard.	88
Tableau V.3 : Paramètres électrochimiques de la SOFC.	89
Tableau V.4 : Paramètres d'entrée de la SOFC.	90

Liste des Figures

Liste des figures

Fig. I.1 : Schémas de la première pile à combustible de Sir W. R. Grov.....	5
Fig. I.2 : Historique des piles à combustible.....	5
Fig. I.3 : Principe de fonctionnements de différents types des piles à combustible.....	8
Fig. I.4 : Evolution des ventes en relation de puissance par type de pile.....	10
Fig. I.5 : Schéma de principe d'une cellule PEMFC.....	11
Fig. I.6 : Les composant d'une cellule de type PEMFC.....	12
Fig. I.7 : Structure de la membrane Nafion.....	12
Fig. I.8 : Structure des électrodes d'une PEMFC.....	13
Fig. I.9 : Structure de différents types des plaques bipolaires. (a)canal parallèle , (b) canal serpentín,(c) canal serpentín discontinus,(d) canal en spiral(canaux interdigité) ,(e) et (f) plot en carré ou grille(canaux pin).....	14
Fig. I.10 : Structure du site catalyseur.....	15
Fig. I.11 : Schéma de principe d'une cellule SOFC.....	16
Fig. I.12 : Schéma de la réaction électrochimique.....	16
Fig. I.13 : Structure d'une cellule SOFC.....	17
Fig. I.14 : (a) Image au microscope électronique à balayage d'une seule cellule et (b) divers processus à l'interface électrode / électrolyte.....	18
Fig. II.1 : Schéma des différent phénomène de transport au sein d'une PAC.....	28
Fig. II.2 : Les trois types de pertes dans la pile à combustible.....	35
Fig .II.3 : Courbe de polarisation de la PAC.....	36
Fig .II.4 : Courbes de polarisation pour différentes valeurs du coefficient de transfert de charge.....	37
Fig. II.5 : Effet de la densité de courant d'échange sur le rendement de la pile.....	38
Fig .II.6 : Zone de triple contact dans une pile à combustible.....	40
Fig II.7 : Mécanisme simplifié réactions à l'interface anodique.....	40
Fig. III.1 : Système global d'une pile à combustible de type PEMFC (stack).....	48
Fig. III.2 : Schéma d'une cellule type SOFC.....	48
Fig. III.3 : Conditions aux limites spécifiques à un domaine de calcul de la PEMFC.....	61

Fig. III.4 : Conditions aux limites spécifiques à un domaine de calcul de la SOFC.....	63
Fig. IV.1 : Dimensions 3D d'une cellule du modèle PEMFC.....	65
Fig. IV.2 : Un maillage selon le Plan XY de la cellule PEMFC étudié.....	69
Fig. IV.3 : Un maillage tridimensionnel de la cellule PEMFC étudié.....	69
Fig. IV.4 : Profile des vitesses dans les canaux d'alimentation.....	70
Fig. IV.5 : Concentration molaire de l'oxygène dans le canal et GDL.....	71
Fig. IV.6 : Concentration molaire de l'hydrogène dans le canal et GDL.....	71
Fig. IV.7 : Concentration molaire de la vapeur d'eau dans le canal et GDL.....	72
Fig. IV.8 : Répartition de la densité de courant dans l'électrolyte.....	72
Fig. IV.9 : Densité de courant le long du canal à l'interface électrolyte /GDL.....	72
Fig. IV.10 : Courbe de puissance pour le cas standard.....	73
Fig. IV.11 : Courbe de polarisation pour le cas standard.....	73
Fig. IV.12 : Comparaison entre les courbes de polarisation numérique et expérimentale pour la pile PEMFC.....	73
Fig. IV.13 : Concentration molaire (kmol. m^{-3}) de l'oxygène pour différentes valeurs de la porosité ($\epsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$).....	74
Fig. IV.14 : Concentration molaire (kmol. m^{-3}) de l'hydrogène pour différentes valeurs de la porosité ($\epsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$)	74
Fig. IV.15 : Concentration molaire (kmol. m^{-3}) de la vapeur d'eau à l'anode pour différentes valeurs de la porosité ($\epsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$).....	75
Fig. IV.16 : Concentration molaire (kmol. m^{-3}) de la vapeur d'eau à la cathode pour différentes valeurs de la porosité ($\epsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$).....	75
Fig. IV.17 : Effet de la porosité sur la densité de courant à l'interface GDL/ catalyseur pour différentes valeurs de la porosité	76
Fig. IV.18 : Courbe de polarisation pour différentes valeurs de porosité des électrodes.....	77
Fig. IV.19 : Courbe de puissance pour différentes valeurs de porosité des électrodes.....	77
Fig. IV.20 : Fraction massique de l'hydrogène pour différentes valeurs du débit d'air.....	77
Fig. IV.21 : Fraction massique de l'oxygène pour différentes valeurs du débit d'air.....	77
Fig. IV.22 : Fraction massique de la vapeur d'eau à l'anode pour différentes valeurs du débit d'air.....	78
Fig. IV.23 : Fraction massique de la vapeur d'eau à la cathode pour différentes valeurs du débit d'air.....	78

Fig. IV.24 : Concentration molaire de l'hydrogène (kmol. m^{-3}) pour un débit d'air de ($5 \times 10^{-6} \text{kg. s}^{-1}$).....	79
Fig. IV.25 : Concentration molaire de l'hydrogène (kmol. m^{-3}) pour un débit d'air de ($1 \times 10^{-5} \text{kg. s}^{-1}$).....	79
Fig. IV.26 : Concentration molaire de l'hydrogène (kmol. m^{-3}) pour un débit d'air de ($3 \times 10^{-5} \text{kg. s}^{-1}$).....	79
Fig. IV.27 : Concentration molaire de l'oxygène (kmol. m^{-3}) pour un débit d'air de ($5 \times 10^{-6} \text{kg. s}^{-1}$)	80
Fig. IV.28 : Concentration molaire de l'oxygène (kmol. m^{-3}) pour un débit d'air de ($1 \times 10^{-5} \text{kg. s}^{-1}$).....	80
Fig. IV.29 : Concentration molaire de l'oxygène (kmol. m^{-3}) pour un débit d'air de ($3 \times 10^{-5} \text{kg. s}^{-1}$).....	80
Fig. IV.30 : Concentration molaire de la vapeur d'eau (kmol. m^{-3}) pour un débit d'air de ($5 \times 10^{-6} \text{kg. s}^{-1}$).....	81
Fig. IV.31 : Concentration molaire de la vapeur d'eau (kmol. m^{-3}) pour un débit d'air de ($1 \times 10^{-5} \text{kg. s}^{-1}$).....	81
Fig. IV.32 : Concentration molaire de la vapeur d'eau (kmol. m^{-3}) pour un débit d'air de ($3 \times 10^{-5} \text{kg. s}^{-1}$).....	81
Fig. IV.33 : Densité de courant à l'interface GDL/ catalyseur pour différentes valeurs du débit d'air.....	82
Fig. IV.34 : Courbe de polarisation pour différentes valeurs du débit d'air.....	83
Fig. IV.35 : Courbe de puissance pour différentes valeurs du débit d'air.....	83
Fig. IV.36 : Effet de la pression sur la fraction massique de l'hydrogène pour différentes valeurs de la pression ($p = 1, 1.5 \text{ et } 2 \text{ atm}$).....	83
Fig. IV.37 : Effet de la pression sur la fraction massique de l'oxygène pour différentes valeurs de la pression ($p = 1, 1.5, 2 \text{ atm}$).....	83
Fig. IV.38 : Effet de la pression sur la fraction massique de la vapeur d'eau à l'anode pour différentes valeurs de la pression ($p = 1, 1.5, 2 \text{ atm}$).....	84
Fig. IV.39 Effet de la pression sur la fraction massique de l'eau à la cathode pour différentes valeurs de la pression ($p = 1, 1.5, 2 \text{ atm}$).....	84
Fig. IV.40 : Effet de la pression sur la densité de courant à l'interface GDL-catalyseur.....	85
Fig. IV.41 : Courbe de polarisation pour différentes valeurs de pression.....	85
Fig. IV.42 : Courbe de puissance pour différentes valeurs de pression.....	85

Fig. V.1 : Dimensions 3D d'une cellule du modèle SOFC.....	87
Fig. V.2 : Un maillage selon le Plan XY de la cellule SOFC étudié.....	91
Fig. V.3 : Un maillage tridimensionnel de la cellule SOFC étudié.....	91
Fig. V.4 : Concentration molaire de l'oxygène dans le canal et GDL.....	92
Fig. V.5 : Concentration molaire de l'hydrogène dans le canal et GDL.....	93
Fig. V.6 : Concentration molaire de la vapeur d'eau dans le canal et GDL.....	94
Fig. V.7 : Répartition de la densité de courant dans l'électrolyte.....	94
Fig. V.8 : Densité de courant le long du canal à l'interface électrolyte /GDL.....	95
Fig. V.9 : Courbe de puissance pour le cas standard	95
Fig. V.10 : Courbe de polarisation pour le cas standard.....	95
Fig. V.11 : Comparaison entre les courbes de polarisation numérique et expérimentale pour la pile SOFC à la température de fonctionnement 800 °C.....	96
Fig. V.12 : Concentration molaire (mol. m ⁻³) de l'oxygène pour différentes valeurs de la porosité ($\epsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$).....	97
Fig. V.13 : Concentration molaire (mol. m ⁻³) de l'hydrogène pour différentes valeurs de la porosité ($\epsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$).....	97
Fig. V.14 : Concentration molaire (mol. m ⁻³) de la vapeur d'eau à l'anode pour différentes valeurs de la porosité ($\epsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$).....	98
Fig. V.15 : Concentration molaire (mol. m ⁻³) de la vapeur d'eau à la cathode pour différentes valeurs de la porosité ($\epsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$).....	98
Fig. V.16 : Effet de la porosité sur la densité de courant à l'interface GDL/ électrolyte pour différentes valeurs de la porosité.....	99
Fig. V.17 : Courbe de puissance pour différentes valeurs de porosité des électrodes.....	99
Fig. V.18 : Courbe de polarisation pour différentes valeurs de porosité des électrodes.....	99
Fig. V.19 : Concentration molaire (mol. m ⁻³) de l'oxygène pour différentes valeurs de la températures (T = 800 °C , 900 °C ,1000 °C).....	100
Fig. V.20 : Concentration molaire (mol. m ⁻³) de l'hydrogène pour différentes valeurs des températures (T = 800 °C , 900 °C ,1000 °C).....	100
Fig. V.21 : Concentration molaire (mol. m ⁻³) de la vapeur d'eau à la cathode pour différentes valeurs des températures (T = 800 °C , 900 °C ,1000 °C).....	101
Fig. V.22 : Concentration molaire (mol. m ⁻³) de la vapeur d'eau à l'anode pour différentes valeurs des températures (T = 800 °C , 900 °C ,1000 °C).....	101

Fig. V.23 : Concentration molaire de l'hydrogène (mol. m ⁻³) pour une température de 800°C.....	102
Fig. V.24 : Concentration molaire de l'hydrogène (mol. m ⁻³) pour une température de 900°C	102
Fig. V.25 : Concentration molaire de l'hydrogène (mol. m ⁻³) pour une température de 1000°C.....	103
Fig. V.26 : Concentration molaire de l'oxygène (mol. m ⁻³) pour une température de 800°C.....	103
Fig. V.27 : Concentration molaire de l'oxygène (mol. m ⁻³) pour une température de 900°C.....	104
Fig. V.28 : Concentration molaire de l'oxygène (mol. m ⁻³) pour une température de 1000°C.....	104
Fig. V.29 : Concentration molaire de la vapeur d'eau (mol. m ⁻³) pour une température de 800°C	105
Fig. V.30 : Concentration molaire de la vapeur d'eau(mol. m ⁻³)pour une température de 900°C	105
Fig. V.31 : Concentration molaire de la vapeur d'eau (mol. m ⁻³) pour une température de 1000°C.....	106
Fig. V.32 : Effet de la température sur la densité de courant à l'interface GDL/électrolyte..	106
Fig. V.33 : Courbe de puissance pour différentes valeurs de températures des électrodes....	107
Fig. V.34 : Courbe de polarisation pour différentes valeurs de températures des électrodes.	107
Fig. V.35 : Effet de la pression sur la fraction massique de l'oxygène pour différentes valeurs de la pression (p = 0.5, 1, 1.5 atm).....	108
Fig. V.36 : Effet de la pression sur la fraction massique de l'hydrogène pour différentes valeurs de la pression (p = 0.5 , 1 , 1.5 atm)	108
Fig. V.37 : Effet de la pression sur la fraction massique de la vapeur d'eau à la cathode pour différentes valeurs de la pression (p = 0.5 , 1 , 1.5 atm).....	108
Fig. V.38 : Effet de la pression sur la fraction massique de la vapeur d'eau à l'anode pour différentes valeurs de la pression (p = 0.5 , 1 , 1.5 atm).....	108
Fig. V.39 : Effet de la pression sur la densité de courant à l'interface GDL/électrolyt.....	109
Fig. V.40 : Courbe de puissance pour différentes valeurs de pression des électrodes.....	110
Fig. V.41 : Courbe de polarisation pour différentes valeurs de pression des électrode	110

Nomenclature

Nomenclature

Lettres latines

Symbole	Définition	Unité
a	Surface spécifique du catalyseur.	m^2
c	Concentration molaire	$mol. m^{-3}$
c_p	Chaleur spécifique des gaz à pression constante	$J. mol^{-1}. K^{-1}$
D	Coefficient de diffusion	$m^2. s^{-1}$
D_{ij}	Coefficient de diffusion binaire de l'espèce i dans l'espèce j	$m^2. s^{-1}$
D_{ij}^0	Coefficient de diffusion de l'espèce i dans l'espèce j à la température de référence	$m^2. s^{-1}$
E	Potentiel électrique	Volt
E_C	Energie d'activation.	$J. mol^{-1}$
E_{Nernst}	Potentiel de Nernst	Volt
G	Énergie libre de Gibbs	$J. mol^{-1}$
H	Hauteur	m
H	Enthalpie d'une réaction chimique	$J. mol^{-1}$
h_f	Enthalpie de formation	$J. mol^{-1}$
i	Densité de courant	$A. m^{-2}$
j	Flux Molaire	$mol. m^{-2}. s^{-1}$
j_b	Flux molaire pour la réaction d'oxydation	$mol. m^{-2}. s^{-1}$
j_f	Flux molaire pour la réaction de réduction,	$mol. m^{-2}. s^{-1}$
k	Vitesse de réaction chimique	$m^2. s^{-1}$
k_f	Vitesse de réaction chimique de réduction.	$m^2. s^{-1}$
k_b	Vitesse de réaction chimique d'oxydation.	$m^2. s^{-1}$
k_h	Perméabilité du milieu poreux de la pile	m^2
k_{eff}	Conductivité thermique effective	$w. m^{-1}. K^{-1}$
l	Largeur	m
L	Longueur	m
L_c	Charge du catalyseur.	C
M	Mass molaire	$kg. mol^{-1}$
N_i	Flux molaire du composant i .	$mol. m^{-2}. s^{-1}$
n	Nombre d'électrons par molécule (pour H_2 , $n=2$)	-

P	Pression	Pa
PCI	Pouvoir calorifique inférieur	$J. mol^{-1}$
PCS	Pouvoir calorifique supérieur	$J. mol^{-1}$
q	Débit massique	$kg. s^{-1}$
q	Charge électrique	C
R_i	Résistance interne totale	$\Omega. cm^2$
S	Entropie spécifique	$J. mol^{-1}. K^{-1}$
S_k	Terme source de l'espèce k	-
S_f	Entropie de formation	$J. mol^{-1}. K^{-1}$
S_m	terme source de masse.	-
S_T	Terme source de chaleur de l'équation d'énergie	-
S_V	Terme source de l'équation de mouvement.	-
S_ϕ	Terme Source	-
T	Température de la pile	K
V_m	Volume molaire	$m^3. mol^{-1}$
\vec{V}	Vitesse	$m. s^{-1}$
w_i	Fraction massique	-
W	Travail électrique	$J. mol^{-1}$
x_i	Fraction molaire de l'espèce i	-

Lettres grecques

Symbole	Définition	Unité
α	Coefficient de transfert de charge	-
β	Coefficient de concentration	-
η	Surtension de surface d'une réaction électrochimique	Volt
η	Performance de pile	-
σ	Conductivité électrique	$1. \Omega^{-1}. m^{-1}$
μ	Viscosité dynamique	$kg. m^{-1}. s^{-1}$
ρ	Masse volumique	$kg. m^{-3}$
ε	Porosité	-
λ	Teneur en eau de la membrane	$mol_{H_2O} \cdot mol_{SO_3}^{-1}$
γ	Coefficient de pression	(0.5 à 1.0)
Φ	Variable générale dans l'équation générale de transport	-
ϕ	Potentiel électrique	Volt

Γ_ϕ Coefficient de diffusion dans l'équation générale de transport $m^2.s^{-1}$

Indices et exposants

<i>a</i>	Anode	<i>m</i>	Membrane
<i>act</i>	Activation	<i>ocv</i>	Open Circuit Voltage
<i>c</i>	Cathode	<i>ohm</i>	Ohmique
<i>ch</i>	Chanel	<i>out</i>	Sortie (Outlet)
<i>cl</i>	Couche de catalyseur	<i>p</i>	Proton, protonique
<i>cell</i>	Cellule	<i>ref</i>	Référence
<i>cc</i>	Collecteur de courant	<i>r</i>	Réversible
<i>ele</i>	Électrolyte	<i>s</i>	Solide
<i>eq</i>	Équilibre	<i>théo</i>	Théorique
<i>g</i>	Gaz	<i>tot</i>	Total
<i>gdl</i>	Couche de diffusion de gaz (Gas Diffusion Layer)	<i>0</i>	Cas standard
<i>in</i>	Entrée (Inlet)	Ox	Oxidation
<i>i, j, k</i>	Espèces chimiques	Red	Réduction
<i>L</i>	Limite		
<i>loss</i>	Perte		

Abréviations :

AFC	Alcaline Fuel Cell
CA	Canal d'alimentation
CC	Collecteur de courant
CL	Couche catalytique
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
GDL	Gas Diffusion Layer
GES	Gaz à effet de serre
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane Electrode Assembly
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PAC	Pile à combustible
PB	Plaque bipolaire

SOFC Solid Oxide Fuel Cell
TPB Triple phase boundary

Constantes :

K_B	Constante de Boltzmann	$1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
e	Charge électrique d'un proton	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
F	Constante de Faraday	$96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
h	Constante de Planck	$6.62607 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
N_{avg}	Nombre d'Avogadro	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
R	Constant de gaz parfait	$8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Table des Matières

Table des Matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Nomenclature

Introduction générale.....1

Chapitre I: Etat de l'art pile à combustible du type PEMFC et SOFC.

I.1	Introduction	4
I.2	Une bref historique	4
I.3	Les diffèrent types de PAC.....	6
I.4	La pile PEMFC.....	10
I.4.1	Principe de fonctionnement.....	10
I.4.2	Structure d'une cellule PEMFC.....	11
I.4.3	Applications des Piles PEMFC	15
I.5	La pile SOFC	15
I.5.1	Principe de fonctionnement.....	15
I.5.2	Structure d'une cellule SOFC	17
I.5.3	Applications des Piles SOFC	18
I.6	Revue bibliographique des SOFC et PEMFC	18
I.6.1	Revue bibliographique des PEMFC.....	19
I.6.2	Revue bibliographique des SOFC	23
I.7	Conclusion.....	27

Chapitre II: Etude thermodynamique et électrochimique des piles PEMFC et SOFC.

II.1	Introduction	28
II.2	Les phénomènes physico-chimiques dans la PAC	28
II.2.1	Phénomène électrochimique	28
II.2.2	Phénomène thermodynamique.....	39
II.2.3	Travail électrique d'une pile à combustible.....	44
II.2.4	Le potentiel théorique de la pile à combustible :	44
II.2.5	Performance théorique d'une pile à combustible.....	46
II.3	Conclusion.....	46

Chapitre III: Modélisation des phénomènes de transport dans les piles PEMFC et SOFC.

III.1	Introduction :	47
III.2	Descriptions des modèles physiques	47

III.2.1	Modèle de la pile PEMFC	47
III.2.2	Modèle de pile SOFC	48
III.3	Hypothèses générales des modèles étudiés	49
III.3.1	Hypothèses pour la PEMFC	49
III.3.2	Hypothèses pour la SOFC	50
III.4	Modèles mathématiques	50
III.5	Domaines d'études et leurs équations pour la pile PEMFC	53
III.5.1	Canaux d'alimentation	53
III.5.2	Couches de diffusion gazeuse (GDL)	54
III.5.3	Couches catalytiques	55
III.5.4	La membrane	57
III.6	Domaines d'études et leurs équations pour la pile SOFC	58
III.6.1	Canaux d'alimentation	58
III.6.2	Les électrodes	58
III.6.3	L'électrolyte	60
III.7	Conditions aux limites	60
III.8	Conclusion	64
 Chapitre IV : Simulation Numérique-Résultats et Discussion cas de la pile PEMFC.		
IV.1	Introduction	65
IV.2	Paramètres du modèle	65
IV.2.1	Paramètres géométriques	65
IV.2.2	Paramètres physico-chimiques (cas standard)	66
IV.2.3	Paramètres électrochimiques	67
IV.3	Paramètres d'entrée	67
IV.4	Maillage de modèle PEMFC	68
IV.5	Outils de simulation Ansys-Fluent	69
IV.6	Simulations	70
IV.6.1	Cas test standard de la pile PEMFC	70
IV.6.2	Validation des résultats	73
IV.6.3	Etude paramétrique de la pile PEMFC	74
IV.7	Conclusion	85
 Chapitre V : Simulation Numérique-Résultats et Discussion cas de la pile SOFC.		
V.1	Introduction	87
V.2	Les Paramètres du modèle SOFC	87

V.2.1	Paramètres géométriques.....	87
V.2.2	Paramètres physico-chimiques (cas standard).....	88
V.2.3	Paramètres électrochimiques.....	89
V.3	Paramètres d'entrée	89
V.4	Maillage de modèle SOFC	90
V.5	Outils de simulation Comsol- Multiphysics-avec Matlab	91
V.6	Simulation.....	92
V.6.1	Cas test standard de la pile SOFC	92
V.6.2	Validation des résultats	96
V.6.3	Etude paramétrique de la pile SOFC.....	97
V.7	Conclusion.....	110
	Conclusion générale	111
	Références bibliographiques	

Introduction générale

Introduction

Le vingtième siècle a été témoin dans de nombreux pays d'une croissance intéressante de l'économie mondiale et du niveau de vie. L'impulsion principale de ce développement a été l'accès à l'énergie en l'obtenant à partir de combustibles fossiles sans limites claires, en particulier le pétrole. Avec la demande croissante au cours des dernières décennies, les combustibles fossiles couvrent plus de 86% des besoins énergétiques mondial. Cette ressource est devenue un pilier de la société d'aujourd'hui [1]. Mais forcément, dans une cinquantaine d'années, les combustibles fossiles deviennent rares et une alternative à cette source d'énergie sera inévitable. En revanche, son utilisation en grande quantité a un impact négatif sur l'environnement, et augmente considérablement les gaz à effet de serre, qui constituent aujourd'hui une menace pour le climat [2].

Face à ce problème, il existe un besoin croissant de trouver des sources d'énergie alternatives. À cette fin, des modèles énergétiques basés sur des sources solaires, éoliennes et biocarburants ont été proposés [3]. Les énergies renouvelables ont l'inconvénient de ne pas être générées dans toutes les périodes dont on a besoin, d'où la nécessité de trouver un vecteur énergétique qui stocke cette énergie. Pour cette raison, des modèles basés sur l'hydrogène ont été proposés [4].

L'hydrogène n'est pas une source d'énergie mais un autre vecteur d'énergie propre, efficace et polyvalent, qui a été établi comme un bon complément à l'électricité. Mais sans aucun doute, le plus grand attrait de l'hydrogène est qu'il offre le potentiel de créer un cycle énergétique fermé intrinsèquement propre. La génération de ce combustible peut avoir son origine dans l'eau ou dans toute autre matière hydrogénée, telle que les déchets organiques, et elle peut être générée par des énergies renouvelables (électrolyse). Par la suite, il peut être stocké, transporté, distribué et finalement utilisé avec de l'oxygène ou de l'air d'après le processus électrochimique utilisant une pile à combustible, pour générer de l'énergie électrique. Dans cette conversion électrochimique, les émissions de produits polluants sont nulles, et seule l'eau est libérée.

Les piles à combustible sont actuellement en cours de développement et les entreprises font de beaucoup d'efforts pour réduire leur coût. Les piles produites actuellement sont utilisées dans le secteur stationnaire et elles sont au niveau recherche principalement dans le domaine de la construction de véhicules.

La pile à combustible est un dispositif conceptuellement simple qui présente des avantages incontestables par rapport à la plupart des systèmes de production d'électricité connus. Dans les processus de diffusion de gaz, de dissociation et de conduction mixte électron-proton qui se produisent dans ces systèmes, un grand nombre de paramètres intervient dans leur fonctionnement, à la fois structurel et fonctionnel. Ces paramètres sont étroitement liés les uns aux autres, ce qui rend la conception et le fonctionnement optimal de ces systèmes extrêmement complexes.

L'histoire de la pile à combustible a commencé avec William Grove en 1839 qui a mené l'expérience d'électrolyse inverse de l'eau, suivi de Francis Bacon en 1932 qui a fabriqué la première pile à combustible de grande puissance basée sur « l'hydrogène et l'air ». Ces dernières années la pile à combustible a suscité un grand intérêt. Une pile à combustible est un système

qui convertit l'énergie chimique des réactifs (l'hydrogène et l'oxygène) en énergie électrique tout en produisant de l'eau et de la chaleur sans aucune pollution. Avec la possibilité de cogénération ainsi ils ont un meilleur rendement par rapport aux générateurs traditionnels. En revanche, le coût de fabrication et la très faible durée de vie restent des inconvénients majeurs de cette technologie. Pour les applications mobiles, le poids et le volume sont ajoutés.

Les chercheurs ont développé auparavant et poursuivent à développer différents types de piles à combustible, classés selon la nature des gaz, de l'électrolyte, de la température de fonctionnement. Ces caractéristiques affectent à leur tour les applications pour lesquelles ces cellules conviennent le mieux. Plusieurs types de piles à combustible sont en cours de développement, chacun ayant ses avantages, ses limites et ses applications potentielles.

Dans cette étude, on s'intéresse à deux types de piles : la pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC ou PEM) et la pile à oxyde solide (SOFC). Actuellement, les plus gros efforts de développement sont orientés vers ces deux piles. Un intérêt particulier est porté à la pile SOFC compte tenu de ses performances : rendement électrique élevé, insensibilité au monoxyde de carbone, utilisation directe de combustibles autres que l'hydrogène (méthane), cogénération très efficace. La pile SOFC a une température de fonctionnement élevée comprise entre 600°C et 1000°C, elle est alors caractérisée par un temps de démarrage relativement long. Les SOFC ont été développés pour des applications pratiques au début des années 1960. Actuellement ces piles SOFC ont vu une forte croissance et elles sont commercialisées aux USA comme des piles à puissance élevée pour des applications stationnaires.

La pile à membrane échangeuse de proton (PEMFC) est considérée comme un type prometteur, léger et facile à construire et la mieux adaptée dans le domaine portable et particulièrement celui de l'automobile. Ses points forts sont une capacité de densité d'énergie élevée et temps de démarrage court, une grande efficacité et moins d'émissions de GES et températures relativement basses (60°C à 80°C) ce qui facilite son intégration dans un véhicule sans isolation thermique spécifique.

Le domaine des piles à combustibles est un domaine pluridisciplinaire, il rassemble à la fois l'électrochimie, les transferts de chaleur et masse, les sciences des matériaux et la thermodynamique. Que ce soit pour les piles à basse température (PEMFC) ou pour les piles à haute température (SOFC) de nombreux aspects scientifiques et technologiques restent à étudier et développer.

L'objet de cette thèse concerne certains de ces aspects notamment l'étude et la compréhension des phénomènes de transport se produisant dans ces deux types de piles. Afin de prévoir les conditions de fonctionnement optimales et d'améliorer les performances de ces piles, une étude approfondie de ces phénomènes est incontournable. En outre, l'optimisation de ces systèmes (PAC) nécessite le contrôle simultané d'un certain nombre de paramètres (la porosité, les flux de gaz, la température et pression de fonctionnement) rend difficile l'optimisation de ces systèmes (PAC).

Par ailleurs, le recours à l'expérience peut être utilisé pour trouver les conditions optimums et obtenir de meilleures performances. De plus, le développement d'un dispositif expérimental pour tester une pile à combustible représente un coût élevé. Pour surmonter ces difficultés, la modélisation et la simulation numérique de ces systèmes s'avère donc nécessaire.

La modélisation et la simulation numérique, moins coûteuse nous permet de mieux comprendre le fonctionnement des différents éléments d'une pile et d'étudier des cellules de

conception plus innovantes. Elle nous donne la flexibilité de tester plusieurs conditions et faire varier différents paramètres.

L'étude qu'on se propose d'effectuer dans cette thèse porte sur la modélisation et la simulation numérique des phénomènes physico-chimiques dans les piles à combustible type PEMFC et SOFC. La thèse présentée, ici, comporte une introduction et cinq chapitres.

Le premier chapitre présente une description générale des piles à combustibles : définitions, historique, différents types, applications et caractéristiques. Ce chapitre comporte également une description détaillée de la PEMFC et de la SOFC, leurs principes de fonctionnement et une étude bibliographique de ces piles.

Le deuxième chapitre est consacré à une étude des phénomènes physico-chimiques au sein des piles PEMFC et SOFC. Les aspects thermodynamiques et électrochimiques ont été détaillés dans ce chapitre. Ainsi, Les notions de potentiel et de travail électrique théoriques sont introduites dans ce chapitre. L'étude électrochimique porte sur la cinétique des réactions électrochimiques et des différentes pertes apparaissent au sein de la pile (perte de concentration, perte d'activation et perte ohmique) permettant ainsi de donner les courbes de polarisation et de puissance.

Le troisième chapitre est consacré à la modélisation des équations de transport régissant les phénomènes physico-chimiques se produisant dans les piles PEMFC et SOFC. Les équations de continuité, de conservation de masse, de l'énergie, de transport de masse et des charges électriques (protoniques et électroniques) dans les différentes parties de la pile ont été simplifiées sur la base d'hypothèses physiques. Une présentation de la géométrie et de la structure des cellules PEMFC et SOFC ainsi que les conditions aux limites utilisées sont également présentées dans ce chapitre.

Dans le quatrième chapitre est présentée la simulation numérique d'un modèle tridimensionnel d'une pile PEMFC à l'aide du code de calcul Ansys-Fluent dans lequel le module PEMFC add-on a été implémenté. La génération de la géométrie et du maillage a été effectuée à l'aide du mailleur Gambit. Les paramètres géométriques, physico-chimiques, électrochimiques et les paramètres d'entrée (conditions aux limites) utilisés dans ces calculs sont présentés dans ce chapitre. Les répartitions de différentes grandeurs physico-chimiques influençant les performances de fonctionnement globales de la pile obtenues à partir de différents simulations sont présentées dans ce chapitre. Une étude de sensibilité du modèle aux différents paramètres de modélisation et de fonctionnement est analysée.

Enfin le chapitre cinq est consacré à la simulation numérique d'un modèle tridimensionnel d'une pile SOFC à l'aide du code de calcul Comsol-Multiphysics. La génération de la géométrie et du maillage a été effectuée à l'aide du logiciel Comsol-Multiphysics. Comme dans le cas de la PEMFC, les résultats de plusieurs simulations effectuées pour différents paramètres physico-chimiques comme la température, la porosité, la pression ont été présentés et commentés.

CHAPITRE 1

Etat de l'art des piles à combustible du
type PEMFC et SOFC

Chapitre I: Etat de l'art des piles à combustible du type PEMFC et SOFC

I.1 Introduction

Bien loin d'une réaction de combustion ordinaire, dans laquelle l'énergie thermique de combustion est d'abord transformée en énergie mécanique et puis converti en électricité. La pile à combustible est un dispositif électrochimique qui converti directement l'énergie chimique d'un carburant en énergie électrique et en chaleur.

Les piles à combustibles présentent de nombreux avantages : une efficacité énergétique élevée, une faible pollution, la cogénération électrique et thermique (pile à haute température). Néanmoins, elles présentent certains points faibles : un coût de fabrication élevé, une courte durée de vie, leur poids et leur volume adapté à l'application. Dans ce chapitre nous allons présenter l'état de l'art des piles à combustibles. Nous allons rappeler l'historique des piles à combustible, les différents types de celles-ci. Une synthèse bibliographique détaillée des piles PEMFC et SOFC faisant l'objet de cette thèse sera présentée dans ce chapitre.

I.2 Une bref historique

La pile à combustible ne date pas aujourd'hui d'abord. Le principe de celle-ci a été découvert en 1801 par Sir Humphry Davy en énonçant le principe de l'électrolyse inverse. Il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. Ce n'est qu'en 1839 William R. Grove effectue des travaux expérimentaux sur la première pile à combustible. Le premier prototype, le plus simple, un modèle de pile hydrogène/oxygène en milieu acide sulfurique dilué en contact avec des électrodes de platine. Le schéma de principe de la première pile est présenté sur la figure (Fig I. 1). En 1842 que William R. Grove a édité des résultats expérimentaux sur le thème «gaseous voltaic battery» ancêtre de la pile à combustible.

Ce n'est qu'en 1889, en développant les travaux W. R. Groove, que Charles Langer et Ludwig Mond ont utilisé le terme fuel-cell. Le premier générateur d'une puissance d'un kilowatt a été réalisé en 1953, à partir des travaux de F. T. Bacon en 1932. Depuis l'utilisation de la pile à combustible dans les projets spatiaux de la NASA (Gemini 1962-1966, Apollo 1966-1972 et la Navette spatiale 1981-2000) que l'intérêt pour ces systèmes s'est accru. Afin d'améliorer et de commercialiser cette source d'énergie électrochimiques dans des diverses applications, de nombreux travaux, fondamentaux et appliqués, ont été réalisés. Un Schéma détaillé de l'historique de la pile à combustible est présenté sur la figure ci-dessous (Fig I.2).

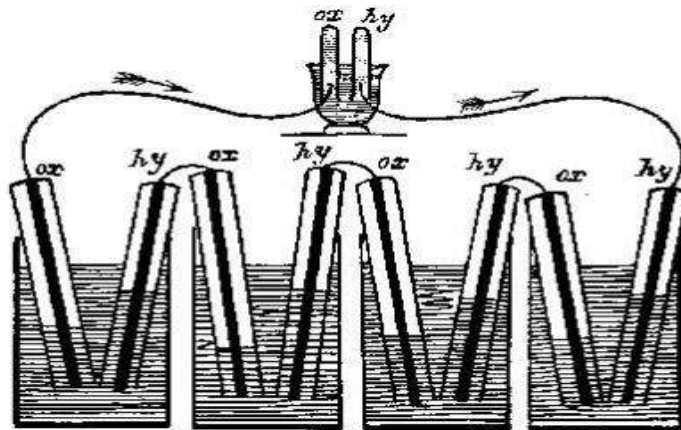


Fig. I.1 : Schémas de la première pile à combustible de Sir W. R. Grov [5]

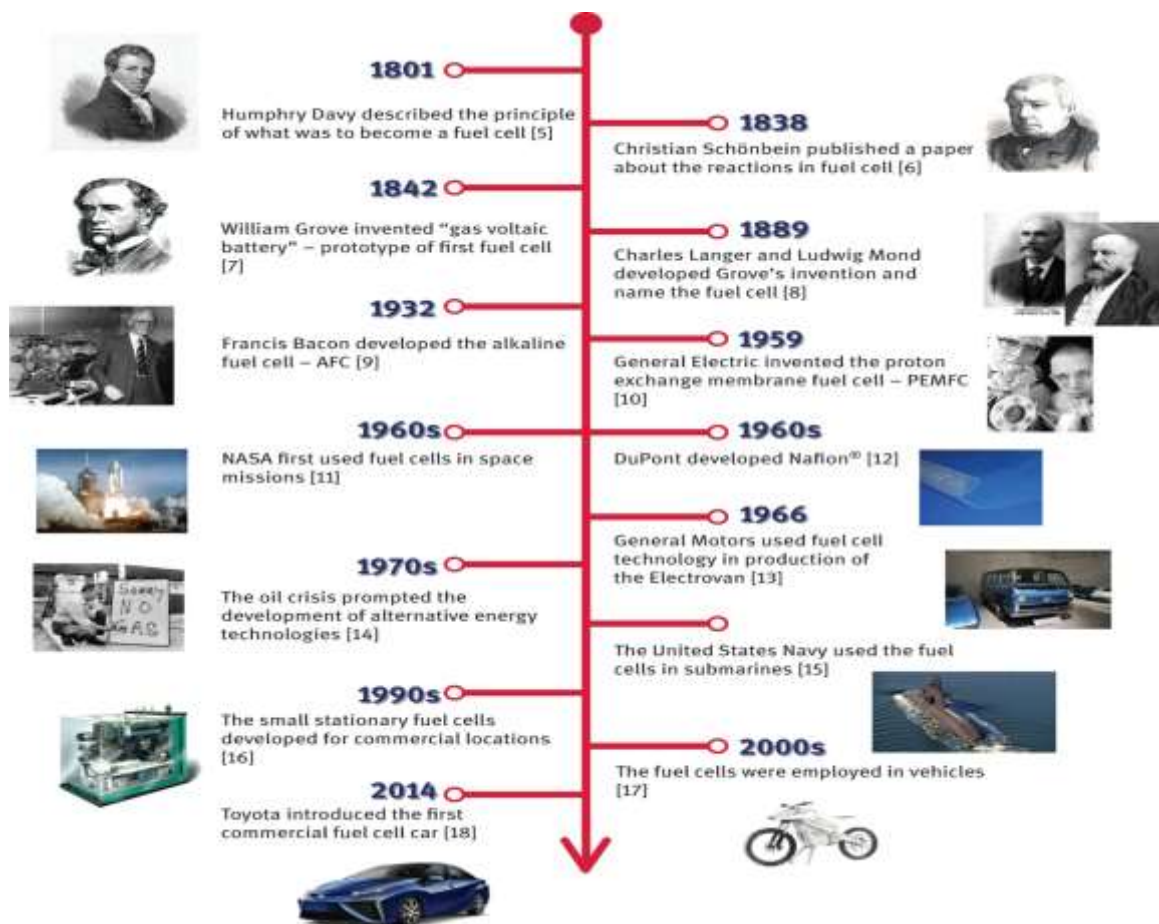


Fig. I.2 : Historique des piles à combustible[6].

I.3 Les différents types de PAC

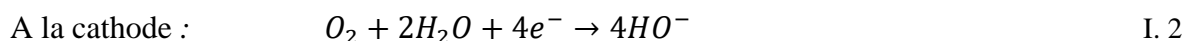
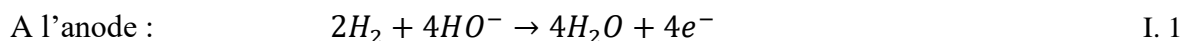
Les piles à combustible sont classées principalement en fonction du type d'électrolyte qu'elles utilisent, aussi on peut classer les piles selon le type de catalyseur, la température de fonctionnement, le combustible et d'autres facteurs.

Les piles à combustible les plus courantes sont classées en fonction du type d'électrolyte utilisé :

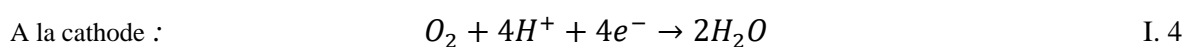
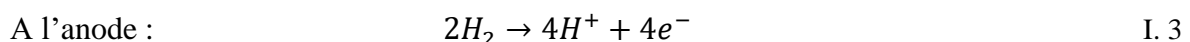
- les piles alcalines AFC acronyme de Alkaline Fuel Cell
- les piles à acide phosphorique PAFC acronyme de Phosphorique Acide Fuel Cell
- les piles à membrane échangeuse de protons PEMFC acronyme de Proton Exchange Membrane Fuel Cell
- les piles à carbonate fondu acronyme MCFC de Molten Carbone Fuel Cell
- les piles à oxyde solide SOFC acronyme de Solid Oxyde Fuel Cell
- les piles à méthanol direct DMFC acronyme de Direct Methanol Fuel Cell

Une brève description de chaque type de pile à combustible est présentée ci-dessous :

La pile AFC a été utilisée d'abord par la NASA lors de ses missions spatiales pour fournir à la fois de l'électricité et de l'eau. Une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium alcalin est utilisée comme électrolyte. Ces piles fonctionnent à des températures comprises entre 80 et 200 ° C [7]. Le principal problème de la pile AFC est l'empoisonnement par le dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone réagit avec l'hydroxyde de potassium pour former du carbonate de potassium, qui assure le transport des ions à travers l'électrolyte. Les réactions se produisant dans la pile AFC sont [7]:

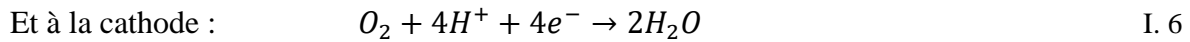
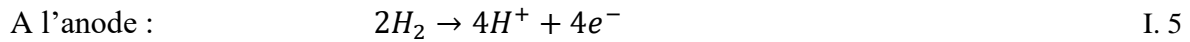


La pile PAFC est disponible dans le commerce aujourd'hui. L'électrolyte utilisé est de l'acide phosphorique concentré. La température de fonctionnement de la PAFC se situe entre 150 et 220 ° C [8]. A basse température, l'acide phosphorique est un mauvais conducteur ionique et l'empoisonnement au monoxyde de carbone du catalyseur au platine à l'anode devient sévère. La PAFC génère un courant et une puissance faibles par rapport aux autres types de piles à combustible. Les principales réactions dans le PAFC sont [8]:

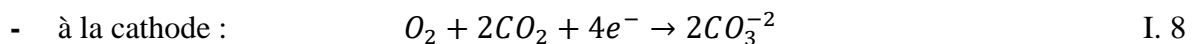
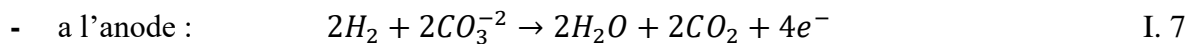


La pile PEMFC fonctionne relativement à faible températures (entre 60 et 80 ° C), permettant un démarrage plus rapide et une réponse immédiate aux variations de la puissance demandée. Elle est capable de générer une densité de puissance élevée. L'électrolyte utilisé dans

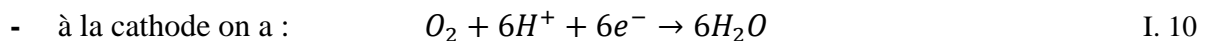
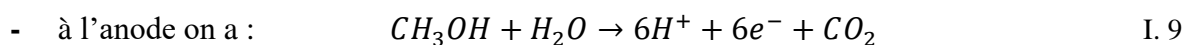
la membrane est le Nafion qui est un bon conducteur de protons et un bon isolant électronique. Mais il est essentiellement imperméable à l'hydrogène (carburant) et à l'oxygène (oxydant). Ce type de pile est abordé plus en détail dans la suite de cette thèse. Les réactions ayant lieu dans la pile PEMFC sont [7]:



La pile MCFC utilise un mélange eutectique de carbonate de lithium, de sodium et/ou de potassium comme électrolyte. Ces piles fonctionnent à des hautes températures d'environ 650 ° C [8] ils ont un rendement très élevé, environ 60 %. Cette efficacité peut être augmentée jusqu'à 85 % [7] lorsque la cogénération est utilisée. L'alliage de nickel est couramment utilisé comme catalyseur à l'anode, tandis que l'oxyde de nickel est utilisé comme catalyseur au niveau de la cathode. Le principal inconvénient des MCFC est la corrosion accrue et la dégradation des composants de la pile en raison de la température élevée. Les principales applications de ces piles sont les applications fixes, telles que les centrales électriques. Les réactions suivantes se produisent dans la pile [7]:



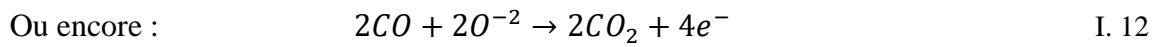
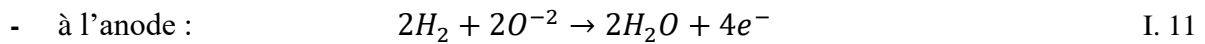
La pile DMFC est similaire à la pile PEMFC en ce sens qu'elles utilisent toutes deux une membrane polymère comme électrolyte. Sa température de fonctionnement est comprise entre 50 et 100 ° C [8], ce qui rend la DMFC attrayante pour les petites applications de puissance (ordinateurs portables, téléphones cellulaires etc...) [8]. Le problème du passage du méthanol de l'anode à la cathode et les potentiels élevés diminue les performances de ces piles. Les réactions qui se produisent dans les DMFC sont données par [7]:



On constate que la réaction anodique entraîne la production de dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre.

La pile SOFC : l'électrolyte utilisé dans cette pile est composé d'oxyde de zirconium, stabilisé avec une petite quantité d'yttria. L'utilisation de ce matériau céramique solide, au lieu d'un électrolyte liquide, permet d'avoir des températures de fonctionnement allant jusqu'à 1000°C. Une température élevée augmente la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode, ce qui améliore les performances ainsi que la possibilité d'utiliser des catalyseurs moins coûteux. Ce type de pile peut être utilisé dans des applications à haute

puissance, y compris les centrales électriques industrielles et à grande échelle et les groupes auxiliaires de puissance. Les réactions se produisent dans la SOFC sont les suivantes [8, 7]:



- à la cathode, dans les deux cas, on a la réaction:



La figure (Fig. I.3) montre un résumé des réactions électrochimiques se produisant dans les différents types de piles.

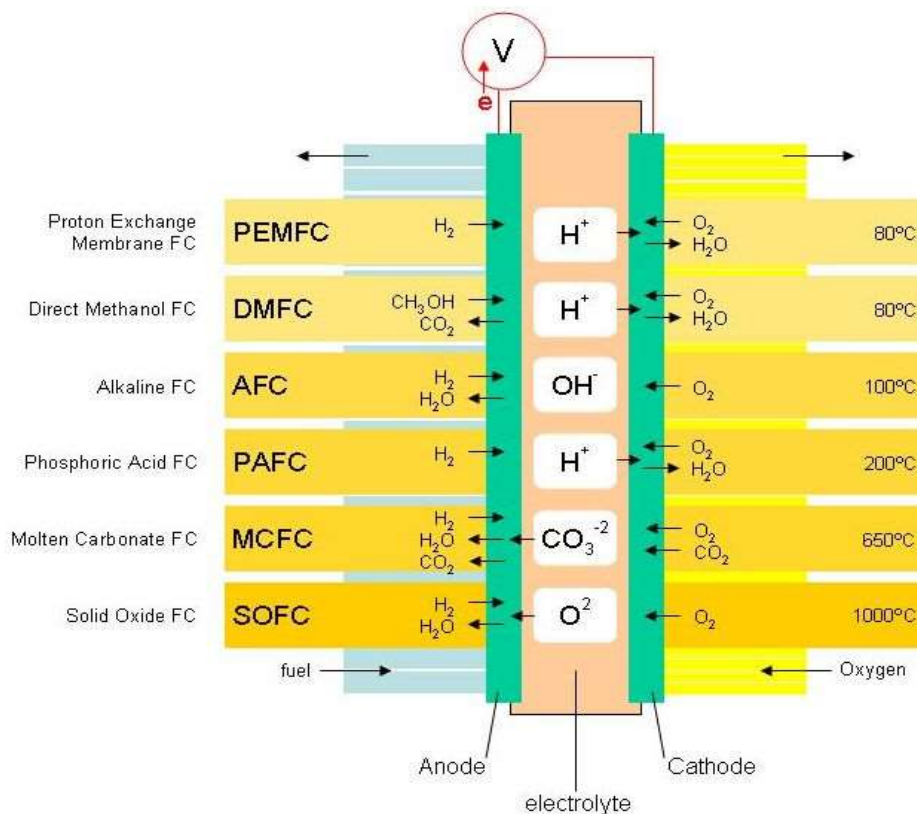


Fig. I.3 : Principe de fonctionnements de différents types des piles à combustible[9].

Dans cette thèse, nous nous intéressons principalement aux piles PEMFC et SOFC. Le tableau ci-dessous (Tableau I.1) montre une comparaison entre ces deux types de piles.

Tableau I.1 : Comparaison entre les deux types de pile SOFC et PEMFC [6],[7],[8],[9].

Type de pile	SOFC	PEMFC
L'électrolyte	Oxyde solide inorganique (Céramique).	Membrane échangeuse de proton (polymère solide)
Anode	Ni -YSZ	(Catalyseur en platine Pt)
Cathode	La _x Sr _{1-x} MnO ₃	(Catalyseur en platine Pt)
Réaction anodique	$2O^{2-} + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + 4e^-$	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 2e^-$
Réaction cathodique	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Carburant	H ₂ , CO (oxydation du CO en CO ₂), CH ₄ , gaz de synthèse	H ₂ pur, intolérance du CO à l'anode
Oxydant	Oxygène de l'air O ₂	Oxygène de l'air O ₂
Porteur de charge (Ions dans l'électrolyte)	O ²⁻	H ⁺
Reformage	Possibilité d'utiliser le reformage interne	Nécessité d'utiliser un reformeur
Gestion d'eau	1 phase(vapeur)	2 phases (vapeur et liquide)
Température de fonctionnement	600°C - 1000°C	60°C - 80°C
Rendement électrique	50% - 60%	35 - 45%
Capacité	1kW - 3000Kw	1kW - 250kw
Densité de puissance	0Wm ⁻² - 1.5 Wm ⁻²	3.8 Wm ⁻² - 6.5 Wm ⁻²
Applications	Transport, Stationnaire, Centrales électriques, Cogénération, Automobile, Maritime, Applications domestiques	Transport, stationnaire, Portable, Cogénération domestique
Durée de vie	>90000 heures	60000 - 90000 heures
Avantages	-Pas de catalyseurs précieux - Cogénération très efficace. -Une plus grande efficacité et moins d'émissions de gaz à effet de serre.	- Un temps de démarrage et de réaction très rapide à basse température -Une plus grande efficacité et moins d'émissions de gaz à effet de serre.
Inconvénients	-Une température de Fonctionnement élevée, donc un temps de démarrage relativement long. -Evacuation de la chaleur.	-Le coût des catalyseurs (un catalyseur précieux platine ruthénium). -La membrane, électrolyte protonique coût élevé et limitée en température d'utilisation (80°C). - La gestion de l'eau formée qui est critique.

Durant la dernière décennie un intérêt particulier s'est porté pour les piles de type SOFC et PEMFC. Une forte croissance de leur utilisation sur le marché est due à leurs performances, leurs potentialités et leurs avantages rapport aux autres piles notamment au niveau de la production simultanée d'électricité et de chaleur connue sous le nom « cogénération ». Ce procédé de cogénération augmente énormément le rendement global de ces systèmes par rapport à un système d'alimentation simple et particulièrement dans le secteur du bâtiment. La figure (Fig. I. 4) montre l'évolution des ventes pour différents type de piles durant ces dernières années.



Fig. I.4 : Evolution des ventes en relation de puissance par type de pile[10].

I.4 La pile PEMFC

I.4.1 Principe de fonctionnement

Le principe de Fonctionnement de la pile PEMFC est basé sur le principe inverse de l'électrolyse de l'eau. L'hydrogène est utilisé comme carburant et l'oxygène (ou l'air) sert de comburant. A l'anode, les atomes d'hydrogène libèrent leurs électrons (ionisation), les protons chargés ainsi positivement diffusent à travers la membrane poreuse et migrent vers la cathode. Afin d'accélérer la réaction et dissocier les molécules d'hydrogène un catalyseur au platine est utilisé des deux côtés de la membrane.

Les électrons passent de l'anode à la cathode à travers un circuit extérieur et fournissent de l'énergie électrique. Au niveau de la cathode, les électrons, les protons d'hydrogène et l'oxygène de l'air se combinent pour former de l'eau.

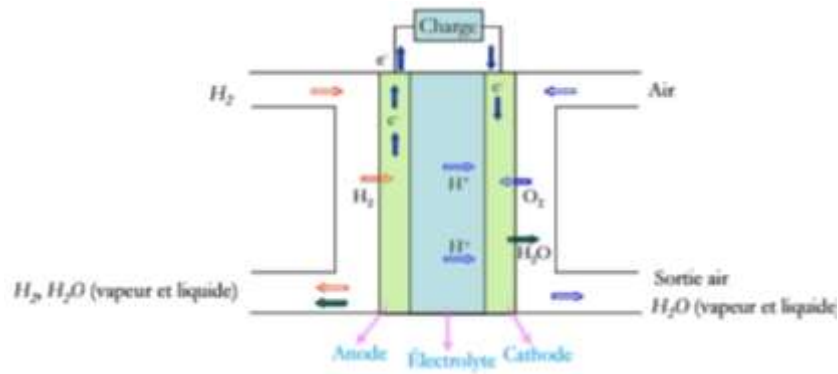


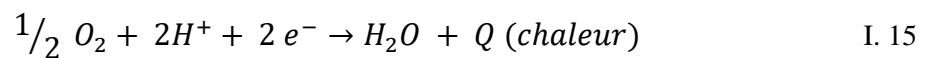
Fig. I.5 : Schéma de principe d'une cellule PEMFC[11].

Dans le cœur de la pile PEMFC, deux réactions électrochimiques se produisent successivement :

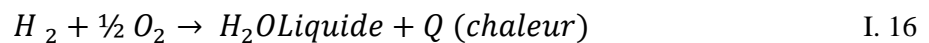
- **A l'anode oxydation catalytique, en présence de platine** : l'hydrogène se dissocie de ses électrons :



- **A la cathode réduction catalytique, en présence de platine** : l'oxygène de l'air, les ions H^+ qui ont traversé la membrane et les électrons arrivant du circuit extérieur se combinent pour produire de la chaleur et de l'eau :



- **Réaction globale :**



I.4.2 Structure d'une cellule PEMFC

Une cellule de type PEMFC est composée d'une membrane (l'électrolyte), des électrodes, des couches de diffusion (GDL) et des plaques bipolaires (Fig. I.6)

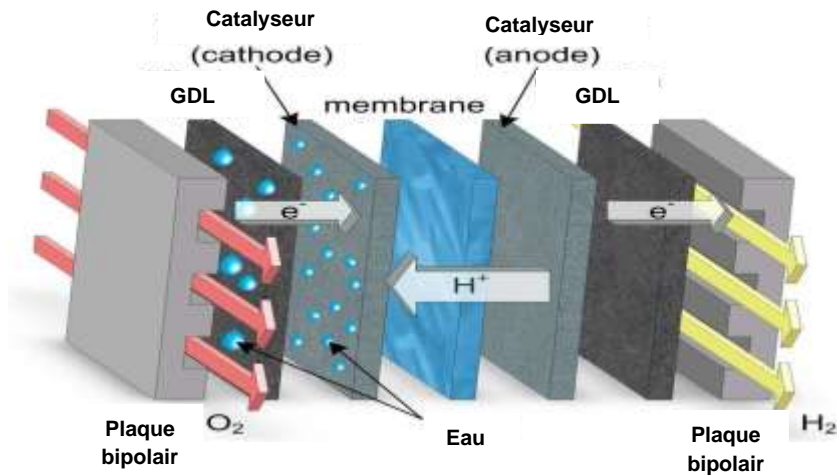


Fig. I.6 : Les composant d'une cellule de type PEMFC[12].

Membrane

Est une fine couche de polymère ionique. Elle possède plusieurs rôles importants au sein de la cellule. Elle permet la conduction des protons H^+ de l'anode vers la cathode tout en empêchant les électrons et les gaz de passer ainsi elle sert de séparation entre le carburant et l'oxydant. La structure chimique de la membrane la plus utilisée est le Nafion, Ces polymères se présentent physiquement sous forme de feuilles, de rouleaux ou en solution. Pour assurer la conduction des protons, l'électrolyte doit être hydraté en permanence. La conductivité de l'électrolyte est d'environ 1-10 S/cm. Cette conductivité dépend de la température, de l'épaisseur et du degré d'hydratation (taux d'humidité) de la membrane. Un taux d'humidité trop faible augmente la résistance de la membrane alors qu'un taux trop élevé, surtout côté cathode, réduit l'activité catalytique par blocage des pores.

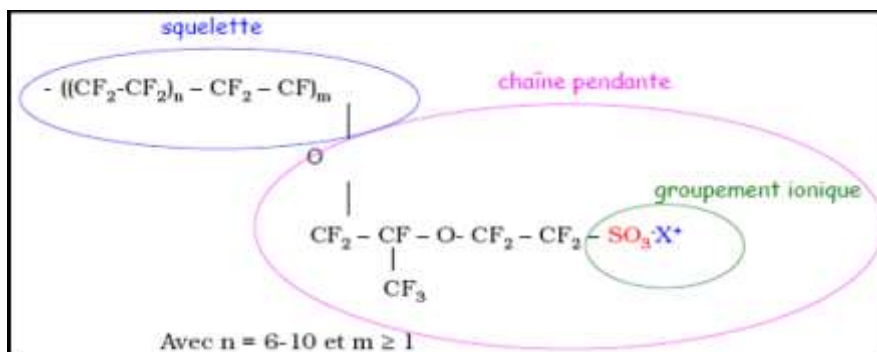


Fig. I.7 : Structure de la membrane Nafion[13].

Electrodes

Les réactions se produisent sur la surface des électrodes qui jouent le rôle de réducteur de O_2 (côté cathode) et d'un oxydant de H_2 (côté anode).

Les électrodes sont en général formées de fines particules de carbone (diamètre de l'ordre de 50 nm) et de très petites particules de platine allié à un autre matériau (Fig. I.8).

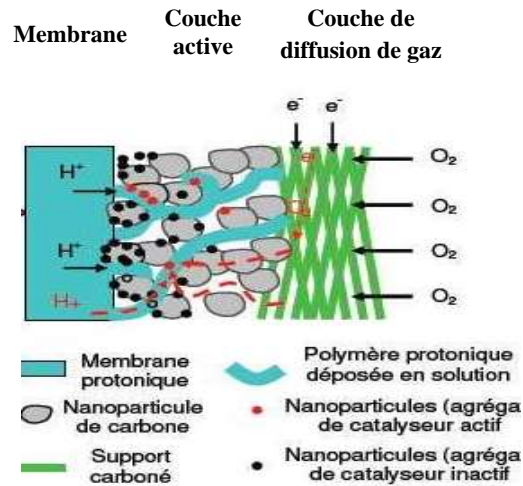


Fig. I.8 : Structure des électrodes d'une PEMFC[14].

Couche de diffusion de gaz ou GDL (Gas diffusion layer).

En général les GDL sont à base de carbone imprégné de téflon (conducteur électronique et poreux) soit sous forme de fibres tissées, soit sous forme pressé avec une épaisseur variant de 0,2 à 0,4 mm et une grande porosité (en général $>70\%$). Avec sa nature poreuse, elle joue un rôle essentiel pour faciliter les réactions électrochimiques.

Donc le choix des caractéristiques des GDL est très important et peut avoir une influence importante sur l'écoulement et les propriétés de diffusion.

Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires sont à base de graphite dense. Elles constituent les canaux pour l'alimentation et la distribution des gaz anodique et cathodique ainsi que l'évacuation des produits de réaction. Elles possèdent une bonne conductivité électrique pour faciliter le transport des électrons vers le collecteur de courant et une grande résistance aux contraintes mécaniques. Des exemples de plaques bipolaires sont présentés sur la figure (Fig. I.9).

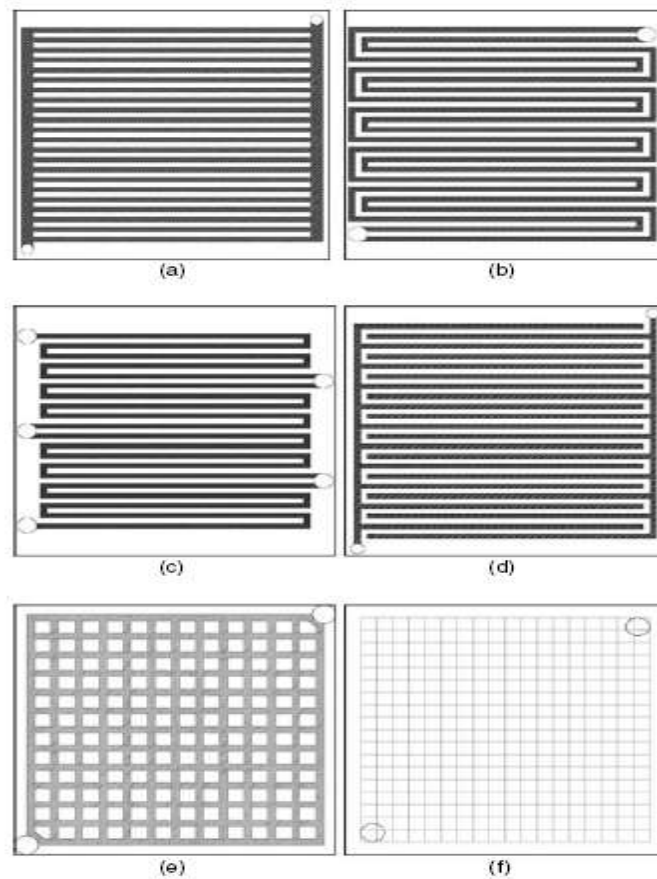


Fig. I.9 : Structure de différents types des plaques bipolaires. (a) canal parallèle , (b) canal serpentin ,(c) canal serpentin discontinus,(d) canal en spiral(canaux interdigué) ,(e) et (f) plot en carré ou grille(canaux pin)[13].

Catalyseur

Le catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique (la cinétique) en introduisant de nouveaux chemins de réaction et en abaissant son énergie d'activation (ou l'énergie libre de Gibbs d'activation). Le rôle du catalyseur est d'accélérer les réactions surtout aux basses températures de fonctionnement de la pile. Le platine seul est utilisé pour la cathode et un mélange platine/ruthénium (environ 50/50) pour l'anode. Le catalyseur est déposé avec un liant sur la membrane ou sur l'électrode. Ce liant peut être soit hydrophobe afin de faciliter l'évacuation de l'eau, soit hydrophile afin d'augmenter le contact avec l'électrolyte. En raison du coût élevé du catalyseur, l'objectif est de réduire au maximum les quantités de platine utilisées.

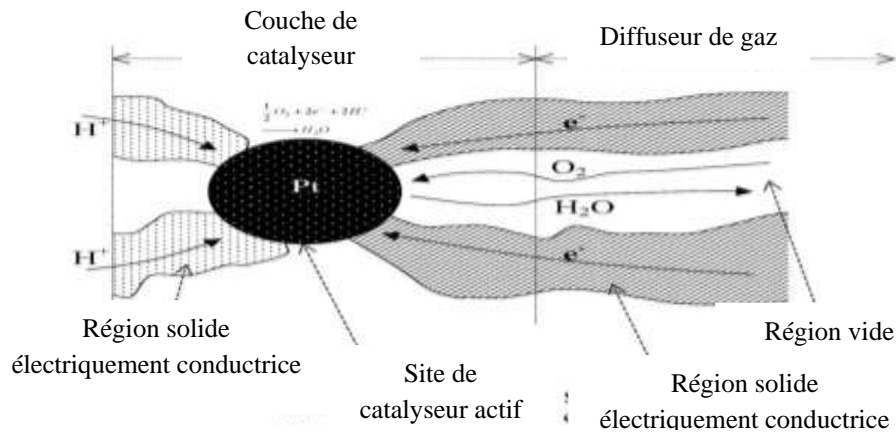


Fig. I.10 : Structure du site catalyseur[15].

I.4.3 Applications des Piles PEMFC

Les piles PEMFC parfaitement adapté aux faibles ou très faibles puissances. Elles sont utilisées pour des applications nécessitant un fonctionnement très rapide, telles que la propulsion de véhicules ainsi que les voitures électriques hybrides. Les piles PEMFC ont été également utilisés pour la propulsion de dirigeables sans pilote appelés aérostats et des snobons, des bouées nautiques générant et recevant des signaux sonores.

I.5 La pile SOFC

La technologie des SOFC, basée fondamentalement sur l'utilisation d'un électrolyte céramique à base d'oxydes métalliques, est une technologie prometteuse. En plus de l'énergie électrique produite, elle permet l'utilisation de la chaleur produite (cogénération) pour le reformage interne.

I.5.1 Principe de fonctionnement

Dans les piles à combustible, la production d'électricité repose sur les oxydations électrochimiques d'un carburant. C'est-à-dire que la réaction globale est identique à la combustion directe, mais cela se fait séparément selon des semi-réactions (Fig. I.11). Les ions d'oxygène transportés par l'électrolyte solide réagissent avec l'hydrogène présent dans la chambre anodique pour former de l'eau. Cette réaction génère des électrons, qui sont transportés par un circuit externe. Dans la chambre cathodique, l'oxygène introduit est réduit, à l'aide de l'électron du circuit externe, pour générer des ions oxygène qui diffuser à travers l'électrolyte. Ces ions sont ceux qui vont oxyder l'hydrogène pour former de l'eau à l'anode.

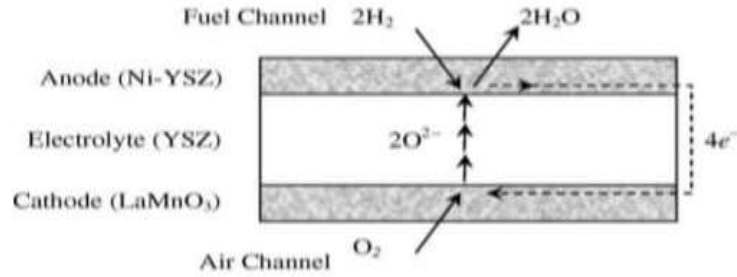


Fig. I.11 :Schéma de la réaction électrochimique[16].

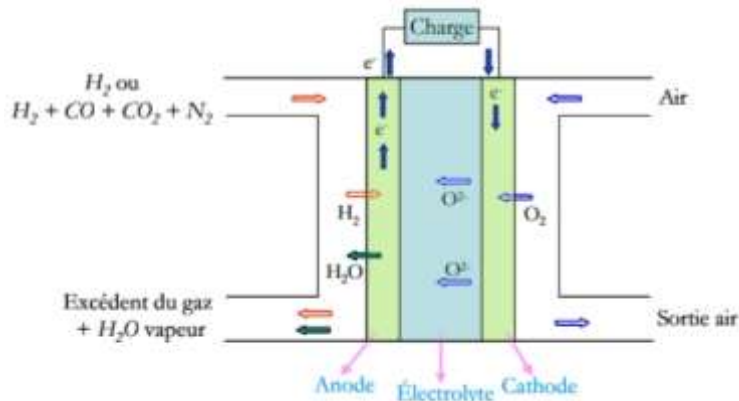
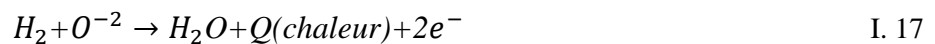


Fig. I.12 : Schéma de principe d'une cellule SOFC[11].

Dans le cœur d'une pile à électrolyte basique comme les SOFC, ces réactions deviennent :

- **À l'anode** : oxydation de l'hydrogène qui capture les ions O^{-2} qui ont traversé l'électrolyte pour donner de la chaleur et de l'eau :



On peut utiliser directement d'autres combustibles que l'hydrogène tels que le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH_4).



En cas de mélange de gaz on considère que le CO entre uniquement dans la réaction du gaz avec l'eau pour produire l'hydrogène.

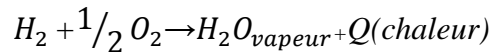
La réaction d'oxydation du CO à l'anode (Réaction de gaz avec l'eau) est donnée par:



- **À la cathode** : réduction catalytique de l'oxygène :



- **Réaction globale :**



I. 22

I.5.2 Structure d'une cellule SOFC

La figure (Fig. I. 13) montre les composants d'une cellule SOFC.

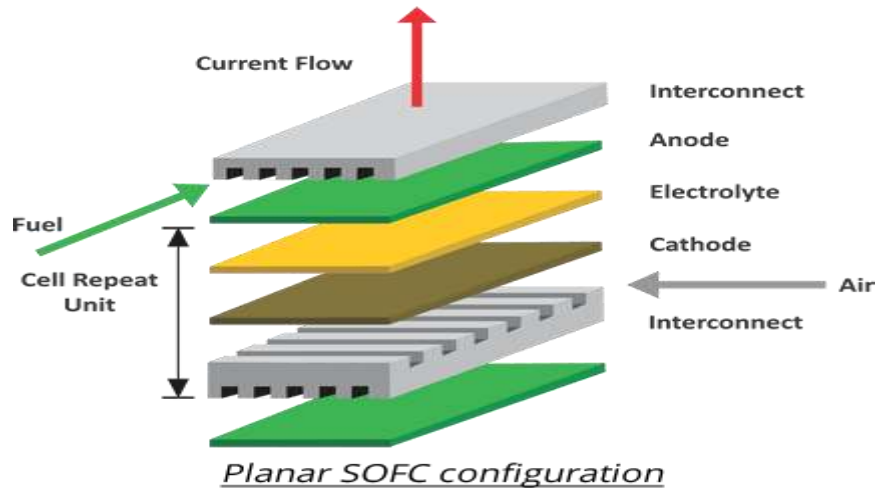


Fig. I.13 : Structure d'une cellule SOFC à courants croisés [17]

Collecteur de courant

Le rôle du collecteur de courant permet de relier la cathode d'une cellule élémentaire à l'anode de cette cellule et assurer aussi l'étanchéité.

Puisque que la pile SOFC fonctionne à haute température les collecteurs de courant doivent avoir une bonne résistance en milieux oxydant et réducteur. Le métal utilisé en général est la chromite de lanthane.

Électrolyte

L'électrolyte de la SOFC est en céramique solide et non poreux. Généralement, l'électrolyte est un mélange d'oxydes composé de Zircone Yttriée (YSZ, yttria stabilized zirconia) ayant une épaisseur comprise entre 5 et 30 μm . Le YSZ est très stable chimiquement dans les milieux oxydant et réducteur. Il présente une bonne conductivité ionique (pour les ions O^{-2}) comprise entre 0.02 S.m^{-1} à 800°C et 0.1 S.m^{-1} à 1000°C [11]. La conductivité ionique est assurée par la mobilité de l'oxygène à travers des lacunes anioniques de la YSZ.

Electrodes

Les électrodes doivent avoir principalement une conductivité électrique élevée ainsi qu'une très bonne stabilité mécanique et chimique. En outre elles doivent être poreuses à ce que combustible et comburant puissent diffuser vers l'électrolyte. L'anode de la SOFC est un composite céramique il possède une bonne activité catalytique. Dans le cas de l'utilisation

d'hydrocarbures comme combustible, le nickel peut agir comme catalyseur et former du carbone qui réduit l'accès aux sites actifs. Le travail des cathodes nécessite des matériaux nobles (oxydes de semi-conducteurs et oxydes de métaux conducteurs) car il s'agit d'un milieu hautement oxydant. Le matériau le plus utilisé à la cathode est le manganite de lanthane dopée au strontium appelée (LSM) ou encore oxyde mixte de lanthane-strontium-magnésium.

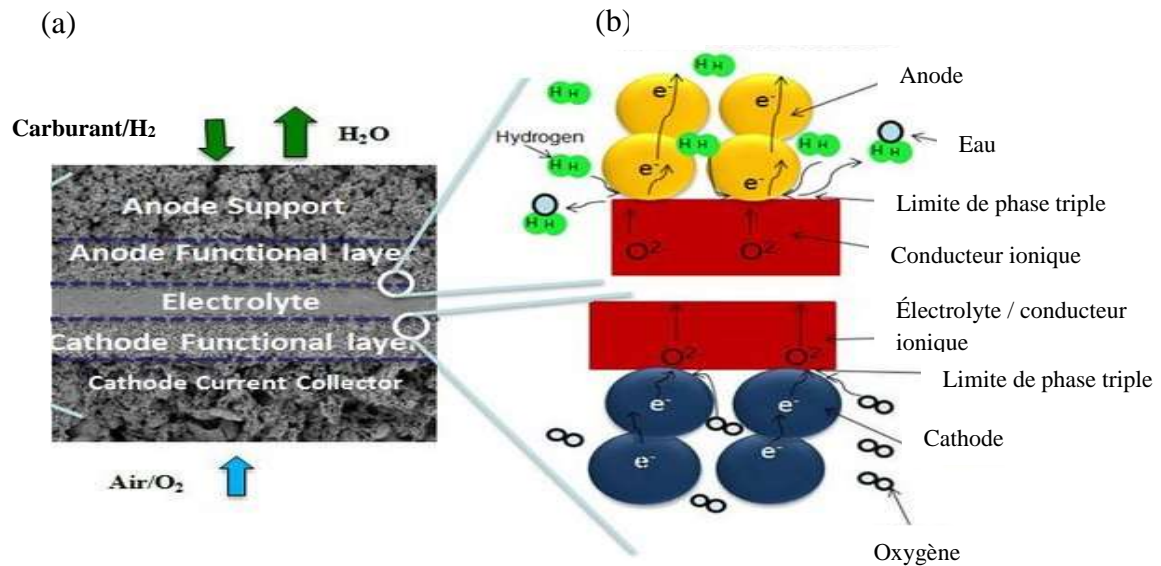


Fig. I.14 : (a) Image au microscope électronique à balayage d'une seule cellule et (b) divers processus à l'interface électrode / électrolyte[18].

I.5.3 Applications des Piles SOFC

Ces piles à combustible fonctionnent à des températures élevées. Elles sont appropriées pour la cogénération d'énergie, c'est-à-dire pour utilisation de la chaleur produite pour générer de la vapeur d'eau pour le chauffage ou dans des turbines à vapeur.

Il est également utilisé dans des applications stationnaires (ou portable avec de longues périodes de fonctionnement) de quelques kilowatts à plusieurs centaines de kilowatts

I.6 Revues bibliographiques des SOFC et PEMFC

Durant les dernières années, un intérêt particulier a été porté à la modélisation et la simulation numérique de phénomènes physico-chimiques se produisant dans les piles à combustible. Les modèles font l'objet du couplage de plusieurs phénomènes de transport : transferts de quantité de mouvement, de chaleur, de masse (flux des réactifs), réactions électrochimiques, conduction ionique et électrique. De nombreux auteurs ont étudié théoriquement et numériquement ces phénomènes. Beaucoup de travaux de recherches ont été réalisés dans le domaine des piles à combustible. Afin d'étudier l'influence de plusieurs

paramètres physiques et géométriques sur la performance et le fonctionnement des piles à combustible, de nombreux travaux de recherche ont été réalisés dans ce domaine.

Des modèles de piles SOFC et PEMFC sont présentés dans de nombreux ouvrages existants dans la littérature et considérés comme références. Nous allons présenter, ici, par ordre chronologique les références les plus importantes.

I.6.1 Revues bibliographiques des PEMFC

Bernardi et Verbrugge (1991)

Bernardi et Verbrugge.[19] ont présenté un modèle unidimensionnel, stationnaire, isotherme pour une demi-cellule simple du côté cathode, le modèle se compose de quatre parties principales : une membrane, une couche catalytique, une couche de diffusion gazeuse et le canal d'alimentation. Ils ont observé qu'à des densités de courant faible, la distribution de la réaction est uniforme dans tout le volume de la couche catalytique.

T.E. Springer et al (1991)

T.E. Springer et al. [20] ont fait une étude sur un modèle unidimensionnel, isotherme et stationnaire Ils ont étudié le transport de l'eau et des protons à travers la membrane, le changement de la résistance ionique avec la densité du courant. L'effet de la température et de l'épaisseur de la membrane sur la performance de la pile ont été encore abordés.

Bernardi et Verbrugge (1992)

Bernardi et Verbrugge. [21] ont effectués une étude d'une cellule complète de la PEMFC. Différents facteurs de la pile telle que les pertes ohmiques, la polarisation d'activation, la déshydratation de la membrane, la limitation du transport des ions ainsi que l'effet de différentes propriétés de la membrane sur les performances de la pile PEMFC ont été étudiées par ces auteurs.

Springer et al (1993)

Springer et al. [22] ont publié un autre document qui est une extension de leur ouvrage de 1991. Ils ont examiné les limitations de transport du gaz dans la cathode, ce qui n'était pas considéré auparavant. Ils ont constaté que les pertes à l'anode pour une PEMFC bien humidifié alimenté avec l'hydrogène pure peuvent être négligées. Les résultats de ce modèle ont été validés avec un facteur de correction.

T.Berning et al(2002)

T.Berning et al.[23] ont développé un modèle tridimensionnel non-isotherme d'une cellule PEMC. Excepté le changement de phase, le modèle explique tous les phénomènes principaux de transport. Le modèle est implémenté dans un code CFD; les distributions tridimensionnelles détaillées des concentrations de réactif, des densités de courant, de la

température et des flux d'eau. Les simulations ont clairement illustré la nature tridimensionnelle de la distribution des vitesses d'écoulement, de la concentration en espèces, des taux de transfert de masse, du courant électrique et de la température. Les résultats montrent qu'il existe des gradients de température importants dans la cellule, avec des différences de température de plusieurs degrés K dans la MEA (la membrane).

T. Berning et N. Djilali (2003)

T. Berning et N. Djilali.[24] ont effectué une étude paramétrique utilisant un modèle tridimensionnel à une seule phase d'une pile à combustible. L'effet de divers paramètres opérationnels tels que la température (50, 60, 70, 80 °C) et la pression (1,3,5 atm) sur les performances de la pile à combustible a été étudié. De plus, les propriétés des matériaux, telles que l'épaisseur (0.140, 0.200, 0.260 mm) et la porosité du GDE (0.3,0.4,0.5), ainsi que la largeur du canal par rapport à la superficie totale, ont été étudiées. Le modèle est basé sur le code de calcul commercial CFX et prend en compte les composants à une seule phase, multi-espèces. Leur étude a montré que la porosité de la couche de diffusion de gaz avait un effet important sur la densité de courant limite. De plus, la résistance de contact à l'intérieur de la cellule joue un rôle important sur les performances de la pile à combustible.

P.R. Pathapati, et al (2005)

P.R. Pathapati, et al .[25] Ils ont développé un modèle mathématique pour simuler les phénomènes transitoires dans un système de pile à combustible à membrane électrolyte en polymère (PEMFC). Ce modèle intègre les effets du débit, de la pression dans les canaux d'alimentation et des caractéristiques transitoires du transfert de chaleur et de masse dans le corps de la pile. Ce modèle a été implémenté dans l'environnement MATLAB / SIMULINK. Ces auteurs ont montré que les interactions dynamiques au sein d'une PEMFC sont importantes et non négligeables et que le modèle est capable de prédire le comportement transitoire des débits molaires, des profils de température et de pression. L'efficacité du modèle dynamique a été vérifiée ce qui jette les bases du développement de l'optimisation et du contrôle pour les systèmes des piles à combustible en temps réel.

Denver Cheddie et Norman Munroe (2006)

D. Cheddie et N. Munroe.[15] Ont présenté un modèle paramétrique qui prédit les performances de polarisation d'une pile PEMFC à moyenne température. Ce modèle permet de mieux comprendre l'interfaçage entre la membrane en polybenzimidazole (PBI) et le catalyseur en platine. Il permet également de trouver les mécanismes pour améliorer l'efficacité du catalyseur. Les équations de conservations ont résolu avec FEMLAB® 3.0 une ancienne version de COMSOL. Les effets des caractéristiques des milieux poreux sur les performances

de la pile telle que la porosité de la GDE, la densité de courant de référence et la conductivité de la membrane ont été également étudiés. Ces auteurs ont conclu que le meilleur moyen d'améliorer les performances du PBI PEMFC consiste à augmenter la conductivité de la membrane et à améliorer les performances du catalyseur.

Wei-Mon Yana et al (2006)

Wei-Mon Yana et al.[26] Ont été établit un modèle tridimensionnel de piles à combustible PEM pour analyser leurs réactions électrochimiques et les phénomènes de transfert de réactifs dans les couches catalytiques en utilisant le code commercial, FLUENT. Ils ont montré qu'avec les conceptions de canaux coniques, la contraction de la zone d'écoulement le long du canal entraîne une augmentation de la vitesse du carburant et améliore ainsi le transport du carburant à travers les couches poreuses, l'utilisation du combustible et la capacité d'élimination de l'eau liquide ce qui améliore les performances de la cellule.

S. Shimpalee et al (2009)

S. Shimpalee et al.[27] ont effectué une combinaison de travaux expérimentaux et de simulations numériques tridimensionnelles en régime stationnaire d'un empilement de six piles à combustible (PEMFC) à cellules entières destinées pour les applications portables. La simulation tient compte des distributions de la densité de courant, du poids et la température. Pour résoudre les équations de conservation, le solveur commercial STAR-CD basée sur une technique de volume de contrôle a été utilisée Ce logiciel a été utilisé avec un module complémentaire appelé Système Expert pour PEMFC (ES-PEMFC version 2.30). Ce module fournit les équations de transport et les termes source de la PEMFC. Les résultats de cette ont montré que la puissance maximale de cette pile est d'environ 90W pour un courant total de 30A.

Melik Sahraouia et al (2009)

Melik Sahraouia et al.[28] Ils ont utilisé un modèle CFD bidimensionnel pour la PEMFC. Une étude paramétrique a été utilisé afin de montrer l'effet des principaux paramètres tels que l'épaisseur de la membrane et de la couche de catalyseur, la pression d'entrée de la cathode, la porosité de la couche catalyseur et de GDL, l'humidification des gaz réactifs et la température sur les performances de la pile. Le modèle inclut le transfert de masse, de la quantité de mouvement, l'énergie, les espèces chimiques, le potentiel électrique. Ils ont constaté que les performances de la PEMFC dépendent beaucoup plus de la teneur en humidité du côté anode (hydrogène gazeux humide) et de l'épaisseur de la couche catalytique. Ils ont conclu qu'une petite épaisseur de la membrane offre une faible résistance ohmique et l'épaisseur optimale de cette couche est d'environ 0,1 mm.

M. Jourdani et H. Mounir (2015)

M Jourdani et H. Mounir. [29] ont étudié numériquement une cellule PEMFC à l'aide du code CFD (ANSYS Fluent). Afin de comprendre les phénomènes d'électrochimie et de transport dans une pile à combustible PEM, ils ont étudié l'effet de la température de fonctionnement sur le comportement de la pile (300K, 320K, 353K et 373K).

Ils ont obtenu que la température 320K été la meilleure température de fonctionnement de la PEMFC. Pour une température de fonctionnement de 320K, la pile a une humidité relative optimale dans la couche de diffusion et dans la membrane coté cathode. Ceci permet à la fois à l'oxygène et aux protons de l'hydrogène de diffuser dans la couche de catalytique cathodique.

N. Maslan et al (2016)

Nur H. Maslan et al. [30] Ont étudié un modèle 3D en utilisant le code CFD ANSYS FLUENT pour déterminer les paramètres optimaux d'une PEMFC, à savoir la porosité et la teneur en poly tétra fluore éthylène (PTFE), dans la couche de diffusion gazeuse (GDL).

Ils ont montré qu'une porosité élevée de la GDL contribue à améliorer considérablement les performances de la PEMFC en matière de production d'énergie électrique. Cependant, les performances de la PEMFC diminuent avec l'augmentation de la teneur en PTFE. Ainsi, la teneur en PTFE dans la GDL devrait être optimisée pour aider à éliminer l'eau. Une GDL poreuse augmente le transfert de masse du carburant et la quantité de carburant impliquée dans la réaction électrochimique. Ainsi, la teneur en PTFE dans la GDL doit être optimisée. La teneur optimale en PTFE doit être de l'ordre 5% en poids.

M Jourdani et al (2017)

M Jourdani et al. [31]Un modèle CFD de pile à combustible PEM tridimensionnel a été utilisé pour analyser l'effet de l'épaisseur de la membrane sur les performances dans une seule pile à combustible et ce pour les quatre épaisseurs étudiées (100e-6 m, 75e-6m, 50e-6m et 125e-6m). Les équations de transport sont résolues en utilisant les conditions le code de calcul Comsol. Ils ont indiqué que 50x10⁻⁶ m est la meilleure épaisseur de fonctionnement pour une PEMFC ayant une température de fonctionnement égale à 333K.

J Romdhane et al (2018)

J Romdhane et al.[32] Ont été étudié et simulées les performances d'un système de cogénération de chaleur et d'énergie électrique (micro-cogénération) couplée aux maisons multifamiliales utilisant un système de pile (PEMFC). L'influence des divers paramètres tels que (la densité de courant, l'humidité relative, la pression et le facteur d'utilisation d'hydrogène) sur les la puissance de la pile à combustible et l'efficacité du système sont été analysées.

Ils ont constaté que le rendement électrique diminue avec l'intensité du courant, en raison des pertes ohmiques plus élevées, alors que le rendement thermique augmente évidemment toujours de charges partielles à des charges complètes. Aussi l'efficacité de la micro-cogénération devient sensiblement stable pour une densité de courant de la pile supérieure à $0,25 \text{ A / cm}^2$.

B.H. Lim et al (2019)

B.H. Lim et al. [33] ont été effectués des simulations numériques d'un modèle tridimensionnel en utilisant le code de calcul ANSYS. Lim et al ont étudié l'effet de l'empilement de deux, quatre et huit cellules montées en série sur les performances de la pile. Un code de calcul CFD a été utilisé pour prédire la densité de courant d'un empilement de cellules PEMFC. Les résultats numériques ont montré que la densité de courant de la pile diminue quand le nombre de cellules augmente.

I.6.2 Revues bibliographiques des SOFC

H.yakabe et al (2001)

H.yakabe et al. [34] ont publié un modèle planaire à 3 dimensions d'une pile SOFC à une cellule avec des canaux bipolaires pour une configuration contre-courant. La résolution des équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement, de l'énergie, des charges électriques et de la concentration des espèces chimiques a été effectuée à l'aide du code de calcul CFD STAR-CD basé sur la méthode des volumes finis. Leurs Simulations ont permis le calcul de la distribution du potentiel électrique, la densité de courant, la diffusion des gaz dans les électrodes poreuses. Les effets des dimensions de la pile, de la conductivité thermique, de la distribution de la température et du potentiel de fonctionnement ont été examinés. Il a été également constaté que la configuration contre-courant présente l'avantage de réduire le gradient de température et donc de réduire les contraintes internes.

M. Lockett et al (2004)

M. Lockett et al. [35] ont monté un système expérimental micro-tubulaire d'une pile SOFC à 20 cellules. Des simulations numériques de ce modèle de micro-tubes ont été effectuées à l'aide du code de calcul CFD Ansys-Fluent. Les résultats expérimentaux et les résultats numériques ainsi obtenus ont été analysés et comparés.

K.J. Daun et al (2006)

K.J. Daun et al. [16] ont réalisé une analyse CFD sur un modèle planaire bidimensionnelle d'une pile à combustible à oxyde solide SOFC. L'importance du rayonnement thermique a été évaluée en comparant les champs de température d'un modèle conduction pure avec ceux d'un modèle utilisant un couplage conduction-rayonnement thermique basé sur la méthode de Monte Carlo. Le transfert de chaleur dans les couches d'électrode et d'électrolyte,

les propriétés thermo physiques et radiatives des matériaux composites et le champ de température ont été évalués.

Ils ont montré que le transfert de chaleur par rayonnement a un effet négligeable sur le champ de température dans l'électrode et l'électrolyte et il n'a pas lieu d'être intégré dans des modèles thermiques planaires des piles SOFC.

J. Stephen Herring et al (2007)

J. Stephen Herring et al.[36] ont réalisé une étude expérimentale et numérique sur la performance des cellules à d'électrolyte à oxyde solide planaire de 10 cellules. Les mesures ont été effectuées dans les intervalles de température (800-900°C), des fractions molaires (0.1-0.6), du débit des gaz (1000–4000 sccm) et la densité de courant (0–0.38A/cm²).

Un code de calcul (CFD) tridimensionnelle a été utilisé pour étudier numériquement le comportement d'une seule cellule identique à celle étudiée expérimentalement. Dans cette étude, il a été montré que les performances de la pile sont dépendantes du débit de vapeur d'entrée. Les résultats de mesures et les prévisions CFD des températures internes de la pile montrent un effet de refroidissement net pour des tensions de fonctionnement inférieures au neutre thermique, et un effet de chauffage net à des tensions plus élevées.

Sadik Kakaç et al (2007)

Sadik Kakaç et al.[37] ont publié un document dans lequel a été traité et développer divers modèles mathématiques pour trois configurations géométriques (tubulaire, planaire et monolithique) dans le but de résoudre des équations de transport couplées à des processus électrochimiques pour améliorer la conception et augmenter les performances dans les SOFC. Ils ont relevé certains problèmes qui doivent être résolus. L'un des problèmes est l'augmentation de la température de fonctionnement qui limite les matériaux utilisés. Ce travail considéré comme un révision de la modélisation et la simulation numérique des SOFC.

S. Abdessamad et al (2010)

S. Abdessamad et al. [38] Ont fait une simulation bidimensionnelle d'une pile à combustible type SOFC la méthode des volumes finis a été utilisé dans le code CFD FLUENT. L'effet du rayonnement thermique sur le champ de température de la pile pour deux types de gaz réactifs a été examiné. Ces auteurs que pour une température intermédiaire de 873 K, et en absence des effets radiatifs, une forte diffusion de champs de température, la température maximale est située au niveau de l'électrolyte. L'augmentation de la température est due à la présence de la source ohmique causée par la migration des ions O²⁻, le passage des électrons et la résistance de contact entre les couches d'électrolyte et les électrodes, conduit à une élévation de température très importante. La présence des effets radiatifs augmente la diffusion

thermique, ce qui réduit la température maximale. Pour une haute température de fonctionnement (1000°C), l'effet de l'agitation thermique réduit considérablement l'élévation de la température due à la source ohmique.

Martin Andersson et al (2012)

Andersson et al.[39] ont effectué une étude numérique et analytique sur les phénomènes physico-chimiques qui se déroulent à l'intérieur d'une cellule d'une pile à oxyde solide planaire (SOFC). La résolution numérique des équations de transport de chaleur, de masse, de quantité de mouvement, de charges électriques et la cinétique électrochimiques a été effectuée à l'aide du code COMSOL-Multiphysics. Les influences de la résistance au transport d'ions et d'électrons dans les électrodes, ainsi que l'impact de la température de fonctionnement ont été étudiés. Cette étude a montré qu'environ 60% des polarisations se produisent dans l'anode, 10% dans l'électrolyte et 30% dans la cathode. Cette étude a montré, également, que la densité de courant de la cellule augmente avec la température de fonctionnement et diminue quand la tortuosité des électrodes ou le débit d'air augmente. La densité de courant et la polarisation d'activation sont plus élevées à l'interface électrolyte-électrode et diminuent rapidement dans les électrodes.

Zhonggang Zhang et al (2014)

Zhonggang Zhang et al.[40] ont étudié numériquement et expérimentalement une SOFC planaire tridimensionnelle à courants croisés ayant 13 canaux pour le transport du carburant et l'air. La résolution numérique des équations de transport a été effectuée à l'aide du code ANSYS-Fluent. Les distributions de la température, de la vitesse et des concentrations des gaz à travers les composants de la cellule et les canaux d'alimentation ont été obtenues pour une température de fonctionnement de 800°C. Cette étude a montré que des gradients de température significatifs existent le long de la cellule, et la valeur maximale de la température pour le flux transversal se trouve à la sortie de la cellule. La distribution de la densité de courant est non uniforme, le maximum de la densité de courant est situé aux interfaces des canaux d'alimentation et les électrodes. Cette étude a montré également que la densité de courant maximale entraîne une surtension élevée et une production de chaleur au niveau des électrodes, ce qui nuit aux performances globales et à la durée de vie de la pile. Afin de rendre le flux de courant uniforme et faire participer la plupart des zones de l'électrolyte à la réaction électrochimique de nouvelles structures d'écoulement ont été alors envisagées.

Hamid Reza Amedi et al (2015)

Hamid Reza Amedi et al.[41] ont étudié un modèle tridimensionnel d'une cellule SOFC. Ce modèle a été implémenté dans Matlab et COMSOL Multiphysics pour caractériser le

fonctionnement en régime permanent de la cellule d'un écoulement à contre-courant (carburant-air). Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux du modèle à co-courants. Ils ont constaté que le modèle d'écoulement à contre-courant conduit à une répartition uniforme de la température et de la densité de courant plus uniforme le long de la cellule.

S. N. Ranasinghe and P. H. Middleton (2017)

S. N. Ranasinghe and P. H. Middleton [42] ont étudié un modèle tridimensionnel d'une SOFC à une seule cellule à anode plane supportée à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics. Les effets des modèles d'écoulement de gaz (Co-courant et contre-courant) et que celui de la température de fonctionnement (700 ° C, 800 ° C et 1 000 ° C) ont été examinés.

Ils ont observé que le débit de gaz co-courant donne des performances supérieures à celles de l'écoulement à contre-courant. Ces performances augmentent également avec l'augmentation de la température de fonctionnement de la cellule.

Y. Sahli et al (2018)

Y. Sahli et al. [43] ont étudié numériquement les phénomènes thermiques se produisant dans une cellule élémentaire d'une pile SOFC d'un modèle planaire tridimensionnel stationnaire.

Un programme écrit en langage Fortran, basé sur la méthode des différences finies a été utilisé pour la résolution des équations régissant ces phénomènes thermiques. L'effet de la température d'entrée des gaz réactifs sur la distribution de la température a été examiné.

Ismet Tikiz et al (2019)

Ismet Tikiz et al.[44] Dans cette étude, des simulations numériques d'un modèle tridimensionnel d'une SOFC plane à anode supportée ont été effectuées et testées expérimentalement. Les mesures ont été effectuées sur un modèle plan à contre-courant pour différentes valeurs du débit, de la température et de la pression.

Dans cette étude expérimentale les valeurs du débit des réactifs variaient de 0,12 L/min à 2 L/min et celles de la température de la cellule SOFC variaient entre 700°C et 800°C.

Les équations de conservation, de quantité de mouvement, d'énergie et de masse ont été résolues avec le logiciel ANSYS FLUENT.

Cette étude a montré que les performances d'une pile SOFC augmentent avec l'augmentation de la pression de fonctionnement. La comparaison des courbes de polarisation montre un bon accord entre les résultats expérimentaux et numériques.

I.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté des généralités et un bref historique sur les piles à combustible. Les différents types de piles ainsi que leurs principes de fonctionnement ont été présentés. Afin de situer l'étude que nous allons effectuer une étude bibliographique détaillée sur les PEMFC et les SOFC a été présentée.

CHAPITRE 2

Etude thermodynamique et
électrochimique des piles PEMFC et SOFC

Chapitre II: Etude thermodynamique et électrochimique des piles PEMFC et SOFC.

II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter et modéliser les phénomènes physico-chimiques se produisant au sein des piles SOFC et PEMFC.

II.2 Les phénomènes physico-chimiques dans la PAC

Tandis que le principe de fonctionnement des PAC est simple, les phénomènes qui se produisent dans le cœur de la pile sont nombreux. Parmi ces phénomènes, nous avons les phénomènes électrochimiques, thermodynamique et fluidique. Il existe un fort couplage entre ces différents phénomènes et qui influe directement sur le fonctionnement du système. Nous allons décrire dans les paragraphes suivants ces différents phénomènes. La figure (Fig. II.1) présente un schéma permettant de localiser les différents phénomènes physico-chimiques au sein d'une pile à combustible.

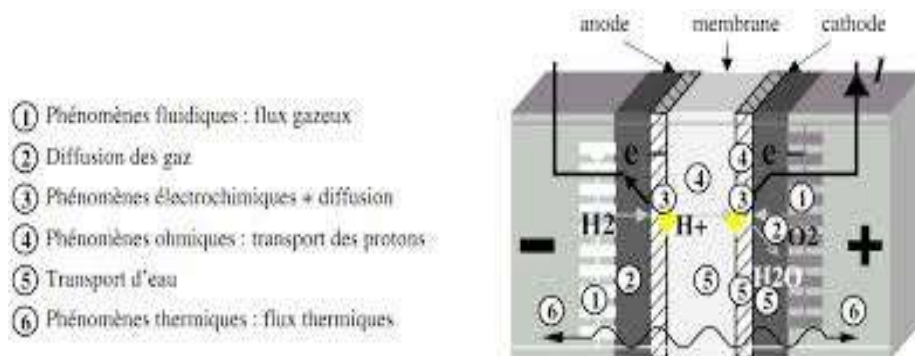


Fig. II.1 : Schéma des différent phénomène de transport au sein d'une PAC [45].

II.2.1 Phénomène électrochimique

La transformation de l'énergie chimique en énergie électrique se produit au niveau de la couche de diffusion de diffusion gazeuse (GDL) où les gaz qui traversent cette couche atteignent une zone appelée « zone active » ou « zone de catalyse ». Dans cette zone se produit le mécanisme réactionnel des deux demi-réactions d'oxydoréduction, Lors de cette transformation apparaissent des pertes dues à la cinétique chimique des réactions.

II.2.1.1 Réactions électrochimiques

Une réaction électrochimique se déroule à l'interface entre une électrode (conducteur électronique) et un électrolyte. Les réactions électrochimiques mettent en jeu à la fois un transfert de charge électrique et une variation de l'énergie de Gibbs. En général, une réaction électrochimique d'oxydation qui se traduit par une perte d'électrons de l'électrolyte où les électrons sont directement captés par l'électrode :



Une réaction électrochimique de réduction est un gain d'électron de la forme :



Sur une électrode et dans des conditions d'équilibre, les deux processus, l'oxydation et de réduction se produisent à des vitesses égales :



La vitesse de la réaction électrochimique est caractérisée par l'énergie d'activation (une source d'énergie extérieure) qui est l'énergie nécessaire pour qu'une charge puisse se déplacer de l'électrolyte à l'électrode, ou vice versa.

La densité de courant est la charge (des électrons ou des ions) par unité de surface et par unité de temps.

De la loi de Faraday, il en résulte que la densité de courant est proportionnelle à la charge transférée et la consommation des réactifs par unité de surface [46] :

$$i = nFj \quad \text{II.4}$$

j : est le flux molaire ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

F : est la constante de faraday

Sur la surface de l'électrode la consommation des réactifs est proportionnelle à leur concentration. Pour la réaction de réduction, le flux molaire est donné par :

$$j_f = k_f C_{Ox} \quad \text{II.5}$$

Où :

k_f : Vitesse de réaction de réduction.

C_{Ox} : Concentration des espèces à la surface d'électrode.

Aussi, pour la réaction d'oxydation, le flux est :

$$j_b = k_b C_{Red} \quad \text{II.6}$$

Où :

k_b : Vitesse de réaction d'oxydation.

C_{Red} : Concentration des espèces à la surface de l'électrode.

Alors, le courant net est égal à la différence entre les électrons libérés et consommés :

$$i = nF(k_f C_{Ox} - k_b C_{Red}) \quad \text{II.7}$$

II.2.1.2 Constantes des réactions électrochimiques

Selon la théorie de transition de phase, la vitesse de réaction est fonction de l'énergie libre de Gibbs [46], [47] :

$$k = \frac{K_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad \text{II.8}$$

Où :

K_B est la constante de Boltzmann et h la constante de Planck

Pour la réaction de réduction l'énergie libre de Gibbs s'écrit :

$$\Delta G = \Delta G_{ch} + \alpha_{Red} FE \quad \text{II.9}$$

Et pour une réaction d'oxydation est écrite :

$$\Delta G = \Delta G_{ch} - \alpha_{Ox} FE \quad \text{II.10}$$

Alors, les vitesses de réactions chimiques pour la réduction et l'oxydation sont :

$$k_f = k_{0,f} \exp\left[\frac{-\alpha_{Red} FE}{RT}\right] \quad \text{II.11}$$

$$k_b = k_{0,b} \exp\left[\frac{\alpha_{Ox} FE}{RT}\right] \quad \text{II.12}$$

II.2.1.3 Équation de Butler-Volmer

En substituant les vitesses de réactions chimiques pour la réduction et l'oxydation respectivement k_f et k_b on obtient, la densité de courant [46] [48] :

$$i = nF \left\{ k_{0,f} C_{Ox} \exp\left[\frac{-\alpha_{Red} FE}{RT}\right] - k_{0,b} C_{Red} \exp\left[\frac{\alpha_{Ox} FE}{RT}\right] \right\} \quad \text{II.13}$$

A l'équilibre, le courant net est égal à zéro et le potentiel est E_r . [48] :

La vitesse à laquelle ces réactions se produisent à l'équilibre est appelée densité de courant d'échange et s'écrit sous la forme :

$$i_0 = nF k_{0,f} C_{Ox} \exp\left[\frac{-\alpha_{Red} FE_r}{RT}\right] = nF k_{0,b} C_{Red} \exp\left[\frac{\alpha_{Ox} FE_r}{RT}\right] \quad \text{II.14}$$

En utilisant les équations. (II.13) et (II.14) on obtient alors une relation entre la densité de courant et de potentiel connue sous le nom d'équation de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{-\alpha_{Red} F(E-E_r)}{RT}\right] - \exp\left[\frac{\alpha_{Ox} F(E-E_r)}{RT}\right] \right\} \quad \text{II.15}$$

Où E_r est le potentiel réversible ou d'équilibre.

Sachant que le potentiel réversible ou d'équilibre à l'anode est égal à 0V et le potentiel réversible à la cathode est de 1,23 V (à 25 °C et à la pression atmosphérique) [49].

La différence entre le potentiel de l'électrode et le potentiel réversible est appelée surtension (pertes). Cette différence de potentiel est la tension nécessaire pour générer le courant électrique.

L'équation de Butler-Volmer est effective pour les deux réactions électrochimiques (oxydation et réduction) de la pile à combustible.

A l'anode :

$$i_a = i_{0,a} \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha_{Rd,a} F (E_a - E_{r,a})}{RT} \right] - \exp \left[\frac{\alpha_{Ox,a} F (E_a - E_{r,a})}{RT} \right] \right\} \quad \text{II.16}$$

Et à la cathode :

$$i_c = i_{0,c} \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha_{Rd,c} F (E_c - E_{r,c})}{RT} \right] - \exp \left[\frac{\alpha_{Ox,c} F (E_c - E_{r,c})}{RT} \right] \right\} \quad \text{II.17}$$

La surtension à l'anode est positive ($E_a > E_{r,a}$), ce qui rend le premier terme de l'équation de Butler-Volmer à l'anode négligeable en comparaison avec le second terme. Alors l'équation de Butler-Volmer à l'anode résumé à :

$$i_a = -i_{0,a} \exp \left[\frac{\alpha_{Ox,a} F (E_a - E_{r,a})}{RT} \right] \quad \text{II.18}$$

Aussi, la surtension sur la cathode est négative ($E_c < E_{r,c}$), ce qui rend le premier terme de l'équation de Butler-Volmer à la cathode beaucoup plus grand le second terme est donc négligeable. L'équation de Butler-Volmer coté la cathode se réduit à :

$$i_c = i_{0,c} \exp \left[\frac{-\alpha_{Rd,c} F (E_c - E_{r,c})}{RT} \right] \quad \text{II.19}$$

II.2.1.4 Densité de courant

La densité de courant d'échange dépend de la charge catalytique de l'électrode, de la surface spécifique du catalyseur, de la concentration des espèces et de la température. La densité de courant d'échange est donnée par l'équation Bard et Faulkner [49] :

$$i_0 = i_0^{ref} a L_c \left(\frac{p_i}{p_{ref}} \right)^{\gamma} \exp \left[-\frac{E_c}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right] \quad \text{II.20}$$

Où :

i_0^{ref} : Densité de courant d'échange de référence (à la température et à la pression de références) par unité de surface du catalyseur.

a : Surface spécifique du catalyseur.

L_c : Charge du catalyseur.

p_i : Pression partielle du réactif i, (Pa)

p_{ref} : Pression de référence, (Pa),

γ : Coefficient de pression (0.5 à 1.0)

E_C : Energie d'activation.

R : Constant de gaz parfait, (8.314J. mol⁻¹. K⁻¹)

T : Température, K

T_{ref} : Température de référence, (298.15K)

Si la densité de courant d'échange est élevée, la surface de l'électrode est plus active. Pour augmenter la densité de courant d'échange i_0 il faut donc réduire la surtension d'activation. On peut alors jouer sur :

- une augmentation de la concentration des réactifs ;
- une augmentation de la température de réaction ;
- une diminution de l'énergie d'activation (utilisation d'un catalyseur) ;
- une augmentation de la surface active des électrodes.

II.2.1.5 Potentiel de la pile et courbe de polarisation

II.2.1.5.1 Equation de Nernst

Pour bien comprendre le fonctionnement d'une pile à combustible il faut caractériser ses performances. Celles-ci dépendent des réactions électrochimiques qui se produisent entre différents types de carburant et l'oxygène. Elles sont déterminées par le potentiel de Nernst, représentant la différence de potentiel théorique entre le potentiel de la cathode et celui de l'anode. L'équation de Nernst fournit une relation entre le potentiel standard idéal E^o et le potentiel idéal à l'équilibre fonction des conditions de températures et de pression.

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \left[\prod_i \alpha_i^{\gamma_i} \right] \quad \text{II.21}$$

Pour les gaz parfaits, l'activité des gaz est égale à la pression partielle et celle de l'eau vaut 1, d'où :

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \left[\prod_i \left(\frac{p_i}{p_{ref}} \right)^{\gamma_i} \right] \quad \text{II.22}$$

Pour une pile à combustible hydrogène/air, l'équation de Nernst est donnée :

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \left[\ln \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right) + \ln(\sqrt{p_{O_2}}) \right] \quad \text{II.23}$$

Le potentiel idéal d'une pile peut donc être augmenté en augmentant la pression des réactifs. Pour une pile à hydrogène, la différence de potentiel théorique dans les conditions standard

E° est de 1,23V en circuit ouvert lorsque l'eau est produite sous forme liquide et de 1,18V pour la formation de vapeur d'eau.

Ainsi, le potentiel électrochimique théorique E donné par l'équation (II.24) subit une chute de tension causée par les pertes électrochimiques (pertes de tension). Ces dernières rassemblent les pertes ohmiques, d'activation et de concentration.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O}} \right) \quad \text{II.24}$$

Ainsi, le potentiel réversible théorique de chaque pile donnée par l'équation de Nernst est fonction de la température de fonctionnement et des pressions partielles des espèces chimiques. On constate alors que la tension de pile en charge est donc inférieure à la tension de Nernst.

II.2.1.5.2 Pertes d'activation

Les pertes d'activation apparaissent quand le taux d'une réaction électrochimique à la surface de l'électrode est contrôlé par le ralentissement de la cinétique pour cette électrode. En d'autres termes, la polarisation d'activation est directement reliée à la vitesse de la réaction électrochimique. Dans les deux cas, pour qu'une réaction chimique ou électrochimique puisse démarrer, les réactifs doivent dépasser une barrière d'activation.

A la cathode à surtension négative (c.-à-d. le potentiel est inférieur au potentiel d'équilibre), le premier terme de l'équation de Butler-Volmer devient prédominant. A partir de l'équation (II.19) on obtient alors pour les pertes d'activation à la cathode la relation suivante :

$$\Delta V_{act,c} = E_{r,c} - E_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad \text{II.25}$$

A l'anode à surtension positive (c.-à-d. le potentiel supérieur au potentiel d'équilibre) le deuxième terme de l'équation de Butler-Volmer devient prédominant. A partir de l'équation (II.18) on trouve pour les pertes d'activation à l'anode la relation :

$$\Delta V_{act,a} = E_a - E_{r,a} = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,a}} \right) \quad \text{II.26}$$

Dans le cas d'une réaction électrochimique où les pertes d'activation (ΔV_{act}) sont comprises à 50 – 100 mV, ΔV_{act} est donnée par l'équation générale suivante :

$$\Delta V_{act} = \Delta V_{act,c} + \Delta V_{act,a} \quad \text{II.27}$$

Si les pertes d'activation ont été les seules pertes dans une pile PEMFC, donc le potentiel de la pile serait :

$$E_{cell} = E_c - E_a = E_r - \Delta V_{act,c} - \Delta V_{act,a} \quad \text{II.28}$$

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,a}}\right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,a}}\right) \quad \text{II.29}$$

Si les pertes anodiques sont négligées, l'équation précédente donne (loi de Tafel) :

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad \text{II.30}$$

II.2.1.5.3 Pertes de transport et courants internes

L'électrolyte (la membrane en polymère) n'est pas conducteur de l'électricité et il est pratiquement imperméable aux gaz réactifs. Seule une petite quantité d'hydrogène diffuse de l'anode à la cathode, et certains électrons peuvent traverser la membrane. Dans l'équation (II.20) i est le courant électrique total (la somme du courant externe et des pertes de courant en raison du transport des réactifs).

$$i = i_{ext} + i_{loss} \quad \text{II.31}$$

Par conséquent, si le courant externe est égal à zéro, comme en circuit ouvert, la tension de la cellule peut être sensiblement inférieure au potentiel de la pile réversible.

$$E_{cell,OCV} = E_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i_{loss}}{i_0}\right) \quad \text{II.32}$$

II.2.1.5.4 Perte ohmique

Les pertes ohmiques sont dues à la résistance que rencontre le flux d'ions en traversant l'électrolyte et à la résistance que rencontrent les électrons dans les électrodes et le circuit électrique. Les pertes ohmiques sont principalement dues à l'électrolyte et peuvent être réduites en diminuant l'épaisseur de la membrane et en améliorant sa conductivité ionique. L'électrolyte et les électrodes obéissant à la loi d'Ohm, on peut exprimer

Les pertes ohmiques par l'équation suivante :

$$\Delta V_{ohm} = iR_i \quad \text{II.33}$$

$$R_i = R_{i,i} + R_{i,e} + R_{i,c} \quad \text{II.34}$$

Où :

i : Densité de courant ($A \cdot m^{-2}$).

R_i : Résistance interne totale d'une cellule (de l'anode, de la cathode et de la membrane qui inclut la résistance ionique, électronique et de contact en $\Omega \cdot m^2$).

II.2.1.5.5 Perte de concentration (les surtensions liées à l'appauvrissement du milieu réactionnel)

Les surtensions de concentrations se traduisent alors par l'apparition d'un courant limite ou les réactifs ne sont plus suffisants pour alimenter la réaction.

Pour cette valeur de courant, le potentiel de l'électrode s'annule rapidement. La perte de concentration est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta V_{conc} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad \text{II.35}$$

Où i_L est la densité de courant limite. Elle représente la valeur maximale que la pile peut fournir avant de subir une chute de tension lors d'une saturation de la concentration côté cathode.

Les piles à combustible ne sont pas soumises aux limitations du cycle de Carnot comme un moteur à combustion interne, leur rendement énergétique théorique est donc plus élevé. Malgré cela, la tension exploitable, lorsque la pile est parcourue par un courant, s'éloigne de la valeur idéale à cause des pertes irréversibles montrées dans la (Fig. II.2).

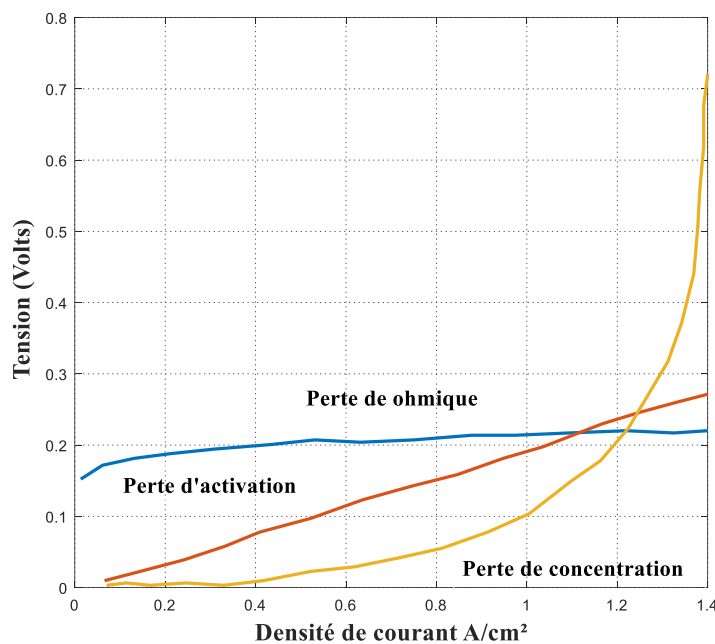


Fig. II.2 : Les trois types de pertes dans la pile à combustible.

II.2.1.6 Tension totale d'une cellule

Le potentiel réel d'une cellule (V) est diminué de son potentiel thermodynamique d'équilibre (potentiel de Nernst E) en raison de pertes irréversibles. A partir de ces équations, le potentiel V est obtenu en soustrayant toutes les pertes de la potentielle thermodynamique d'équilibre.

En considérant les différents types de perte dans les électrodes de la pile, la tension réelle pour une seule cellule s'écrit :

$$E_{cell} = E_{Nernst} - (\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_a - (\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_c - \Delta V_{ohm} \quad \text{II.36}$$

Par conséquent, pour plusieurs cellules la tension réelle est donnée par :

$$E_{Ncell} = N_{Cell} \cdot (E_{Nernst} - (\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_a - (\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_c - \Delta V_{ohm}) \quad \text{II.37}$$

Où N_{cell} est le nombre de cellules

La substitution des équations (II.25),(II.26), (II.33) et (II.35) dans (II.36) donne :

$$E_{cell} = E_{Nernst} - \left(\frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,c}} \right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,a}} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{L,c}}{i_{L,c}-1} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{L,a}}{i_{L,a}-1} \right) - iR_i \right) \quad \text{II.38}$$

Si on ne considère que la réaction du gaz qui donne l'eau et si on néglige l'oxydation du CO, l'expression la tension de Nernst (II.25) pour le cas de la PEMFC reste valable pour la SOFC. La tension des piles SOFC et PEMFC est alors donnée par l'équation (II.38).

II.2.1.7 Influence sur la courbe de polarisation

La tension aux bornes de la pile est donc différente du potentiel théorique. Les pertes de tension ou les surtensions d'une PAC que nous venons d'aborder (souvent appelées polarisation) proviennent principalement de trois sources : la polarisation d'activation, la polarisation ohmique et la polarisation de concentration. La majorité des pertes se produisent à la cathode en raison de la lenteur de la réaction de réduction de l'oxygène.

La courbe de polarisation caractérise la performance de pile et de son fonctionnement. Elle dépend de plusieurs paramètres. Nous allons, ici, étudier l'influence de certains de ces paramètres sur la courbe de polarisation et le fonctionnement de la pile.

La courbe de polarisation (Fig. II.3) montre trois zones de surtensions (pertes). Pour chacune de ces zones, il y a un type de surtension prépondérant par rapport aux autres.

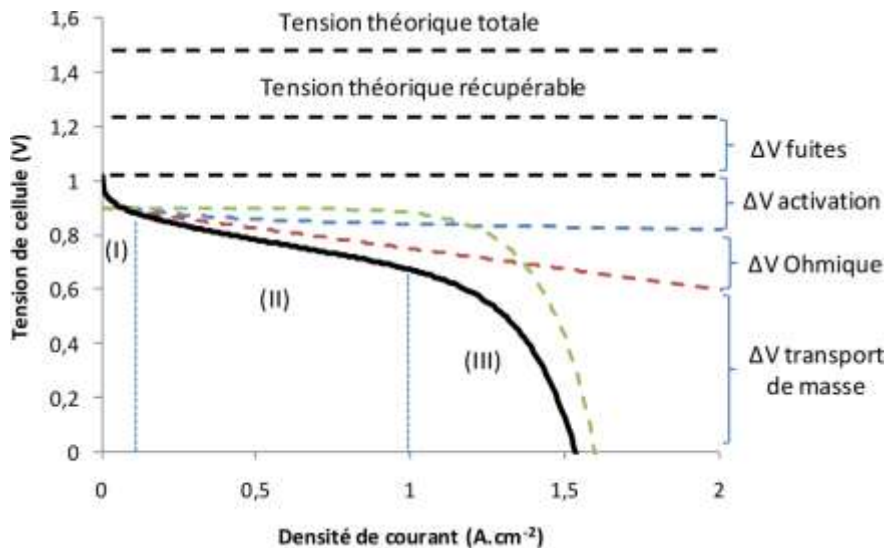


Fig. II.3 : Courbe de polarisation de la PAC [50]

- Dans la zone 1, on remarque une chute de tension à faible densité de courant correspondant aux surtensions d'activation des réactions électrochimiques. Elles sont les plus influentes et traduisent la cinétique des réactions. Pour la PEMFC, les caractéristiques (fonctionnement à

basse température, électrode volumique) induisent une cinétique lente lors de la réduction de l'oxygène. Cette limitation est fonction de la nature et de la surface du catalyseur.

- La zone 2 présente une diminution linéaire où les surtensions ohmiques prépondérantes sont dues au transport des protons et des électrons. Toutes les résistances des matériaux à l'interface électrode-électrolyte participent à la chute ohmique, mais avec une prédominance de la résistance électrolytique.

- Pour la zone 3, les pertes majeures sont les surtensions de concentration à forte densité de courant, correspond aux problèmes de diffusion et de noyage des électrodes c'est-à-dire un problème d'accès des gaz aux sites catalytiques.

II.2.1.7.1 Effet du coefficient de transfert de charge

Le coefficient de transfert de charge α a un effet intéressant sur les performances de la PAC. Malgré que sa valeur typique soit d'environ 1. La figure (Fig. II.4) montre l'effet de ce coefficient de transfert de charge pour ($\alpha = 0.5, 1, 1.5$) sur les performances d'une cellule

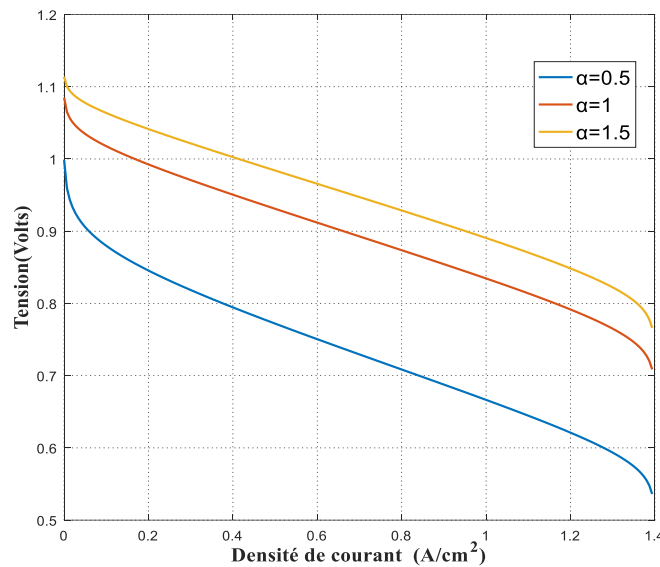


Fig. II.4 : Courbes de polarisation pour différentes valeurs du coefficient de transfert de charge.

II.2.1.7.2 Effet de la densité de courant d'échange

La figure (Fig. II.5) montre des courbes de polarisation pour trois valeurs de la densité de courant d'échange [$i_0 = 0.03, 0.003, 0.0003 (mA/cm^2)$]. On constate que l'influence de i_0 est faible pour les grandes valeurs de la densité de courant.

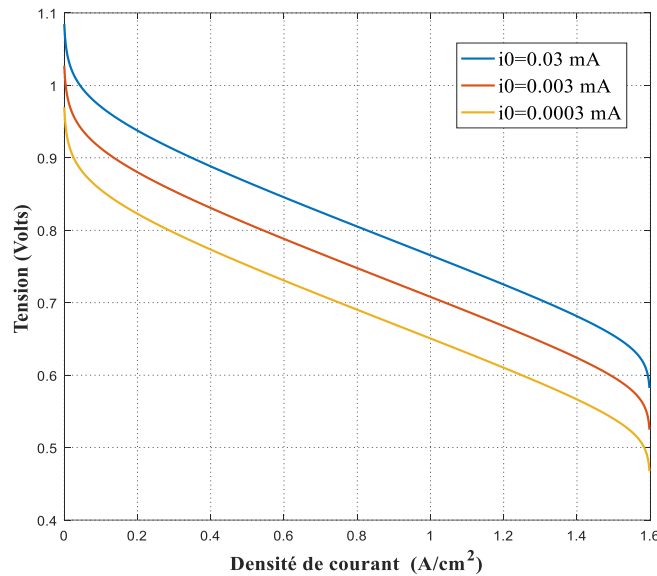


Fig. II.5 : Effet de la densité de courant d'échange sur le rendement de la pile

II.2.1.7.3 Effet de la température

L'augmentation de la température de fonctionnement produit la diminution de la résistance ohmique de l'électrolyte et accélère la cinétique des réactions et augmente ainsi la densité de courant.

Aussi, le transport de masse sera réduit pour des températures élevées, l'augmentation de la température est limitée par la pression de la vapeur d'eau qui déshydrate la membrane ce qui provoque une chute de sa conductivité ionique. Des tests expérimentaux ont permis de donner la relation suivante :

$$\Delta V_T = K_T(T_2 - T_1).i \quad \text{II.39}$$

Où, K_T est une constante obtenue par à partir de résultats expérimentaux pour différentes températures et différentes densités de courant.

II.2.1.7.4 Effet de la pression

L'augmentation de la pression permet d'augmenter les pressions partielles des gaz ce qui augmente la tension de Nernst.

Les pertes de pression sont données par :

$$\Delta V_p = 59 \log_{10} \frac{P_2}{P_1} \quad \text{II.40}$$

P_1 et P_2 sont les pressions de fonctionnement de la cellule. Lorsque la pression de la cellule augmente de 1 atm à 3 atm, la tension de la cellule augmente de $\Delta V_p = 28mV$. Pour

certaines piles, l'augmentation de la pression provoque une détérioration des joints d'étanchéité et par conséquent les performances de la pile diminuent.

L'augmentation de la pression doit être surveillée pour ne pas dépasser 500 mbar entre l'anode et la cathode afin de ne pas dégrader la membrane.

II.2.1.7.5 L'effet de la composition des gaz cathodique

L'utilisation de l'oxygène pur au lieu de l'air ou un mélange d'oxygène avec d'autres gaz change la pression partielle de l'oxygène à la cathode ce qui influence la tension de Nernst ainsi que les surtensions de concentration. La différence entre la tension de la pile en oxygène pur et en air augmente lorsque la densité de courant augmente.

L'anode est alimentée en mélange de gaz (67% H_2 , 22% CO_2 et 11% H_2O) à 1000°C. La chute de tension entre les deux conditions de fonctionnement est donnée par :

$$\Delta V_{cathode} = K_{cathode} \log \frac{(P_{O_2})_2}{(P_{O_2})_1} \quad \text{II.41}$$

Avec : P_{O_2} est la pression partielle de l'oxygène dans le mélange i et $K_{cathode}$ est une constante obtenue expérimentalement.

II.2.1.7.6 Effet de la composition des gaz anodique

Le mélange de gaz à plus forte fraction molaire d'hydrogène offre une meilleure performance de la pile. Pendant que la composition de gaz anodique passe d'un état 1 à l'état 2, la différence de tension entre les deux états est calculée par l'expression :

$$\Delta V_{anode} = K_{anode} \log \frac{(P_{H_2}/P_{H_2O})_2}{(P_{H_2}/P_{H_2O})_1} \quad \text{II.42}$$

K_{anode} est une constante obtenue expérimentalement.

II.2.2 Phénomène thermodynamique

Dans une pile à combustible, nous avons la conversion directe de l'énergie chimique en électricité par une réaction électrochimique. Afin de comprendre les processus de transformation d'énergie et modéliser les réactions d'un point de vue thermodynamique, nous devons définir les grandeurs et les propriétés thermodynamiques régissant ces réactions.

II.2.2.1 Cinétique de réactions

Le réactif (H_2 ou O_2) dans une PAC hydrogène/oxygène, diffuse à travers l'électrode poreuse et se trouve en contact avec l'électrolyte. La zone où se produisent les réactions est appelée zone de triple contact (TPB, triple phase boundary). En effet, dans cette zone les trois composés : le gaz (H_2 ou O_2), l'ensemble électrode-catalyseur et l'électrolyte sont présents simultanément (Fig. II.6).

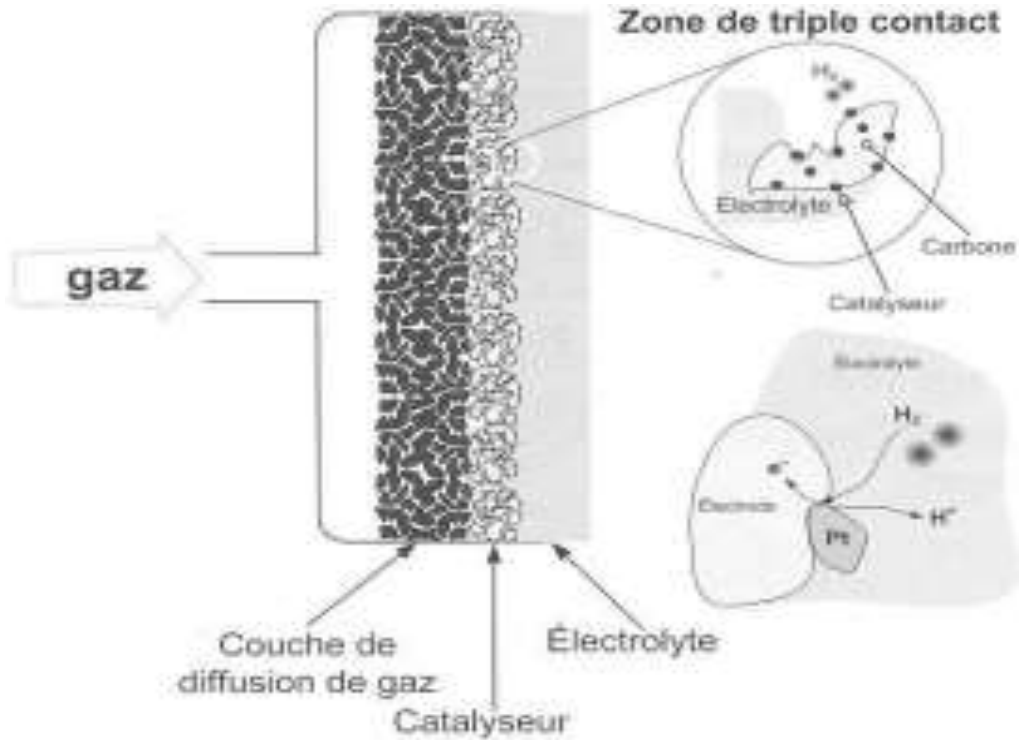


Fig. II.6 : Zone de triple contact dans une pile à combustible.[51]

Les réactions d'oxydation ou de réduction aux électrodes peuvent être décomposées en étapes élémentaires, représentées sur la figure (Fig. II.7).

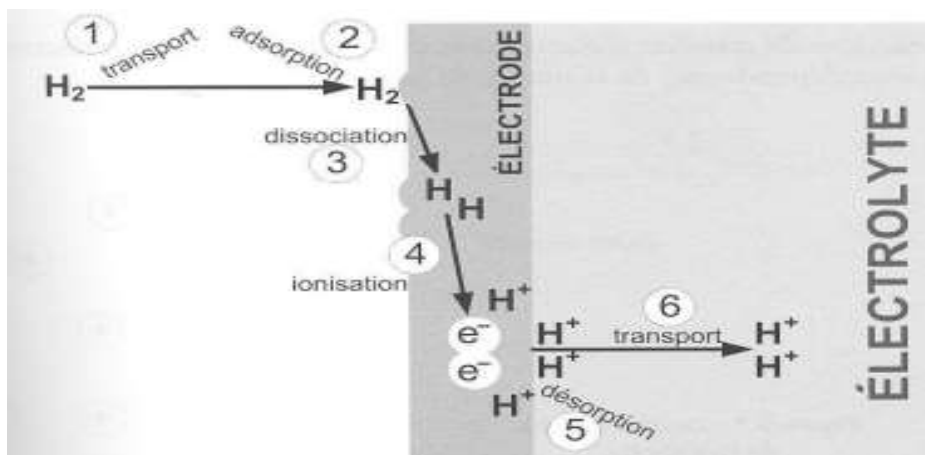


Fig. II.7 : Mécanisme simplifié réactions à l'interface anodique.[51]

La première étape (l'oxydation de H_2) commence par le transport d'hydrogène moléculaire à la surface de l'électrode, puis son adsorption sous forme moléculaire en 2^{ème} étape. Les étapes suivantes sont la dissociation en atomes par rupture de la liaison H-H et l'ionisation (libération des électrons) suivie par la désorption et la migration des protons vers la cathode (transport). Les étapes 2 à 5 forment le processus d'activation. L'oxydation de l'hydrogène catalysée par le platine peut être décrite selon deux mécanismes potentiels. Le

mécanisme dominant dépend de l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène sur le catalyseur. La réaction globale de base qui se produit sur les deux côtés de la membrane (électrodes) est :

La réaction globale :



II.2.2.2 L'enthalpie de réaction

La combustion est un processus exothermique alors la réaction globale est la même que la réaction de combustion de l'hydrogène, ce qui signifie qu'il y a un dégagement de chaleur dans la réaction électrochimique :



L'enthalpie d'une réaction chimique est la différence entre les chaleurs des produits et des réactifs. Par conséquent, la chaleur de réaction électrochimique est :

$$\Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - 1/2 (h_f)_{O_2} \quad \text{II.45}$$

L'enthalpie de formation de l'eau liquide est -286 kJ/mol (à 25°C) et l'enthalpie des réactifs (hydrogène et oxygène) sont par définition égal à zéro. Par conséquent :

$$\Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - 1/2 (h_f)_{O_2} = -286 - 0 - 0 = -286 \text{ kJ/mol} \quad \text{II.46}$$

L'efficacité théorique dépend de la nature de l'eau si elle est produite en phase liquide ou en phase vapeur. Le pouvoir calorifique est la quantité de chaleur qui peut être générée par une combustion complète de 1 mole d'hydrogène.

- ✓ Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) correspondant à l'eau produite en phase liquide est :

$$PCS = -\Delta H = 286.02 \text{ kJ/mol} \quad (\text{à } 25^\circ \text{C}) \quad \text{II.47}$$

- ✓ Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) correspondant à l'eau produite en phase vapeur est :

$$PCI = -\Delta H = 241.98 \text{ kJ/mol} \quad (\text{à } 25^\circ \text{C}) \quad \text{II.48}$$

La différence entre PCS et PCI est d'environ (45 kJ/mol) est l'énergie nécessaire pour évaporer l'eau liquide.

II.2.2.3 L'enthalpie libre de Gibbs

Chaque réaction chimique est accompagnée par une production d'entropie. Seule une fraction du pouvoir calorifique supérieur de l'hydrogène est transformée en travail électrique utile.

La fraction de l'enthalpie de réaction (ou pouvoir calorifique supérieur de l'hydrogène) qui peut être convertie en électricité dans une pile à combustible correspond à l'énergie libre de Gibbs. Cette dernière se calcule par la différence entre l'énergie libre de Gibbs des produits et l'énergie libre de Gibbs des réactifs. Pour un processus isotherme, la variation de l'énergie libre de Gibbs est :

$$dG = V_m dP \quad \text{II.49}$$

Où : V_m est le volume molaire ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et P la Pression (Pa). Une PAC peut fonctionner à la pression atmosphérique jusqu'à la pression de 7 bar.

Pour un gaz parfait :

$$PV_m = RT \quad \text{II.50}$$

Par conséquent :

$$dG = RT \frac{dP}{P} \quad \text{II.51}$$

En intégrant cette équation on obtient :

$$G = G_0 + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{II.52}$$

Où: P est la pression partielle de l'espèce chimique et P_0 est la pression de référence.

La variation de l'énergie libre de Gibbs est alors donnée par :

$$\Delta G = G(\text{produits}) - G(\text{reactifs}) = G(\text{H}_2\text{O}) - G(\text{H}_2) - \frac{1}{2}G(\text{O}_2) \quad \text{II.53}$$

Comme tous les composants sont gazeux, la variation de l'énergie libre de Gibbs est fonction de la température et de la pression :

$$\Delta G = \Delta G_0(T) - RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad \text{II.54}$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation de Nernst.

Où, ΔG_0 : est la variation de l'énergie libre de Gibbs dans les conditions standard de pression (1 bar) et de température (25°C).

Où :

-T est la température de la pile en Kelvin,

- P_{O_2} est la pression partielle de l'oxygène à la cathode,

- P_{H_2} et $P_{\text{H}_2\text{O}}$ sont respectivement les pressions partielles de l'hydrogène et de l'eau à l'anode,

-R est la constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

En divisant l'équation (II.54) par nF , on obtient :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{0.5}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad \text{II.55}$$

Des exemples de variation de l'énergie libre de Gibbs de la réaction électrochimique globale en fonction de la température sont donnés sur le tableau suivant :

Tableau II.1 : Variation de l'énergie de Gibbs avec la température.

Températures (°C)	ΔG_0 (kJ/mole)	Températures (°C)	ΔG_0 (kJ/mole)
25	-237,2	600	-210,3
100	-225,2	800	-188,6
200	-220,4	1000	-177,4
400	-210,3		

L'énergie libre de Gibbs en fonction l'enthalpie et l'entropie de réaction est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{II.56}$$

De plus termes, il y a des pertes irréversibles dans la conversion de l'énergie, due à la production d'entropie ΔS .

ΔS est la différence entre les entropies des produits et des réactifs:

$$\Delta S = (s_f)_{H_2O} - (s_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(s_f)_{O_2} \quad \text{II.57}$$

Les valeurs de h_f et s_f pour la réaction entre réactifs et produits à la pression ambiante et à la température de 25 °C sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.2 : Enthalpies et Entropies des réactifs et des produits dans une pile à combustible

	h_f (kj/mol)	s_f (kj/mol.K)
Hydrogène H_2	0	0.13066
Oxygène O_2	0	0.20517
L'eau liquid $H_2O(l)$	-286.02	0.06996
l'eau vapeur $H_2O(g)$	-241.98	0.18884

Les valeurs de ΔH , ΔG et ΔS de l'équation (II.56) sont données dans le tableau suivant, ainsi l'enthalpie de réaction et l'énergie électrique produite peut être calculée à partir de ce tableau.

Tableau II.3 : Enthalpies, entropies et énergie libre de Gibbs de la réaction d'oxydation de l'hydrogène à 25 °C

	ΔH (kj / mol)	ΔS (kj/mol.K)	ΔG (kj/mol)
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_{liq}$	-286.02	-0.1633	-237.34
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_{gas}$	-241.98	-0.0444	-228.74

II.2.3 Travail électrique d'une pile à combustible

A chaque mole d'hydrogène, deux moles d'électrons passent par le circuit électrique extérieur de la pile. La variation de l'énergie libre de Gibbs réversible ΔG correspond au travail électrique maximale fourni au circuit extérieur de la pile est donnée par l'expression suivante :

$$W = -\Delta G \quad \text{II.58}$$

De façon globale, le travail électrique est le produit de la charge et du potentiel :

$$W = qE \quad \text{II.59}$$

Avec :

q est la charge électrique (C) et E le potentiel (Volts)

La charge totale transférée dans les réactions électrochimiques (équation de réduction et d'oxydation) dans le cœur de la pile est donc donnée par :

$$q = n N_{avg} q_{el} \quad \text{II.60}$$

Où :

n est le nombre d'électrons par molécule (pour H_2 , $n=2$)

N_{avg} est le nombre d'Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

q_{el} est la charge de l'électron

La charge électrique d'un proton ou charge élémentaire $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ et comme le produit de la charge de l'électron par le nombre d'Avogadro représente la constante de Faraday F ($F = 96485 \text{ C. mol}^{-1}$). Le travail électrique s'écrit donc :

$$W = nFE \quad \text{II.61}$$

II.2.4 Le potentiel théorique de la pile à combustible

Le potentiel théorique de la pile à combustible est :

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad \text{II.62}$$

Ou encore :

$$E = -\left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF}\right) \quad \text{II.63}$$

A 25°C , le potentiel théorique d'une pile à combustible (Hydrogène/Oxygène) est de 1.23 Volts .

Le potentiel théorique d'une pile à combustible change avec la température. En outre, ΔH et ΔS dépendent de la température. Si la température augmente la pile subit une diminution du potentiel théorique on a alors :

$$h_T = h_{298.15} + \int_{298.15}^T c_p dT \quad \text{II.64}$$

$$s_T = s_{298.15} + \int_{298.15}^T \frac{1}{T} c_p dT \quad \text{II.65}$$

c_p est la chaleur spécifique des gaz fonction de la température et peut-être calculer par la relation suivante:

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad \text{II.66}$$

Où a , b et c sont les coefficients qui dépendent de la nature de gaz (Tableau II.4).

Tableau II.4 : Coefficients a , b et c pour chaque gaz.

	a	b	c
H_2	28.91404	-0.00084	2.01×10^{-6}
O_2	25.84512	0.012987	-3.9×10^{-6}
$H_2O(g)$	30.62644	0.009621	1.18×10^{-6}

En substituant l'équation (II.66) dans les équations (II.64) et (II.65) on obtient :

$$\Delta H_T = \Delta H_{298.15} + \Delta a(T - 298.15) + \Delta b \frac{(T^2 - 298.15^2)}{2} + \Delta c \frac{(T^3 - 298.15^3)}{3} \quad \text{II.67}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298.15} + \Delta a \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) + \Delta b(T - 298.15) + \Delta c \frac{(T^2 - 298.15^2)}{2} \quad \text{II.68}$$

Où Δa , Δb et Δc et sont respectivement les différences entre les coefficients a , b et c , pour les produits et les réactifs, et ils sont données par :

$$\begin{aligned} \Delta a &= a_{H_2O} - a_{H_2} - \frac{1}{2} a_{O_2} \\ \Delta b &= b_{H_2O} - b_{H_2} - \frac{1}{2} b_{O_2} \\ \Delta c &= c_{H_2O} - c_{H_2} - \frac{1}{2} c_{O_2} \end{aligned} \quad \text{II.69}$$

A des températures inférieures à $100^\circ C$, les variations de c_p , ΔH et ΔS sont très petites (Tableau II.5)

Tableau II.5 : Variation de ΔH , ΔG , ΔS et $E_{théo}$ en fonction de la température pour la réaction oxydoréduction

$T(K)$	$\Delta H(kj/mol)$	$\Delta G(kj/mol)$	$\Delta S(kj/mol.K)$	$E_{théo}(V)$
298.15	-286.02	-237.34	-0.16328	1.230
333.14	-284.85	-231.63	-0.15975	1.200
353.15	-284.18	-228.42	-0.15791	1.184
373.15	-283.52	-225.24	-0.15617	1.167

II.2.5 Performance théorique d'une pile à combustible

En résumé, le rendement est le rapport entre la production d'énergie utile et de l'énergie fournie. Pour la PAC, la production d'énergie utile est l'énergie électrique produite, et l'énergie absorbée est l'enthalpie de l'hydrogène, qui est la valeur de pouvoir calorifique supérieur (*PCS*) de l'hydrogène.

Supposons que toute l'énergie libre de Gibbs peut être convertie en énergie électrique, la performance théorique d'une pile à combustible est donnée par la relation suivante :

$$\eta_{\text{théo}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad \text{II.70}$$

Si l'eau est formée à l'état liquide :

L'enthalpie libre de Gibbs ΔG est de $237,2 \text{ kJ. mol}^{-1}$ (à $298,15 \text{ K}$ et 1 bar). L'enthalpie de réaction ΔH est égale à $285,8 \text{ kJ. mol}^{-1}$ (à $298,15 \text{ K}$ et 1 bar).

Si l'eau est à l'état vapeur :

L'enthalpie libre de Gibbs ΔG est de $228,6 \text{ kJ. mol}^{-1}$ (à $298,15 \text{ K}$ et 1 bar). L'enthalpie de réaction ΔH est égale à $241,8 \text{ kJ. mol}^{-1}$ (à $298,15 \text{ K}$ et 1 bar).

Si on remplace la relation de Gibbs ce qu'égal la performance des PAC devient :

$$\eta_{\text{théo}} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} \quad \text{II.71}$$

$$\eta_{\text{théo}} = 1 - T \left(\frac{\Delta S}{\Delta H} \right) \quad \text{II.72}$$

Donc les performances théoriques respectifs sont :

Lorsque l'eau se forme à l'état liquide :

$$\eta_{\text{théo}} = \frac{237,2}{285,8} = 83\%. \quad \text{II.73}$$

Lorsque l'eau se forme à l'état vapeur :

$$\eta_{\text{théo}} = \frac{228,6}{241,8} = 94.5\%. \quad \text{II.74}$$

II.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé une étude thermodynamique et électrochimique des PAC. Nous avons pu donc estimer les valeurs théoriques de la tension réversible, Nous avons également défini l'équation de Nernst et les différentes pertes ou surtensions (ohmique, activation et concentration) pour le calcul de la tension de fonctionnement. Les courbes de polarisation ont été commentés et discutés ainsi que l'influence de certains paramètres comme le coefficient de transfert et la densité de courant d'échange sur celles-ci.

CHAPITRE 3

Modélisation des phénomènes de transport
dans les Piles PEMFC et SOFC

Chapitre III: Modélisation des phénomènes de transport dans les piles PEMFC et SOFC.

III.1 Introduction :

Afin de comprendre les différents phénomènes physico-chimiques complexes se produisant dans un système de pile à combustible et fournir des outils puissants pour la conception l'amélioration et l'optimisation de ces piles, un modèle mathématique complet est alors nécessaire pour caractériser complètement ces phénomènes.

Dans ce chapitre on se propose d'abord d'expliquer et de modéliser les différents phénomènes physico-chimiques se produisant dans les piles du type PEMFC et SOFC. Des modèles tridimensionnels de ces piles seront décrits et détaillés dans ce chapitre. Sur la base d'hypothèses physique, nous allons établir les équations de conservation de ces différents phénomènes physico-chimiques. Il s'agit d'établir les équations de conservation de la masse, des espèces chimiques, de la quantité de mouvement, de l'énergie et des transferts de charges électriques avec les conditions aux limites adéquates. Ces modèles seront par la suite adaptés et implémentés dans les codes de calcul commerciaux Ansys Fluent et Comsol multiphysics.

III.2 Descriptions des modèles physiques

Avant de construire le modèle mathématique pour les piles PEMFC et SOFC, il faut définir une géométrie et la structure d'une cellule pour chacune des piles et établir ensuite le système d'équations correspondant au type de cellule considérée.

III.2.1 Modèle de la pile PEMFC

Un modèle tridimensionnel d'une pile PEMFC est représenté sur la figure (

Fig. III.1). Ce modèle présente trois zones :

-Anode

L'anode est constituée d'un collecteur de courant (CC) du canal d'alimentation en gaz (H_2+H_2O vapeur) et une couche de diffusion (GDL)

-Cathode

La cathode est constituée d'un collecteur de courant (CC) du canal d'alimentation en gaz (air+ H_2O vapeur) et une couche de diffusion (GDL)

-Membrane-Electrod-Assembly (MEA)

La MEA comprend les zones de réaction dites actives ou catalytiques (CLs), situées de part et d'autre de la membrane échangeuse de protons ou électrolyte.

On considère que dans le canal d'alimentation, le flux gazeux se composant de l'hydrogène et de la vapeur d'eau du côté d'anode, et de l'air humidifié du côté de la cathode, L'alimentation en gaz s'effectue à contre-courant.

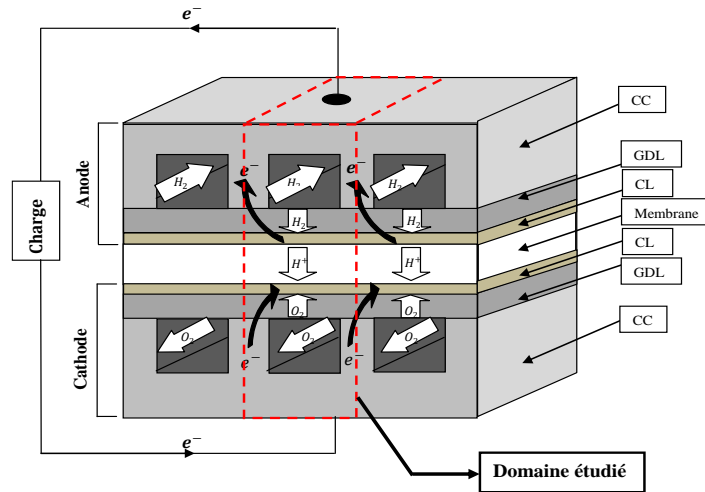


Fig. III.1 : Système global d'une pile à combustible de type PEMFC (stack)[24].

III.2.2 Modèle de pile SOFC

Un modèle d'une seule cellule plane tridimensionnelle d'une pile SOFC est représenté sur la figure (Fig. III.2). Cette cellule est constituée de :

- deux collecteurs de courant (côtés anode et cathode),
- deux canaux d'alimentation de gaz (côtés anode et cathode),
- deux couches de diffusion gazeuse (GDL),
- l'électrolyte (la membrane) situé entre les couches de diffusion gazeuse.

L'écoulement dans les canaux d'alimentation s'effectue à contre-courant. Ces canaux sont alimentés d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau (combustible) coté anode et un mélange d'air et de vapeur d'eau coté cathode.

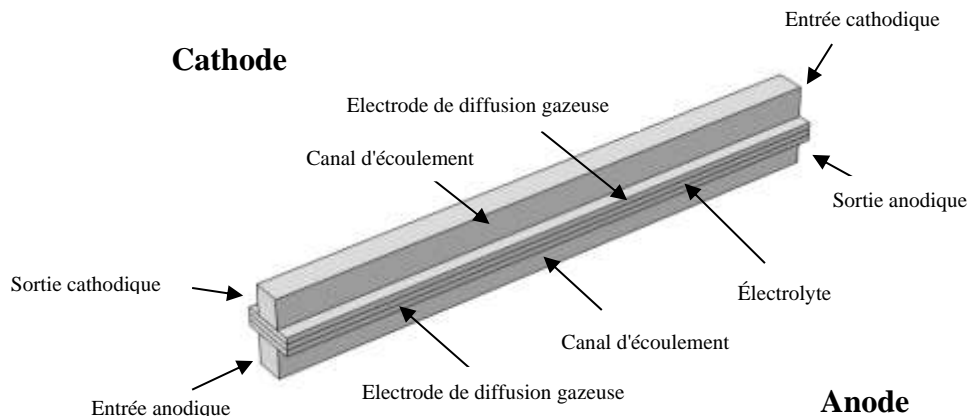


Fig. III.2 : Schéma d'une cellule type SOFC.

III.3 Hypothèses générales des modèles étudiés

Dans une pile à combustible du type PEMFC ou SOFC les différents phénomènes physico-chimiques sont des processus complexes puisqu'ils mettent en jeu plusieurs phénomènes de transfert de masse, de quantité de mouvement, de chaleur, de charges électriques et des réactions électrochimiques. Ces phénomènes sont régis par un système d'équations aux dérivées partielles couplées et non linéaires.

III.3.1 Hypothèses pour la PEMFC

Des hypothèses physiques réalistes sont donc nécessaires pour la modélisation et la simplification des équations régissant ces phénomènes. Le modèle étudié, ici, est basé sur les hypothèses suivantes :

- la cellule est alimentée par l'hydrogène et de l'oxygène humides,
- l'état de fonctionnement de la cellule est en régime stationnaire,
- l'écoulement dans les canaux est considéré laminaire,
- Le fluide est incompressible,
- modèle a une seule phase gazeuse (l'eau produite par la réaction de réduction est en phase vapeur),
- les collecteurs de courant, les couches de diffusion gazeuse, les couches catalytiques et la membrane sont des matériaux isotropes,
- la membrane est considérée imperméable aux gaz,
- modèle à 3 dimensions à une seule phase et isotherme,
- les gaz purs et les mélanges sont considérés comme des gaz parfaits,
- résistances de contact sont négligeables.

Le modèle de la PEMFC étudié met en jeu les phénomènes de transport suivants :

- écoulement à plusieurs espèces (multi-espèces),
- diffusion des réactifs à travers les électrodes poreuses,
- réactions électrochimiques,
- transfert de masse,
- transport des électrons à travers les électrodes,
- transport de charge (ionique et électronique),
- transport des protons et de l'eau.

Les équations régissant ces processus font intervenir les lois phénoménologiques suivantes :

- l'équilibre ionique dans les électrodes et la membrane,
- équations de Navier-Stokes dans les canaux d'alimentation,

- les équations de Maxwell-Stefan pour la diffusion et la convection des espèces dans les canaux de distribution de gaz et les couches de diffusion gazeuse,
- la loi de Darcy pour l'écoulement des espèces dans les électrodes,
- loi d'Ohm pour l'équilibre de charge (ionique et électronique),
- l'équation de Butler-Volmer pour la cinétique du transfert de charge,
- les équations de Brinkman pour le flux dans les GDL.

III.3.2 Hypothèses pour la SOFC

Des hypothèses générales sont quasiment similaires aux hypothèses précédentes pour la PEMFC. Ces hypothèses sont les suivantes:

- régime stationnaire,
- l'écoulement dans les canaux est considéré laminaire,
- l'électrolyte est considéré imperméable aux gaz,
- modèle à 3 dimensions à une seule phase et isotherme,
- les gaz sont considérés comme des gaz parfaits,
- hypothèse de continuité valable pour les différents modes de transfert,
- la production ou la consommation d'une espèce chimique est considérée comme concentrée en un point et non uniformément distribuée dans l'espace.

Le modèle de la SOFC étudié fait intervenir les phénomènes de transport suivants :

- Transport multi-espèces pour la distribution des flux de gaz dans les canaux d'alimentation (équations de Navier-Stokes faiblement compressible),
- transfert massique en phase gazeuse dans les canaux d'alimentation et les électrodes poreuses (équation de Maxwell-Stefan Diffusion et Convection),
- transport de charge ionique et électronique (loi d'Ohm),
- flux et les vitesses d'écoulement dans les milieux poreux des GDL (équations de Brinkman),
- cinétique de transfert de charges (équation de Butler-Volmer),
- écoulement des espèces dans les électrodes (loi de Darcy).

III.4 Modèles mathématiques

La première étape de la modélisation est le développement d'un modèle mathématique décrivant les différents physico-chimiques de la pile à combustible. Le principe de fonctionnement des piles à combustible en générale, implique un réseau complexe de phénomènes physiques, qui se produisent simultanément au sein de plusieurs composants des piles (SOFC, PEMFC). Les équations qui décrivent un phénomène physique donné peuvent

dépendre des composantes considérées ; cela est dû à la nature des différents composants de la pile (milieux poreux, conduits de gaz, solides imperméables). Par exemple, la formulation de l'équation de conservation des espèces dans le canal (un conduit de gaz) diffère de manière significative de celle décrivant le même phénomène dans l'électrode (un milieu poreux).

Les phénomènes physiques se produisant dans une pile de type PEMFC sont similaires à ceux de la pile SOFC.

L'étude, d'une cellule d'une pile à combustible type PEMFC ou SOFC alimentée par les gaz ; l'air et le carburant, nécessite un couplage des équations de conservation (masse, quantité de mouvement, espèces chimiques, l'énergie et charges électriques). Toutes ces équations peuvent être modélisées par une équation générale de transport.

✓ Équation de transport

L'équation de transport est donnée par :

$$\underbrace{div(\varepsilon\rho\vec{V}\Phi)}_{(1)} + \underbrace{div(\Gamma_\phi\overrightarrow{grad}(\Phi))}_{(2)} + S_\phi \quad \text{III.1}$$

Le premier terme est le terme convectif, le second est le terme diffusif.

Avec ' Φ ' est une variable générale, ' Γ_ϕ ' est le coefficient de diffusion et ' S_ϕ ' est le terme Source.

Par exemple Pour obtenir l'équation de continuité, on pose :

$$\Phi = 1, \Gamma_\phi = 0 \text{ et } S_\phi = 0 \text{ Donc : } div(\varepsilon\rho\vec{V}) = 0$$

✓ Equation de continuité

Le transport des différentes espèces chimiques doit vérifier l'équation de continuité

Suivante :

$$\vec{V}(\varepsilon\rho\vec{V}) = S_m \quad \text{III.2}$$

Où : ε est la porosité, ρ la masse volumique du mélange du gaz et S_m le terme source de masse.

✓ Equation de conservation de la quantité de mouvement (Equations de Navier-Stokes)

Les champs de vitesse et de pression sont obtenus par la résolution des équations de mouvement qui s'écrivent comme suit :

$$\rho(\vec{V} \cdot \vec{\nabla})\vec{V} = -\vec{\nabla}p + \mu \Delta\vec{V} + S_V \quad \text{III.3}$$

Où:

S_V est le terme source.

\vec{V} est la vitesse et p est la pression

μ et ρ sont respectivement la viscosité dynamique et la masse volumique du mélange.

✓ **Équation de transfert de masse**

Les fractions massiques des différentes espèces obéissent à une équation de la même forme

Que l'équation de transport, ou la conservation des espèces est nécessaire pour calculer le bilan massique pour chaque réactif impliqué dans nos modèles

L'équation de Maxwell-Stefan décrit le transfert de masse au sein des PAC :

$$\vec{V} \cdot x_i = - \sum_{j=1}^n \frac{1}{cD_{ij}} (x_j \vec{N}_i - x_i \vec{N}_j) \quad i, j = 1, 2, 3, i \neq j \quad \text{III.4}$$

Où : les indices i et j représentent les espèces chimiques (H_2 et $H_2O(g)$ côté anode) et (O_2 , $H_2O(g)$ et N_2 côté cathode).

c : est la concentration molaire totale ;

x_i : est la fraction molaire de l'espèce i;

N_i : est le flux molaire du composant i.

D_{ij} : Coefficient de diffusion binaire de l'espèce i dans l'espèce j

Ce coefficient est calculé par la formule suivante :

$$D_{ij} = \varepsilon^{1.5} (1 - s)^{r_s} D_{ij}^0 \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\gamma_p} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\gamma_t} \quad \text{III.5}$$

Où :

D_{ij}^0 : est le coefficient de diffusion de l'espèce i dans l'espèce j à la température de référence $T_0 = 300 K$ et à la pression de référence $p_0 = 101325 Pas$.

$\gamma_p = 1, \gamma_t = 1.5, r_s = 2.5$.

Par conséquent, les trois espèces sont pratiquement considérées comme existantes dans trois paires d'espèces : O_2-N_2 , $N_2-H_2O(g)$ et $O_2-H_2O(g)$ du côté de la cathode et $H_2-H_2O(g)$ du côté de l'anode. Enfin, le bilan de masse pour chaque espèce dans le système ternaire obéit à l'équation suivante :

$$\vec{V} \cdot \left[-\rho w_i \sum_{j=1}^n D_{ij} \vec{V} x_j + (x_j - w_j) \frac{\vec{V} p}{p} \right] = -\rho \vec{V} \cdot \vec{V} w_i + S_k \quad \text{III.6}$$

Où : $w_i = \frac{\rho_i}{\rho}$ est la fraction massique de l'espèce i et S_k est le terme source de l'espèce k.

✓ **Equation de Conservation d'énergie**

Il est également important de comprendre les effets de la variation de température à travers une pile à combustible.

$$(\rho C_p)_{eff} \vec{V} \cdot (\vec{V} T) = \vec{V} \cdot (k_{eff} \vec{V} T) + S_T \quad \text{III.7}$$

Avec k_{eff} : la conductivité thermique effective et S_T le terme source de chaleur.

✓ **Loi de Darcy** modélise l'écoulement dans le milieu poreux

La vitesse est reliée au gradient de pression $\vec{\nabla}p$ par relation suivante :

$$\vec{V} = -\frac{k_h}{\mu} \vec{\nabla}p \quad \text{III.8}$$

Où μ la viscosité dynamique du fluide et k_h est la perméabilité du milieu poreux de la pile.

✓ **Equation électrochimique**

Les réactions électrochimiques peuvent être modélisées par l'équation de Butler-Volmer :

Pour l'anode :

$$i_a = (a i_0^{ref})_a \left(\frac{c_{H_2}}{c_{H_2,ref}} \right)^{\beta_a} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a^- F}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c^- F}{RT} \eta_a\right) \right] \quad \text{III.9}$$

Pour la cathode :

$$i_c = (a i_0^{ref})_c \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2,ref}} \right)^{\beta_c} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a^+ F}{RT} \eta_c\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c^+ F}{RT} \eta_c\right) \right] \quad \text{III.10}$$

Où :

i_a et i_c sont, respectivement, les densités de courant d'échange à l'anode et à la cathode ;

a est l'aire de la surface du catalyseur par unité de volume,

$(i_0^{ref})_a$ et $(i_0^{ref})_c$ sont respectivement les densités de courant d'échange de référence coté anode et coté cathode,

c_{H_2} et c_{O_2} les concentrations de l'hydrogène et de l'oxygène,

$c_{H_2,ref}$ et $c_{O_2,ref}$ sont les concentrations de référence,

η_a et η_c sont les surtensions d'activation à l'anode et la cathode,

α_a^- et α_a^+ sont les coefficients de transfert de charge anodique,

α_c^- et α_c^+ sont les coefficients de transfert de charge cathodique,

F est la constante de Faraday.

III.5 Domaines d'études et leurs équations pour la pile PEMFC

III.5.1 Canaux d'alimentation

✓ **Equation de continuité**

Le terme source de masse S_m est nul et la porosité ε est égale 1.

L'équation de continuité devient :

$$\vec{\nabla}(\rho \vec{V}) = 0 \quad \text{III.11}$$

✓ **Equation de Navier-Stokes**

Pour les canaux d'alimentation est aussi nul : $S_V = 0$ on obtient les équations de Navier Stokes ordinaires

$$\rho(\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} = -\nabla p + \mu \Delta \vec{V} \quad \text{III.12}$$

✓ **Équation de transfert de masse**

Dans les canaux d'alimentation, l'équation (III.6) reste valable pour chacune des espèces du mélange gazeux avec un terme source nul ($S_k = 0$).

✓ **Equation de Conservation d'énergie**

Le terme source est nul ($S_T = 0$) donc l'équation de l'énergie devient :

$$(\rho C_p)_{eff} \vec{V} \cdot (\vec{\nabla} T) = \vec{\nabla} \cdot (k_{eff} \vec{\nabla} T) \quad \text{III.13}$$

III.5.2 Couches de diffusion gazeuse (GDL)

✓ **Equation de continuité**

$$\vec{\nabla} \cdot \rho \vec{V} = 0 \quad \text{III.14}$$

✓ **Équation de Navier-Stokes**

Dans les couches de diffusion de gaz (GDL), le terme source est donné par la loi de Darcy : $S_v = -\frac{\varepsilon \cdot \mu}{k_p} \vec{V}$ qui modélisent le comportement du milieu poreux.

$$\rho(\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}) \vec{V} = -\vec{\nabla} p + \mu \Delta \vec{V} - \frac{\varepsilon \cdot \mu}{k_p} \vec{V} \quad \text{III.15}$$

Où k_p est la perméabilité du gaz dans le milieu poreux et ε la porosité de la couche de diffusion gazeuse (GDL).

✓ **Equation de transfert de masse**

En raison de la nature poreuse des couches de diffusion, le coefficient de diffusion D_{ij} est remplacé par un coefficient de diffusion correctif D_{ij}^{eff} tenant compte de la porosité du milieu. En utilisant la formule de correction de Brinkman :

$$D_{ij}^{eff} = D_{ij} \varepsilon^{1.5} \quad \text{III.16}$$

L'équation de diffusion des espèces devient :

$$\vec{\nabla} \cdot \left[-\rho w_i \sum_{j=1}^n D_{ij}^{eff} \cdot \vec{\nabla} x_j + (x_j - w_j) \frac{\vec{\nabla} p}{p} \right] = -\rho \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} w_i \quad \text{III.17}$$

✓ **Equation de Conservation d'énergie**

Dans les GDL le terme source est également nul ($S_T = 0$), l'équation de l'énergie devient :

$$(\rho C_p)_{eff} \vec{V} \cdot (\vec{\nabla} T) = \vec{\nabla} \cdot (k_{eff} \vec{\nabla} T) \quad \text{III.18}$$

✓ **Équations du potentiel électrique dans la GDL**

Les GDL jouent le rôle d'un pont entre la couche catalytique et le collecteur de courant pour fournir des électrons à ces derniers.

La densité de courant électronique i_e dans la GDL est donnée par :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{i}_e = 0 \quad \text{III.19}$$

La densité de courant électronique est définie par la loi d'Ohm :

$$\vec{i}_e = -\sigma_{GDL}^e \vec{\nabla} \phi_s \quad \text{III.20}$$

Où σ_{GDL}^e est la conductivité électrique de la GDL. Enfin, le potentiel en phase solide est donné par l'équation :

$$\vec{\nabla} \cdot (-\sigma_{GDL}^e \vec{\nabla} \phi_s) = 0 \quad \text{III.21}$$

III.5.3 Couches catalytiques

Comme la GDL et la membrane, les couches catalytiques sont des milieux poreux. Il ne peut y avoir donc de fortes variations de vitesses, la loi de Darcy peut être alors utilisée pour modéliser l'écoulement dans la couche catalytique avec un gradient de pression comme seule force motrice.

✓ Loi de Darcy

La vitesse est reliée au gradient de pression $\vec{\nabla} p$ par l'équation suivante :

$$\vec{V} = -\frac{k_h}{\mu} \vec{\nabla} p \quad \text{III.22}$$

Où μ la viscosité du fluide et k_h est la perméabilité.

✓ Equations de transfert de masse

La variation des espèces à travers la zone de réaction (couches catalytiques) est imposée par la réaction électrochimique, effectivement elle ne dépend que de la densité de courant donc le terme source S_k de l'espèce k dans l'équation (III.6) est donné par la loi de Faraday :

$$S_k = -\frac{M_i}{nF} i \quad \text{III.23}$$

L'équation de transport de masse utilisée dans les (CLs) devient :

$$\vec{\nabla} \cdot \left[-\rho w_i \sum_{j=1}^n D_{ij}^{eff} \vec{\nabla} x_j + (x_j - w_j) \frac{\vec{\nabla} p}{p} \right] = -\rho \vec{V} \cdot \vec{\nabla} w_i - \frac{M_i}{nF} i \quad \text{III.24}$$

Où : i est la densité de courant en ($A \cdot cm^{-2}$), n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction, F la constante de Faraday, M_i la masse molaire des constituants i en ($kg \cdot mol^{-1}$). Les termes sources des produits et des réactifs à l'anode et à la cathode sont :

-côté anode pour l'hydrogène et l'eau

$$S_{H_2} = -\frac{i_a}{2F} M_{H_2} \quad \text{et} \quad S_{H_2O} = 0 \quad \text{III.25}$$

-côté cathode pour l'oxygène et l'eau

$$S_{O_2} = \frac{i_c}{4F} M_{O_2} \quad \text{et} \quad S_{H_2O} = -\frac{i_c}{2F} M_{H_2O} \quad \text{III.26}$$

✓ Equation de Conservation de l'énergie

$$(\rho C_p)_{eff} \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} T) = \vec{\nabla} \cdot (k_{eff} \vec{\nabla} T) + S_T \quad \text{III.27}$$

Chapitre III: Modélisation des phénomènes de transport dans les piles PEMFC et SOFC.

Le terme source de chaleur S_T est la contribution de deux termes l'un du aux variations d'entropie ΔS et l'autre à la chaleur produite par la surtension d'activation η_{act} dans le catalyseur. S_T est donné par:

$$S_T = \left[\frac{T(-\Delta S)}{nF} + \eta_{act} \right] i \quad \text{III.28}$$

L'équation de l'énergie devient :

$$(\rho C_p)_{eff} \vec{V} \cdot (\vec{\nabla} T) = \vec{V} \cdot (k_{eff} \vec{\nabla} T) + \left[\frac{T(-\Delta S)}{nF} + \eta_{act} \right] i \quad \text{III.29}$$

L'équation d'énergie pour CL anodique est :

$$(\rho C_p)_{eff} \vec{V} \cdot (\vec{\nabla} T) = \vec{V} \cdot (k_{eff} \vec{\nabla} T) + \eta_{act} \cdot i + \frac{i^2}{\sigma_{cat}} \quad \text{III.30}$$

L'équation d'énergie pour CL cathodique est :

$$(\rho C_p)_{eff} \vec{V} \cdot (\vec{\nabla} T) = \vec{V} \cdot (k_{eff} \vec{\nabla} T) + \left[\frac{T(-\Delta S)}{n_e - F} + \eta_{act} \right] i + \frac{i^2}{\sigma_{cat}} \quad \text{III.31}$$

Où : $\frac{i^2}{\sigma_{cat}}$ représente le transport protonique dans le catalyseur et σ_{cat} est la conductivité du catalyseur.

✓ **Equation électrochimique**

Dans les couches catalytiques, les réactions électrochimiques peuvent être modélisées par l'équation de Butler-Volmer [30]:

Pour l'anode :

$$i_a = (a i_0^{ref})_a \left(\frac{c_{H_2}}{c_{H_2,ref}} \right)^{\beta_a} \left[\exp \left(\frac{\alpha_a^- F}{RT} \eta_a \right) - \exp \left(\frac{\alpha_c^- F}{RT} \eta_a \right) \right] \quad \text{III.32}$$

Pour la cathode :

$$i_c = (a i_0^{ref})_c \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2,ref}} \right)^{\beta_c} \left[\exp \left(\frac{\alpha_a^+ F}{RT} \eta_c \right) - \exp \left(\frac{\alpha_c^+ F}{RT} \eta_c \right) \right] \quad \text{III.33}$$

Les expressions cinétiques des équations (III.32) et (III.33) représentent, respectivement, la réaction d'oxydation d'hydrogène dans la couche catalytique (côté anode) et de la réaction de réduction de l'oxygène dans la couche catalytique (côté cathode).

La surtension de surface η d'une réaction électrochimique est définie par :

$$\begin{cases} \eta_a = \phi_s - \phi_p & \text{à l'anode} \\ \eta_c = \phi_s - \phi_p - E_0 & \text{à la cathode} \end{cases} \quad \text{III.34}$$

Où ϕ_s et ϕ_p sont, respectivement, les potentiels de la GDL et de la membrane.

E_0 est le potentiel thermodynamique à circuit ouvert de la réaction globale, qui est fonction de la concentration des réactifs et des produits à l'interface. Il est généralement exprimé à partir de l'équation de Nernst [30]:

$$E_0 = 1.23 - 0.9 \times 10^{-3}(T - 298) + 2.3 \frac{RT}{4F} \log(p_{H_2}^2 p_{O_2}) \quad \text{III.35}$$

Où p_{H_2} et p_{O_2} sont, respectivement, les pressions partielles de l'hydrogène et de l'oxygène.

✓ **Équations du potentiel électrique**

Les électrons passent à travers un circuit externe de l'anode vers la cathode, quand le transport des protons s'effectue à travers la membrane de l'anode vers la cathode. Les chemins de transport pour les protons et les électrons forment un circuit électrique fermé. Dans les deux couches catalytiques coté anode et coté cathode, la densité de courant protonique i_p et la densité de courant électronique i_e sont reliées à i_a et à i_c par les relations :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{i}_p = \begin{cases} i_a & \text{à l'anode} \\ i_c & \text{à la cathode} \end{cases} \quad \text{III.36}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{i}_e = \begin{cases} -i_a & \text{à l'anode} \\ -i_c & \text{à la cathode} \end{cases} \quad \text{III.37}$$

Globalement, la loi de conservation de la densité de courant est donnée par :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{i}_p + \vec{\nabla} \cdot \vec{i}_e = 0 \quad \text{III.38}$$

Ce qui implique :

$$\vec{i}_p + \vec{i}_e = cste \quad \text{III.39}$$

D'autre part, le potentiel de la membrane ϕ_p et la densité de courant des protons i_p sont liés par la relation suivante :

$$\vec{i}_p = -\sigma_{ct}^p \vec{\nabla} \phi_p \quad \text{III.40}$$

Ainsi, le potentiel de la membrane ϕ_p obéit à ;

$$\vec{\nabla} \cdot (-\sigma_{ct}^p \vec{\nabla} \phi_p) = \begin{cases} i_a & \text{à l'anode} \\ i_c & \text{à la cathode} \end{cases} \quad \text{III.41}$$

De même pour le potentiel de phase solide ϕ_s :

$$\vec{\nabla} \cdot (-\sigma_{ct}^e \vec{\nabla} \phi_s) = \begin{cases} -i_a & \text{à l'anode} \\ -i_c & \text{à la cathode} \end{cases} \quad \text{III.42}$$

Où : σ_{ct}^p et σ_{ct}^e sont respectivement, les conductivités protonique et électrique des couches catalytiques.

III.5.4 La membrane

✓ **Equation de Conservation d'énergie**

La source de chaleur associée à l'effet Joule dû à la résistance au transfert protonique dans la membrane est donné par :

$$S_T = \frac{i^2}{\sigma_m} \quad \text{III.43}$$

Où σ_m est la conductivité électrique de la membrane. Elle est reliée à la température et à la teneur en eau λ par la corrélation proposée par Springer [6] :

$$\sigma_m = (5.139\lambda - 2.26) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad \text{III.44}$$

L'équation de l'énergie pour la membrane est:

$$(\rho C_p)_{eff} \vec{V} \cdot (\vec{\nabla} T) = \vec{\nabla} \cdot (k_{eff} \vec{\nabla} T) + \frac{i^2}{\sigma_m} \quad \text{III.45}$$

✓ Equation du Potentiel protonique

La membrane est considérée comme imperméable aux gaz réactifs, Le rôle de la membrane est de transporter des protons de l'anode vers la cathode. Le transport des protons et de l'eau à travers la membrane obéit aux lois de la conservation de la charge et de la masse.

Le bilan de charge dans la membrane obéit à la loi d'Ohm :

$$\vec{\nabla} \cdot (-\sigma_m^p \vec{\nabla} \phi_p) = 0 \quad \text{III.46}$$

Où : σ_m^p est la conductivité protonique de la membrane.

III.6 Domaines d'études et leurs équations pour la pile SOFC

III.6.1 Canaux d'alimentation

Dans les canaux d'alimentation, les équations de conservation s'écrivent sous la même forme que le modèle mentionné de la PEMFC :

✓ Equation de continuité

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V}) = 0 \quad \text{III.47}$$

✓ Equation de Navier-Stokes

$$\rho (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} = -\nabla p + \mu \Delta \vec{V} \quad \text{III.48}$$

✓ Équation de transfert de masse

$$\vec{\nabla} \cdot \left[-\rho w_i \sum_{j=1}^n D_{ij} \vec{\nabla} x_j + (x_j - w_j) \frac{\vec{\nabla} p}{p} \right] = -\rho \vec{\nabla} \cdot \vec{V} w_i \quad \text{III.49}$$

✓ Equation de Conservation d'énergie

$$(\rho C_p)_{eff} \vec{V} \cdot (\vec{\nabla} T) = \vec{\nabla} \cdot (k_{eff} \vec{\nabla} T) \quad \text{III.50}$$

III.6.2 Les électrodes

Les matériaux poreux des deux électrodes, l'anode et la cathode, caractérisés par les paramètres microstructuraux (porosité, facteur de tortuosité) permettent le transport de masse des espèces chimiques et le transfert de chaleur par diffusion et convection.

✓ Equation de continuité

Le transport des différentes espèces chimiques doit vérifier l'équation suivante :

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \varepsilon \vec{V}) = 0 \quad \text{III.51}$$

✓ **Équation de Navier-Stokes**

De même que pour la PEMFC, le terme source des équations de Navier Stokes modélisant le comportement du milieu poreux est donné par la loi de Darcy : $S_V = -\frac{\varepsilon \cdot \mu}{k_p} \vec{V}$.

Les équations de Navier Stokes pour les électrodes s'écrivent :

$$\rho(\vec{V} \cdot \vec{\nabla})\vec{V} = -\vec{\nabla} p + \mu\Delta\vec{V} - \frac{\varepsilon \cdot \mu}{k_p} \vec{V} \quad \text{III.52}$$

✓ **Equation de transfert de masse**

Le bilan de masse pour chaque espèce dans le système ternaire obéit à l'équation suivante :

$$\vec{\nabla} \cdot \left[-\rho w_i \sum_{j=1}^n D_{ij} \vec{\nabla} x_j + (x_j - w_j) \frac{\vec{V} p}{p} \right] = -\rho \vec{\nabla} \cdot \vec{V} w_i + S_k \quad \text{III.53}$$

Dans ce cas, le terme source S_k est égal à zéro car les réactions électrochimiques sont censées avoir lieu aux interfaces électrolyte-électrodes. Donc, elles sont définies comme une condition d'interface et non comme un terme source.

✓ **Equation électrochimique**

La cinétique des réactions électrochimiques est exprimée par l'équation de Butler-Volmer. Cette équation nous permet de définir la densité de courant de la même façon que pour la PEMFC.

A l'anode :

$$i_a = (a i_0^{ref})_a \left(\frac{c_{H_2}}{c_{H_2,ref}} \right)^{\beta_a} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a^- F}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c^- F}{RT} \eta_a\right) \right] \quad \text{III.54}$$

A la cathode :

$$i_c = (a i_0^{ref})_c \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2,ref}} \right)^{\beta_c} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a^+ F}{RT} \eta_c\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c^+ F}{RT} \eta_c\right) \right] \quad \text{III.55}$$

La surtension d'activation η d'une réaction électrochimique est définie par [10]:

A l'anode:

$$\eta_a = \phi_e - \phi_p \quad \text{III.56}$$

A la cathode :

$$\eta_c = \phi_e - \phi_p - E_0 \quad \text{III.57}$$

Où E_0 est le potentiel thermodynamique en circuit ouvert de la réaction donnée par l'équation de Nernst [10] :

$$E_0 = 1.23 - 0.9 \times 10^{-3} (T - 298) + 2.3 \frac{RT}{4F} \log(p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}) \quad \text{III.58}$$

Où p_{H_2} et p_{O_2} sont, respectivement, les pressions partielles de l'hydrogène et de l'oxygène.

✓ **Equation de Conservation d'énergie**

pour la même raison mentionnée dans (III.5.2). L'équation de l'énergie devient

$$(\rho C_p)_{eff} \vec{\nabla} \cdot (\vec{V} T) = \vec{\nabla} \cdot (k_{eff} \vec{\nabla} T) \quad \text{III.59}$$

III.6.3 L'électrolyte

Les SOFC ont un électrolyte solide, conducteur ionique et isolant électronique. La conduction ionique se fait par diffusion qui est un phénomène activé thermiquement.

✓ **L'équation d'énergie**

$$(\rho C_p)_{eff} \vec{V} \cdot (\vec{\nabla} T) = \vec{V} \cdot (k_{eff} \vec{\nabla} T) + \frac{i^2}{\sigma_{ele}} \quad \text{III.60}$$

Où $\frac{i^2}{\sigma_{ele}}$ est la source de chaleur associée à l'effet Joule dû à la résistance au transfert protonique dans l'électrolyte est donné par :

$$S_T = \frac{i^2}{\sigma_{ele}} \quad \text{III.61}$$

Avec σ_{ele} est la conductivité ionique de l'électrolyte.

✓ **Équation de conservation de charge**

Les densités de courant aux deux parois de réaction (interfaces électrode active-électrolyte) satisfont la relation suivante, qui garantit la conservation de la charge et dans l'électrolyte (la loi d'Ohm) :

$$\nabla(\sigma_{ele} \cdot \nabla \phi) + S_\phi = 0 \quad \text{III.62}$$

Où: ϕ est le potentiel électrique de la phase conductrice d'ions de l'électrolyte.

III.7 Conditions aux limites

Les conditions aux limites doivent être définies pour les simulations des piles à combustible PEMC, et SOFC basées sur la spécification du problème.

Afin résoudre le système d'équations régissant les différents phénomènes physico-chimiques dans les cellules PEMFC et SOFC des conditions aux limites à différents endroits des domaines des cellules sont nécessaires. Les conditions aux limites doivent être spécifiées seulement sur les surfaces extérieures du domaine. Les conditions aux limites, pour le domaine de calcul de deux types des piles sont illustrées sur les figures ci-dessous.

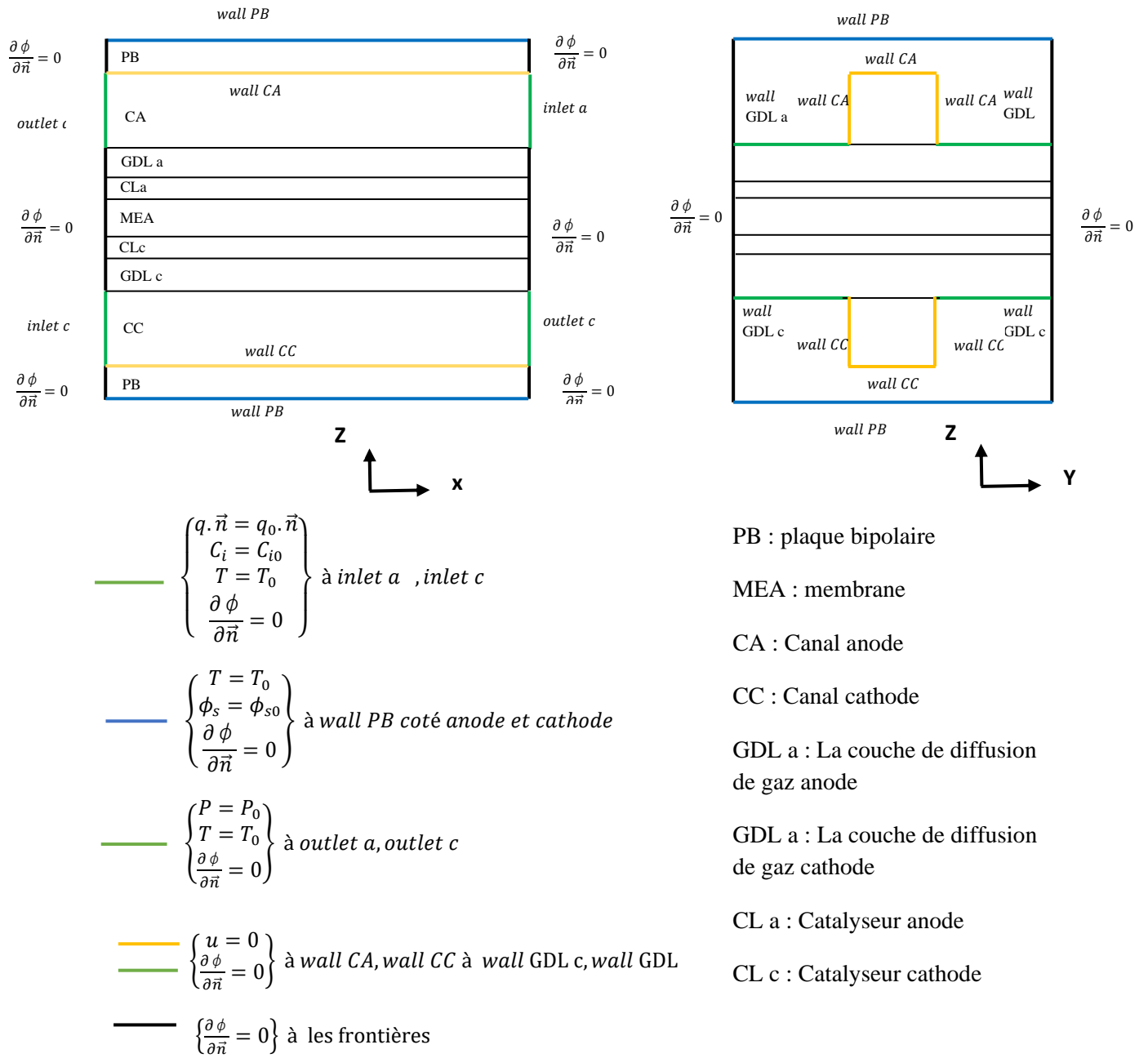


Fig. III.3 : Conditions aux limites spécifiques à un domaine de calcul de la PEMFC.

Les conditions aux limites représentées sur les figures précédentes (Fig. III.3 et Fig. III.4) sont disposées en quatre types :

Entrée (inlet), sortie (outlet), paroi solide (wall), et les surfaces de flux nul $\frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} = 0$. Les conditions aux limites sont exprimées pour toutes les variables par deux types, la condition de Dirichlet sous la forme $\phi = \phi_0$ et la condition de Neumann sous la forme $\frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} = 0$. Où \vec{n} représente la normale aux surfaces et ϕ une variable quelconque. A l'entrée des canaux et à la sortie la condition de Dirichlet est choisie. Aux surfaces externes c.à.d. sur les parois des canaux et les

Chapitre III: Modélisation des phénomènes de transport dans les piles PEMFC et SOFC.

extrémités de la membrane ou l'électrolyte, la condition de Dirichlet est également choisie. Pour tous les paramètres, les valeurs initiales ont été fixées dans les conditions ambiantes de température et de pression. Dans le modèle de la PEMFC, les conditions aux limites sont définies comme suit :

- Dans les zones d'entrée : pour les canaux d'alimentation (inlet a, inlet c) la composition du gaz (C_i), le débit massique (q) et la température du gaz (T) sont imposées, les flux de toutes les autres variables sont considérés nuls $\frac{\partial \varphi}{\partial \vec{n}} = 0$.
- A la sortie des canaux d'alimentation (*outlet a, outlet c*), les flux de toutes les variables restent constants dans une direction normale, la pression du gaz (p) est imposée.
- Sur les parois des canaux d'alimentations, des plaques bipolaires, des GDL, une température de fonctionnement constante est imposée. Le potentiel électrique ϕ_s est défini aux parois des plaques bipolaires avec une condition de flux nul. De même pour les autres variables, sur toutes les frontières restantes dans le domaine de calcul, la condition de flux nul est également imposée.

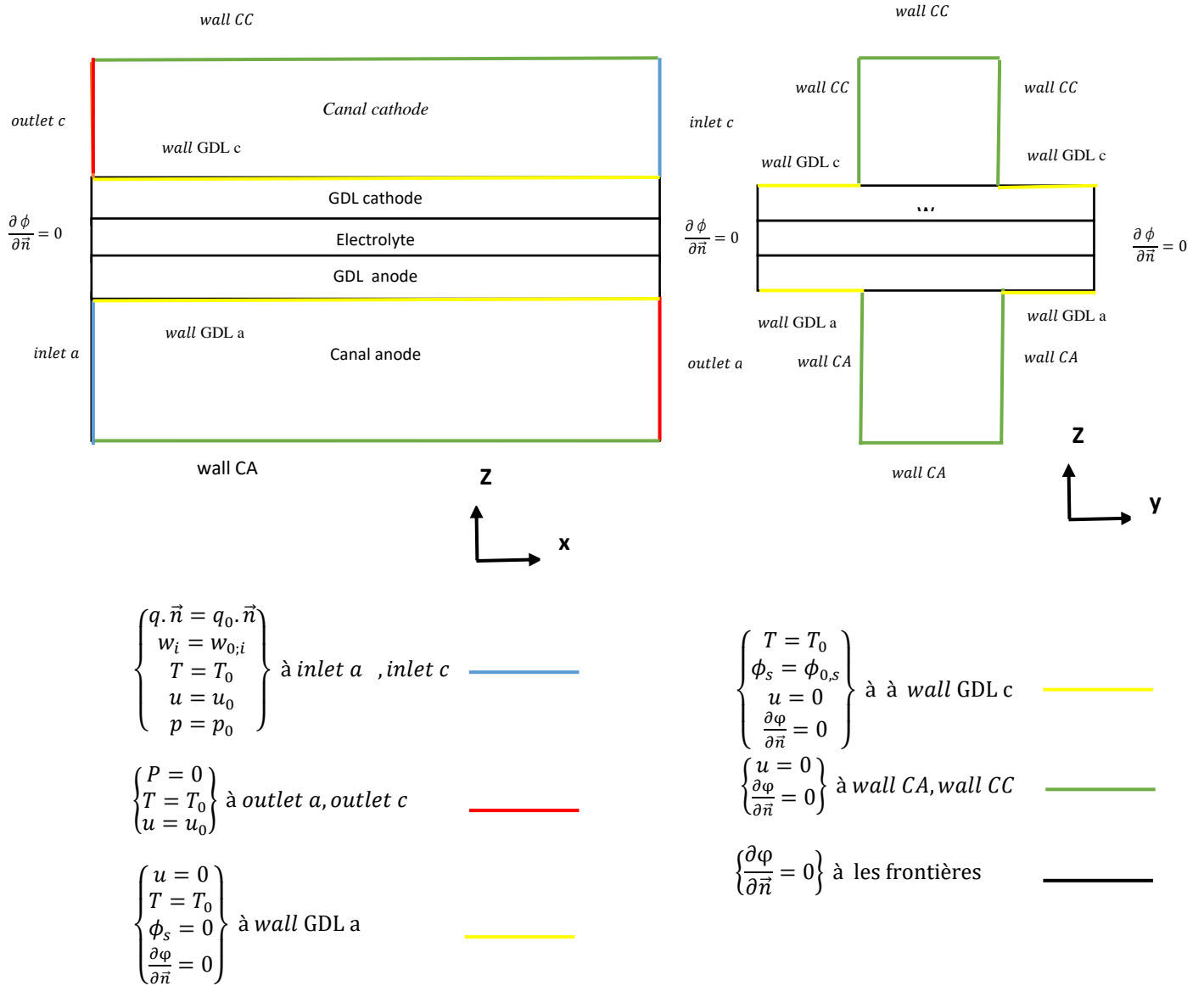


Fig. III.4 : Conditions aux limites spécifiques à un domaine de calcul de la SOFC.

Dans le modèle SOFC, les conditions aux limites sont similaires à ceux de la PEMFC avec quelques différences :

- Dans les zones d'entrée : pour les canaux d'alimentation (inlet a, et inlet c) la fraction massique (w_i), le débit massique (q) et la température du gaz (T), la vitesse (u) sont imposées. Les flux de toutes les autres variables sont considérés nuls ($\frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} = 0$).
- A la sortie des canaux d'alimentation (outlet a, et outlet c), les flux de toutes les variables sont maintenus constants dans une direction normale, la pression du gaz (p) est nul.

- Sur les parois des canaux d'alimentation et des GDL ; une température de fonctionnement constante et une vitesse est nulle sont imposées.
- Le potentiel électrique ϕ_s est définie à la paroi de GDL cathode (wall GDL c) et nul à la paroi de GDL anode (wall GDL a) avec la condition de vitesse nul et de flux nul pour les autres variables de même pour les frontières restantes dans le domaine de calcul la condition de flux nul.

III.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les modèles physiques liés aux deux types de piles PEMFC et SOFC simplifiées sur la base d'hypothèses physiques. Les équations de transport (de continuité, des quantités de mouvement, des espèces chimiques, de l'énergie et le transport de charges électriques) avec les conditions aux limites appropriées ont été établies. La résolution numérique de ces équations nous permet de tirer certains caractères et les propriétés de ces phénomènes physico-chimiques se produisant dans ces piles et enfin comprendre et améliorer leur fonctionnement.

CHAPITRE 4

Simulation Numérique-Résultats et
Discussion cas de la pile PEMFC

IV. Chapitre IV : Simulation Numérique-Résultats et Discussion cas de la pile PEMFC.

IV.1 Introduction

La simulation numérique permet de comprendre et de modéliser le fonctionnement et les propriétés des systèmes réels. Elle permet aussi de prédire leurs évolutions.

Afin de déterminer les propriétés de la pile PEMFC et comprendre les phénomènes de transfert se produisant dans les différentes parties de celle-ci, nous allons utiliser un modèle tridimensionnel (3D), stationnaires, isothermes et à une seule phase. Pour résoudre les équations de conservation régissant ces phénomènes nous allons utiliser le code de calcul Ansys-Fluent. Le modèle prédit les courbes de polarisation et de puissance de la pile pour différentes conditions de fonctionnement et différents paramètres, une étude paramétrique a été réalisée.

IV.2 Paramètres du modèle

IV.2.1 Paramètres géométriques

Sur la figure (Fig. IV.1) nous avons représenté un schéma du modèle 3D de la pile PEMFC. Les paramètres géométriques utilisés pour les simulations sont donnés dans le tableau ci-dessous (Tableau IV.1)

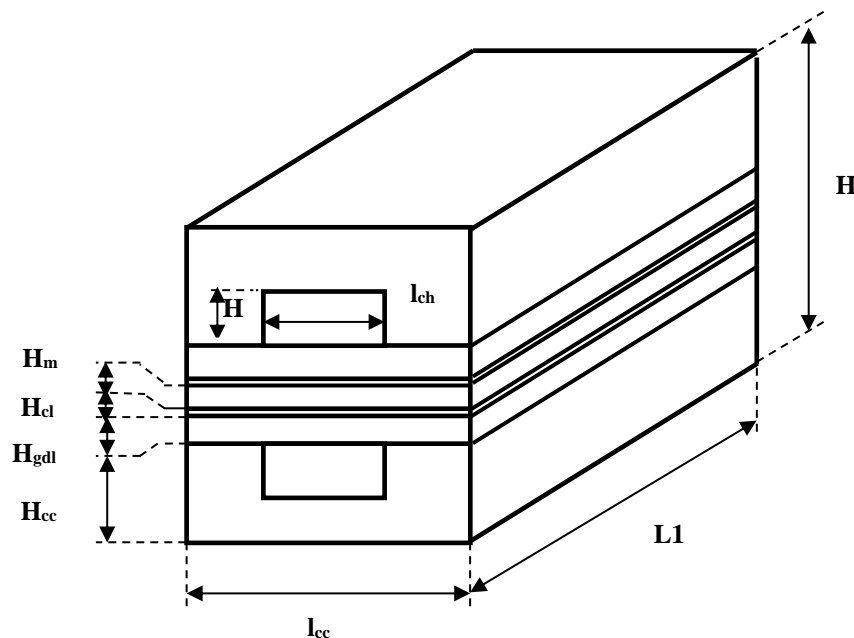


Fig. IV.1 : Dimensions 3D d'une cellule du modèle PEMFC.

Tableau IV.1 : Paramètres géométriques utilisés dans le modèle de la PEMFC

Paramètre	Symbole	Valeur	Unité
Longueur du canal	L	125	Mm
Largeur du canal	l_{ch}	1	Mm
Hauteur du canal	H_{ch}	1	Mm
Hauteur de la couche de diffusion gazeuse (GDL)	H_{GDL}	0.21	Mm
Hauteur de la couche catalytique (CL)	H_{CL}	0.021	Mm
Hauteur de la membrane	H_m	0.036	Mm
Hauteur du collecteur du courant	H_{cc}	1.2	Mm
Largeur du collecteur du courant	l_{cc}	2.4	Mm

IV.2.2 Paramètres physico-chimiques (cas standard)

Les valeurs des paramètres physico-chimiques dans le cas standard utilisés dans le modèle de la PEMFC sont regroupées dans le tableau (Tableau IV.2)

Tableau IV.2 : Paramètres physico-chimiques de la PEMFC-cas standard [Base des données Ansys_Fluent addon PEMFC]

Paramètre	Symbole	Valeur	Unité
Diffusivité de référence de l'hydrogène	$D_{H_2,ref}$	1.1028×10^{-4}	$(m^2 \cdot s^{-1})$
Diffusivité de référence d'oxygène	$D_{O_2,ref}$	3.2348×10^{-5}	$(m^2 \cdot s^{-1})$
Diffusivité de référence de la vapeur d'eau	$D_{H_2O,ref}$	7.35×10^{-5}	$(m^2 \cdot s^{-1})$
Diffusivité de référence de l'azote	$D_{N_2,ref}$	3.2348×10^{-5}	$(m^2 \cdot s^{-1})$
Porosité de la couche de diffusion anodique (GDL)	$\epsilon_{gdl,a}$	0.5	-
Porosité de la couche de diffusion cathodique (GDL)	$\epsilon_{gdl,c}$	0.5	-
Porosité de la couche catalytique anodique (CL)	$\epsilon_{cl,a}$	0.5	-
Perméabilité de la couche catalytique (CL)	$K_{p,cl}$	1×10^{-12}	(m^2)
Perméabilité de la couche de diffusion (GDL)	$K_{p,gdl}$	1×10^{-12}	(m^2)
Poids équivalent de la membrane (CL)	m_m	1100	$(kg \cdot kmol^{-1})$
Coefficient de conduction protonique	σ_{ct}^p	1	
Masse molaire de l'hydrogène	M_{H_2}	0.002	$(kg \cdot mol^{-1})$
Masse molaire de l'oxygène	M_{O_2}	0.032	$(kg \cdot mol^{-1})$
Masse molaire de l'eau	$M_{H_2O}(g)$	0.018	$(kg \cdot mol^{-1})$

Chapitre IV: Simulation Numérique-Résultats et Discussion cas de la pile PEMFC

Masse molaire d'azote	M_{N_2}	0.028	(kg. mol ⁻¹)
Conductivité thermique de l'hydrogène	k_{H_2}	0.1672	w. m ⁻¹ . K ⁻¹
Conductivité thermique de l'oxygène	k_{O_2}	0.0246	w. m ⁻¹ . K ⁻¹
Conductivité thermique de l'eau	$k_{H_2O}(g)$	0.0261	w. m ⁻¹ . K ⁻¹
Conductivité thermique d'azote	k_{N_2}	0.0242	w. m ⁻¹ . K ⁻¹
Capacité calorifique de l'hydrogène	cp_{H_2}	14283	J. kg ⁻¹ . K ⁻¹
Capacité calorifique de l'oxygène	cp_{O_2}	919.31	J. kg ⁻¹ . K ⁻¹
Capacité calorifique de l'eau	$cp_{H_2O}(g)$	2014	J. kg ⁻¹ . K ⁻¹
Capacité calorifique d'azote	cp_{N_2}	1040.67	J. kg ⁻¹ . K ⁻¹
Viscosité dynamique de l'hydrogène	μ_{H_2}	8.411×10 ⁻⁶	J. kg ⁻¹ . K ⁻¹
Viscosité dynamique de l'oxygène	μ_{O_2}	1.1919×10 ⁻⁵	J. kg ⁻¹ . K ⁻¹
Viscosité dynamique de l'eau	$\mu_{H_2O}(g)$	1.34×10 ⁻⁵	J. kg ⁻¹ . K ⁻¹
Viscosité dynamique d'azote	μ_{N_2}	1.663×10 ⁻⁵	J. kg ⁻¹ . K ⁻¹

IV.2.3 Paramètres électrochimiques

Les valeurs des paramètres de transport électrochimiques utilisés dans le modèle PEMFC sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.3 : Paramètres électrochimiques de la PEMFC. [Base des données Ansys_Fluent addon PEMFC]

Paramètre	Symbole	Valeur	Unité
Courant d'échange anodique de référence	$(i_0^{ref})_a$	1.5×10 ⁺⁹	(A. m ⁻³)
Courant d'échange cathodique de référence	$(i_0^{ref})_c$	4.0×10 ⁺⁶	(A. m ⁻³)
Concentration de référence de l'hydrogène	$c_{H_2,ref}$	1000	(mol. m ⁻³)
Concentration de référence de l'oxygène	$c_{O_2,ref}$	1000	(mol. m ⁻³)
Coefficient de transfert anodique,	α_a	0.5	-
Coefficient de transfert cathodique,	α_c	1	-
Coefficient de concentration anodique	β_a	2	-
Coefficient de concentration cathodique	β_c	2	-

IV.3 Paramètres d'entrée

Le Tableau (Tableau IV.4) donne les valeurs des paramètres de fonctionnement et les conditions d'entrée de notre modèle pour la PEMFC.

Tableau IV.4 : Paramètres d'entrée.

Paramètres d'entrée	Symbole	Valeur	Unité
Pression d'entrée	P	2	Atm
Température d'entrée	T	353	K
Fraction massique de l'hydrogène	w_{H_2}	0.8	-
Fraction massique de l'eau à l'anode	$w_{H_2O,a}$	0.2	-
Fraction massique de l'oxygène	w_{O_2}	0.2	-
Fraction massique de l'eau à la cathode	$w_{H_2O,c}$	0.1	-
Fraction massique de l'azote	w_{N_2}	0.7	-
Potentiel de circuit ouvert	E_0	0.95	Volt
Potentiel de l'anode	ϕ_a	0	Volt
Potentiel de la cathode	$\phi_c (V_{cell})$	0.75	Volt
Débit massique de l'hydrogène	q_{H_2}	6×10^{-7}	$kg \cdot s^{-1}$
Débit massique de l'air	q_{air}	5×10^{-6}	$kg \cdot s^{-1}$

Les valeurs des paramètres de fonctionnement sont fixées selon le cas étudié.

IV.4 Maillage du modèle de la PEMFC

Le mailleur GAMBIT a été utilisé pour effectuer la géométrie et le maillage de la pile. Un maillage structuré non uniforme a été choisi pour la discrétisation des différentes zones de la PEMFC.

Le maillage utilisé est représenté sur les Figures (Fig. IV.2 et Fig. IV.3). Chaque zone de la cellule a un maillage spécifique, les paramètres du maillage sont adaptés à l'échelle des gradients des grandeurs physiques. La hauteur du canal est divisée en 10 intervalles réguliers et la longueur du canal est divisée en 60 intervalles avec un rapport égale à 1.1. La largeur de la pile est divisée en 30 intervalles réguliers. La hauteur de la GDL est divisée en 10 intervalles avec un rapport r égale à 1.15. La hauteur de couche catalytique et la hauteur de la membrane sont très minces alors le maillage est construit avec un raffinement élevé ils sont divisés en 04 intervalles réguliers avec un rapport $r = 1$.

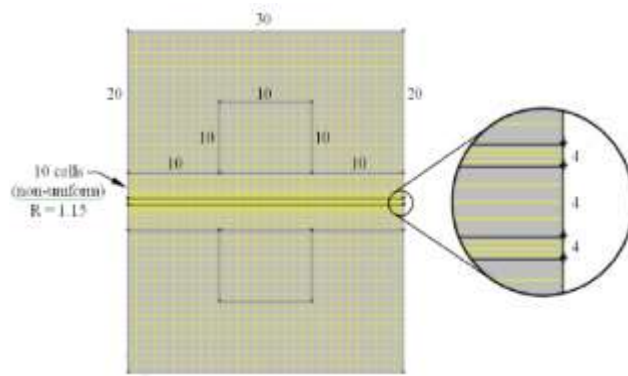


Fig. IV.2 : Un maillage selon le Plan XY de la cellule PEMFC étudié.

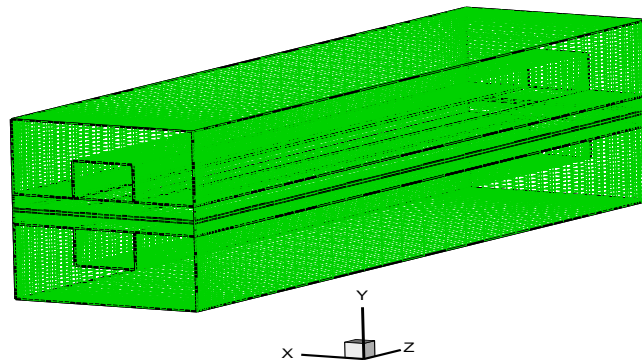


Fig. IV.3 : Un maillage tridimensionnel de la cellule PEMFC étudié.

IV.5 Outils de simulation Ansys-Fluent

Les équations régissant les phénomènes physico-chimiques dans le cœur de la pile sont discrétisées et résolues à l'aide du code de calcul Fluent. Le maillage a été importé dans le solveur. Pour résoudre numériquement les équations de conservations spécifiques aux PEMFC le module PEMFC, sous forme de : UDS (User Defined Scalars) et UDM (User Defined Memory), a été chargé dans le solveur Fluent.

Les équations donnant les variations des vitesses, de la pression, de la concentration des espèces chimiques et des potentiels électriques ($u, v, w, p, C_{H_2}, C_{O_2}, C_{H_2O}, \phi_s, \phi_p$) sont résolues de manière séquentielle. Pour le couplage pression-vitesse l'algorithme SIMPLE est utilisé pour la résolution des équations de transport. Les équations régissant ces phénomènes sont non-linéaires et couplés, la résolution doit être effectuée de façon itérative afin d'obtenir une convergence.

Pour la pression, le schéma de discrétisation utilisé est le schéma standard. Pour la quantité de mouvement, le transport des espèces (H_2, O_2, H_2O) et le transfert de charge (électron et proton) le schéma « *Upwind* » du premier ordre a été utilisé.

Les facteurs de sous relaxations des différentes variables sont donnés dans le tableau Tableau IV.5). La sous relaxation est régulièrement utilisée dans les problèmes non linéaires pour éviter que le processus itératif décrit précédemment ne diverge. Elle consiste à diminuer la rapidité des changements d'une variable, d'une itération à l'autre, par l'introduction d'un coefficient de sous relaxation.

Tableau IV.5 : Facteurs de sous relaxation

Modèle laminaire	Coefficient de sous relaxation
Pression	0.7
Quantité de mouvement	0.3
Transfert de masse pour les 'espèces (H_2, O_2, H_2O)	1
Transfert de charge (électron et proton)	1

IV.6 Simulations

IV.6.1 Cas test standard de la pile PEMFC

Ce cas correspond aux données des tableaux (Tableau IV.1) à (Tableau IV.4) avec une température de fonctionnement T fixée à $353 K$, un débit massique de l'air $q_{air} = 5 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$, une porosité $\varepsilon = 0.5$ et une pression de fonctionnement $p = 2 \text{ atm}$. Pour ce cas test avec nous avons effectué des calculs avec ANSYS FLUENT. Après un post traitement, les résultats numériques obtenus à partir de cette simulation sont représentés ci-dessous.

➤ Distribution de la vitesse d'écoulement

La figure (Fig. IV.4) montre les profils des vitesses dans les canaux d'alimentation. Ces profils montrent des paraboles symétriques par rapport aux axes des canaux. Loin des

ces paraboles sont identiques, l'écoulement est donc partout laminaire.

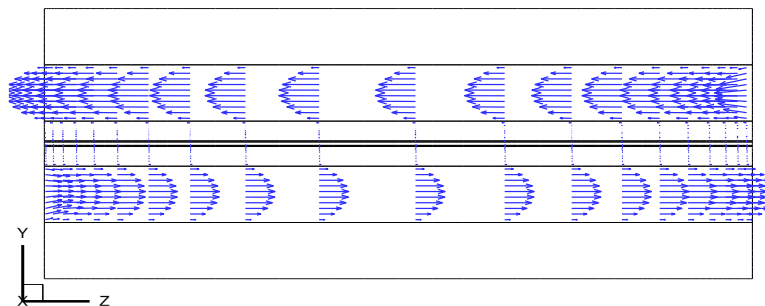


Fig. IV.4 : Profil des vitesses dans les canaux d'alimentation

➤ **Distribution des concentrations molaire des réactifs**

Les figures (Fig. IV.5 et Fig. IV.6) montrent les distributions des concentrations molaires des espèces chimiques H_2 et O_2 dans les canaux et dans les GDL. On constate une diminution de la concentration des espèces dans le sens de l'écoulement c'est à dire une consommation des réactifs en sortie du canal d'alimentation.

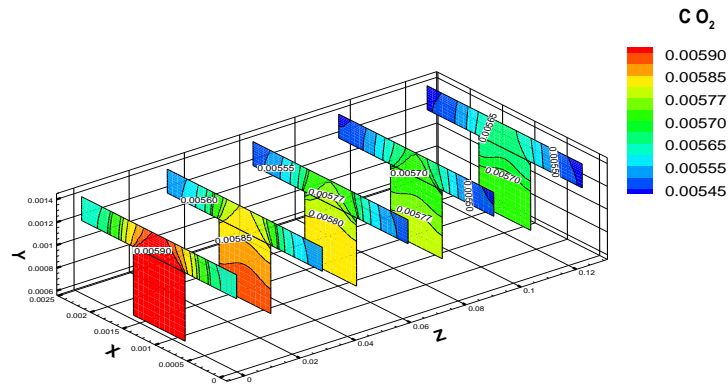


Fig. IV.5 : Concentration molaire de l'oxygène dans le canal et GDL.

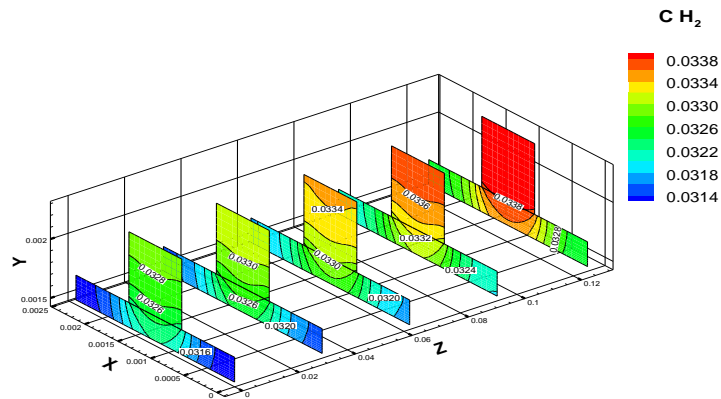


Fig. IV.6 : Concentration molaire de l'hydrogène dans le canal et GDL.

➤ **Distribution de l'eau**

La répartition de la concentration molaire de l'eau dans la pile (canaux et *MEA*) est représentée sur la figure (Fig. IV.7). Cette figure montre que la concentration molaire de l'eau C_{H_2O} augmente dans le sens de l'écoulement de l'hydrogène. Cette augmentation est due à un gradient de concentration de la vapeur d'eau entre l'anode et la cathode (diffusion de Maxwell-Stefan).

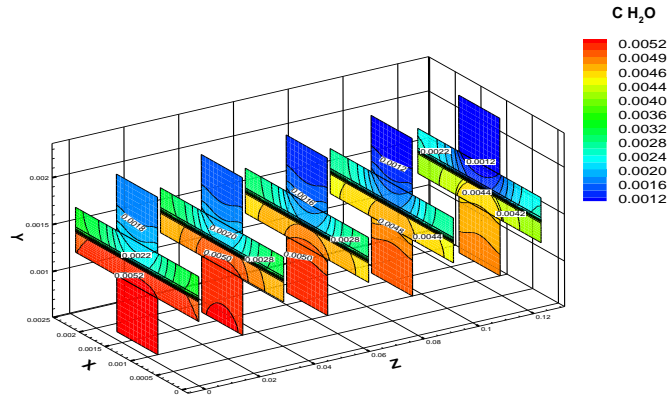


Fig. IV.7 : Concentration molaire de la vapeur d'eau dans le canal et GDL.

➤ **Distribution de la densité de courant**

La distribution de la densité de courant dans la MEA (Fig. IV.8 et Fig. IV.9) augmente de l'entrée vers la sortie du canal d'alimentation de l'hydrogène. Les valeurs de i sont donc élevées dans les régions où la consommation des réactifs est forte.

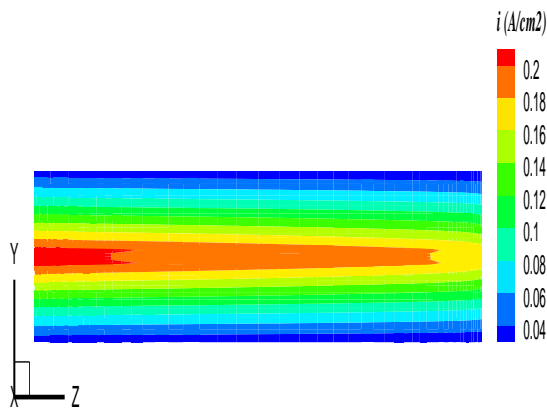


Fig. IV.8 : Répartition de la densité de courant dans l'électrolyte.

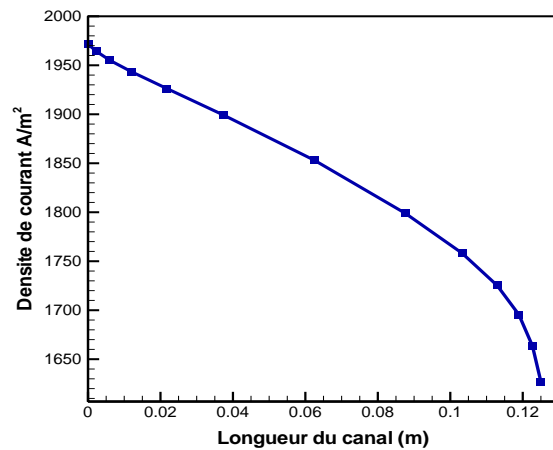


Fig. IV.9 : Densité de courant le long du canal à l'interface électrolyte /GDL.

Pour tracer les courbes de polarisation et de puissance nous avons effectué des simulations avec les mêmes données du cas standard en faisant varier le potentiel électrique de la pile de 0.90 à 0.1 V avec un pas de 0.1 V. La valeur moyenne de la densité de courant pour chaque valeur du potentiel est générée par le solveur fluent à la fin de chaque « run ». Ainsi, nous avons pu tracer les courbes de polarisation et de puissance (Fig. IV.10 et Fig. IV.11). Ces résultats montrent que les performances optimales de la pile sont obtenues pour une valeur de la densité de courant $i = 2.5 \text{ A. cm}^{-2}$ correspondant à un potentiel de 0.5 V.

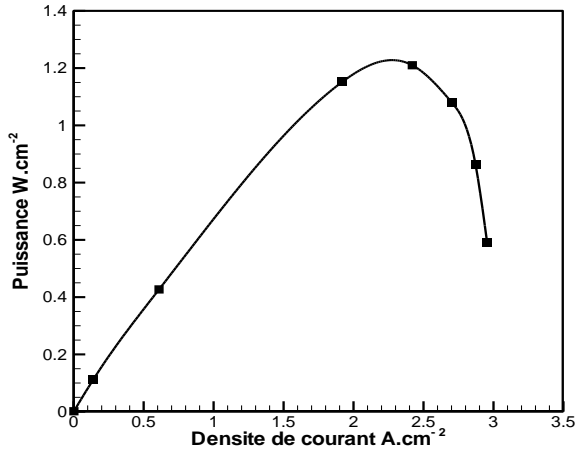


Fig. IV.10 : Courbe de puissance pour le cas standard

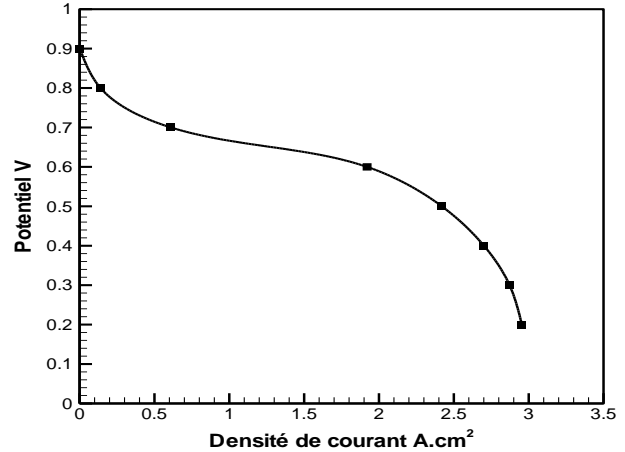


Fig. IV.11 : Courbe de polarisation pour le cas standard.

IV.6.2 Validation des résultats

Afin de valider le modèle utilisé pour la pile PEMFC nous avons effectué des simulations dans le cas standard pour différentes valeurs du potentiel électrique de la pile (0.90 à 0.2 V).Après un post traitement des résultats numériques obtenus à partir de ces simulations, nous avons représenté sur la même figure (Fig. IV .12) les courbes de polarisation obtenues à partir nos résultats numériques et expérimentaux publiées de Wang et al. ([52], [53]). Ces auteurs ont effectué une étude expérimentale en utilisant un système constitué d'une seule cellule du type PEMC ayant une surface active de 7.2×7.2 cm. L'ensemble membrane-électrode (MEA) est constitué d'une membrane avec le matériau Nafion et couverte de part et d'autre d'une couche de platine à raison de 0.4 mg/cm^2 .

On constate que pour les faibles densités de courant, un bon accord entre les résultats numériques et expérimentaux. Alors que pour les grandes valeurs de la densité de courant, il existe un écart inférieur à 10 %.

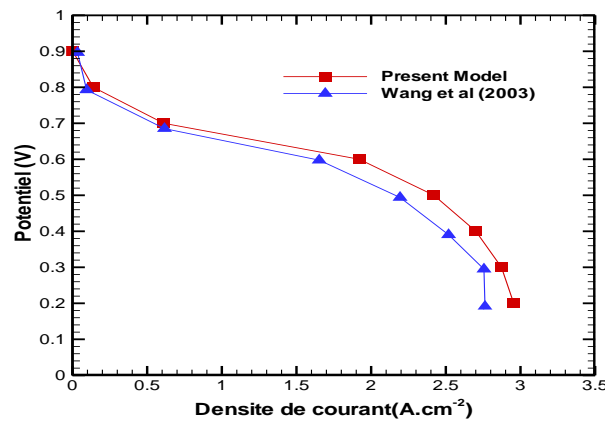


Fig. IV.12 : Comparaison entre les courbes de polarisation numérique et expérimentale pour la pile PEMFC.

IV.6.3 Etude paramétrique de la pile PEMFC

IV.6.3.1 Effet de la porosité des électrodes sur la concentration molaire des espèces

Pour étudier l'effet de la porosité de la couche de diffusion gazeuse sur les concentrations molaires des espèces (hydrogène et oxygène et vapeur d'eau), nous avons effectué des simulations pour différentes valeurs de la porosité de la couche de diffusion ($\varepsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$) à une température et une pression de fonctionnement respectivement égales à $80\text{ }^\circ\text{C}$ et à 2 atm .

Les figures (Fig. IV.13) et (Fig. IV.14) montrent les variations de la concentration molaire de l'hydrogène et de l'oxygène le long du canal d'alimentation pour différentes valeurs de la porosité. On observe que la consommation des réactifs augmente avec la porosité de la couche de diffusion.

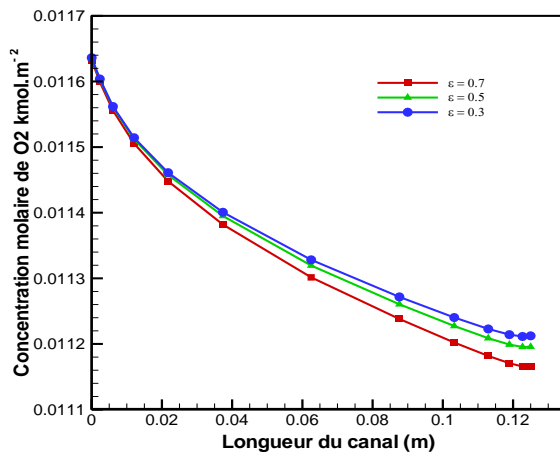


Fig. IV.13 : Concentration molaire (kmol.m^{-3}) de l'oxygène pour différentes valeurs de la porosité ($\varepsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$)

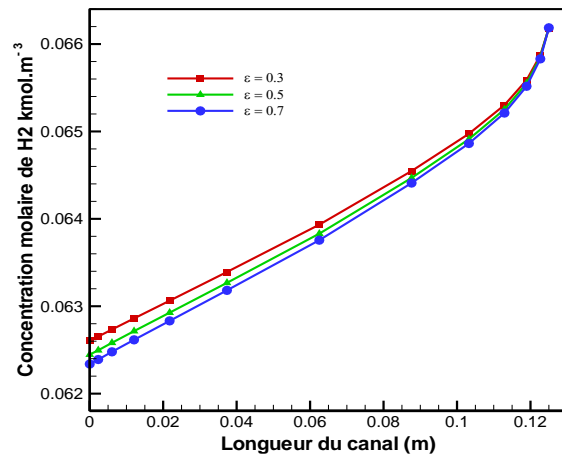


Fig. IV.14 : Concentration molaire (kmol.m^{-3}) de l'hydrogène pour différentes valeurs de la porosité ($\varepsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$)

En effet, une grande porosité de la GDL offre moins de résistance des réactifs pour atteindre la couche catalytique. L'augmentation de la porosité favorise donc la diffusion des espèces vers la couche catalytique selon la correction de Brinkman ($D_{ij}^{eff} = D_{ij}\varepsilon^{1.5}$) sur le coefficient de diffusion des espèces. L'écart entre les profils de concentrations molaires des réactifs correspondants aux porosités de 0.3 et de 0.7 est de 0.5% en sortie du canal d'alimentation.

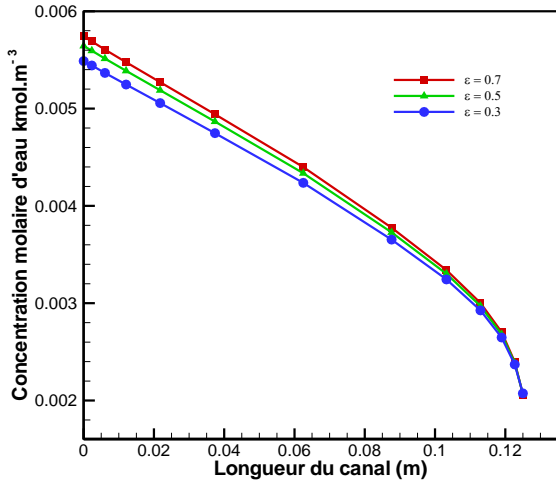


Fig. IV.15 : Concentration molaire ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) de la vapeur d'eau à l'anode pour différentes valeurs de la porosité ($\epsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$).

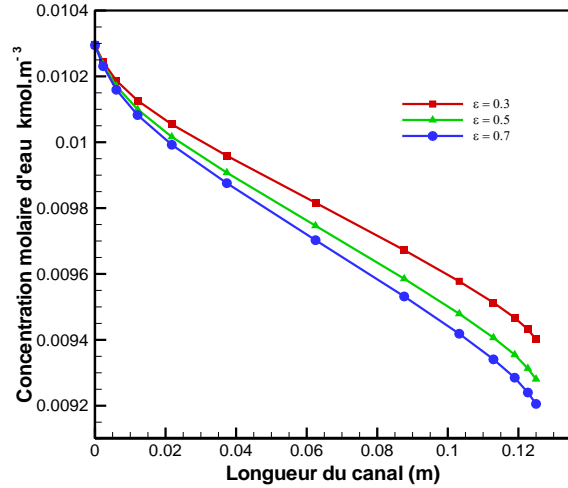


Fig. IV.16 : Concentration molaire ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) de la vapeur d'eau à la cathode pour différentes valeurs de la porosité ($\epsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$).

Les figures (Fig. IV.15 et Fig. IV.16) montrent la variation de la concentration molaire de la vapeur d'eau, à l'anode et à la cathode, le long du canal d'alimentation pour différentes valeurs de la porosité de la GDL. On constate qu'une augmentation de la porosité provoque une élévation de la production de l'eau à la cathode et une augmentation du transfert de l'eau par diffusion de Maxwell-Stefan de la cathode vers l'anode. Les écarts relatifs entre les profils des concentrations molaires de la vapeur d'eau correspondants aux porosités de la couche de diffusion de 0.3 et de 0.7 sont, respectivement, de 4.4% à l'anode et de 2.1% à la cathode.

IV.6.3.2 Effet de la porosité des électrodes sur la densité du courant

La porosité de la couche de diffusion gazeuse a un effet sur la conduction des électrons, puisque la structure de la GDL fournit le support pour le transport des électrons et l'augmentation de la porosité engendre une diminution de la résistance du transport des électrons dans la couche de diffusion gazeuse. Une grande valeur de la porosité entraîne donc une densité de courant élevée.

La figure (Fig. IV.17) représente la variation de la densité de courant à l'interface GDL/catalyseur le long du canal pour différents valeurs de la porosité ($\epsilon_e = 0.3, 0.5$ et 0.7).

L'écart relatif entre les courbes correspondants aux porosités de 0.3 et de 0.7 est de 2.6 % en sortie du canal.

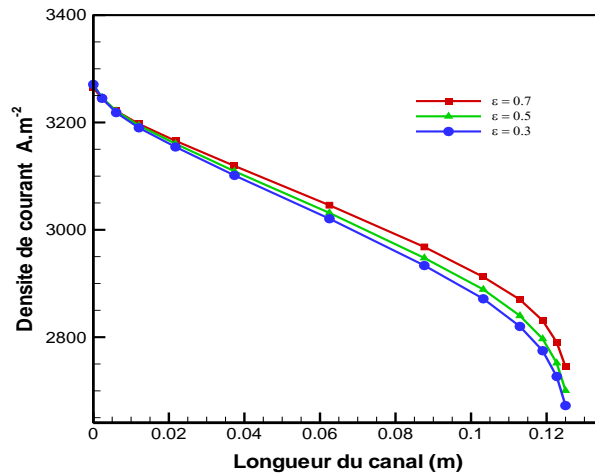


Fig. IV.17 : Effet de la porosité sur la densité de courant à l'interface GDL/ catalyseur pour différentes valeurs de la porosité.

IV.6.3.3 Effet de la porosité des électrodes sur la performance de la pile (courbes de polarisation et de puissance)

La porosité des électrodes est un autre paramètre qui influe peu sur le rendement des piles à combustible. Une plus grande porosité donne une diffusion plus grande des espèces dans la couche de diffusion gazeuse mais ne donne pas nécessairement de meilleures performances. Ainsi, pour une meilleure performance de la pile à combustible correspond à une porosité optimale des électrodes.

Les figures (Fig. IV.18) et (Fig. IV.19) montrent l'évolution de la performance de pile à combustible pour différentes valeurs de la porosité de la couche de diffusion. L'écart entre les courbes de la polarisation correspondants aux porosités de 0.3 et de 0.7 est très pour les petites valeurs de la densité. Il est de 6.3 % pour les grandes valeurs de la densité de courant. De même pour les courbes de puissance l'influence de la porosité est très pour les petites de la densité de courant.

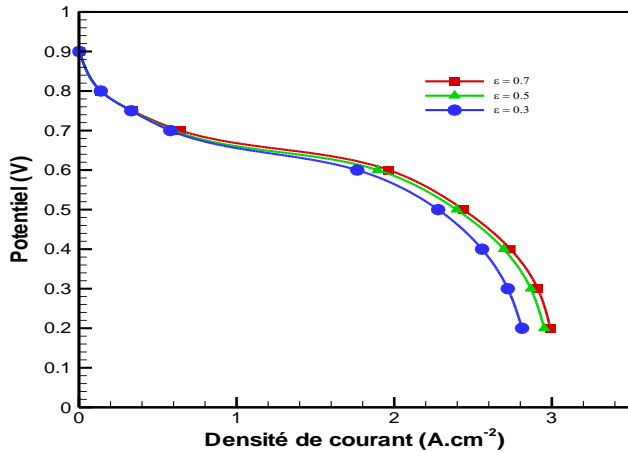


Fig. IV.18 : Courbe de polarisation pour différentes valeurs de porosité des électrodes.

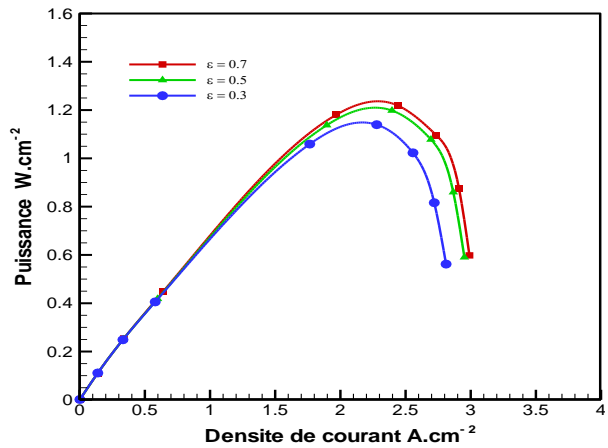


Fig. IV.19 : Courbe de puissance pour différentes valeurs de porosité des électrodes.

IV.6.3.4 Effet du débit massique d'air sur la fraction massique des réactifs à l'interface canal-GDL

Pour étudier l'effet du débit massique de l'air à la cathode sur les fractions massiques des espèces (hydrogène et oxygène et vapeur d'eau), nous avons effectué des simulations pour différentes valeurs du débit massique de l'air ($q_{air} = 5 \times 10^{-6}, 1 \times 10^{-5}, 3 \times 10^{-5} \text{ kg.s}^{-1}$) et avec, à l'anode, un débit massique de l'hydrogène fixe égal à $5 \times 10^{-7} \text{ kg.s}^{-1}$.

Les figures (Fig. IV.20 et Fig. IV.21) montrent les variations de la fraction massique de l'hydrogène et de l'oxygène le long du canal d'alimentation pour différentes valeurs du débit d'air. On observe que la consommation de l'hydrogène augmente avec le débit d'air. L'écart relatif entre les profils des fractions massiques des réactifs correspondants aux débits de l'air de $5 \times 10^{-6} \text{ kg.s}^{-1}$ et de $3 \times 10^{-5} \text{ kg.s}^{-1}$ pour l'hydrogène et l'oxygène respectivement sont de 2.7% et de 4.6% en sortie du canal d'alimentation.

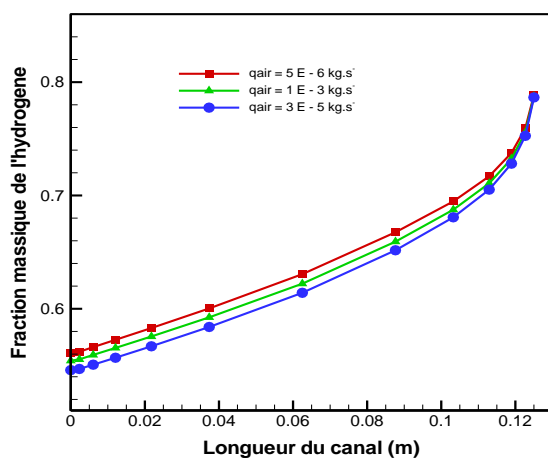


Fig. IV.20 : Fraction massique de l'hydrogène pour différentes valeurs du débit d'air.

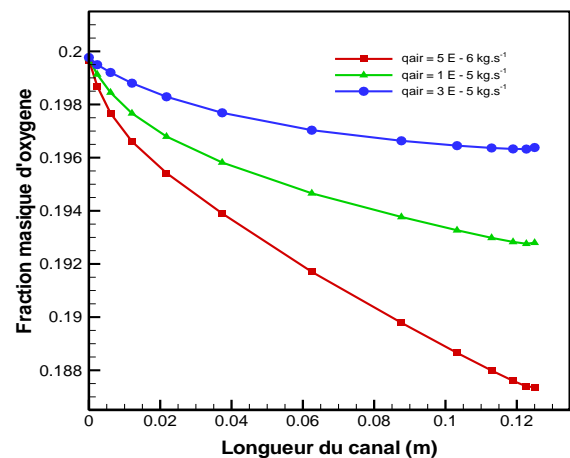


Fig. IV.21 : Fraction massique de l'oxygène pour différentes valeurs du débit d'air.

Les figures (Fig. IV.22 et Fig. IV.23) montrent la variation de la fraction massique de la vapeur d'eau, à l'anode et à la cathode, le long du canal d'alimentation pour différentes valeurs du débit d'air. On constate qu'une augmentation du débit d'air engendre une augmentation de la production de l'eau à la cathode et une augmentation du transfert de l'eau par diffusion de Maxwell-Stefan de la cathode vers l'anode. Les écarts relatifs entre les profils des fractions massiques de la vapeur d'eau correspondants aux débits de l'air de $5 \times 10^{-6} \text{ kg. s}^{-1}$ et de $3 \times 10^{-5} \text{ kg. s}^{-1}$ sont respectivement de 3.3% à l'anode et de 8.8% à la cathode.

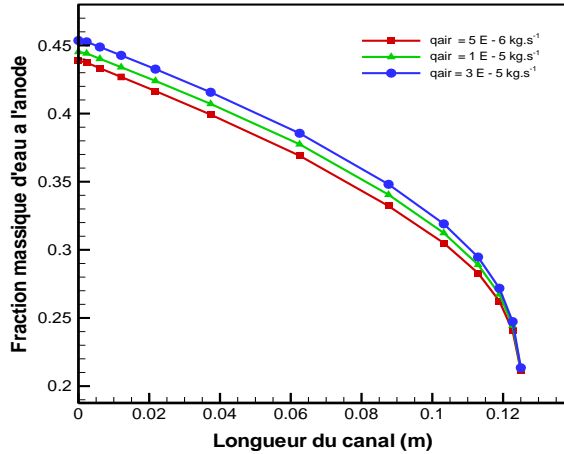


Fig. IV.22 : Fraction massique de la vapeur d'eau à l'anode pour différentes valeurs du débit d'air.

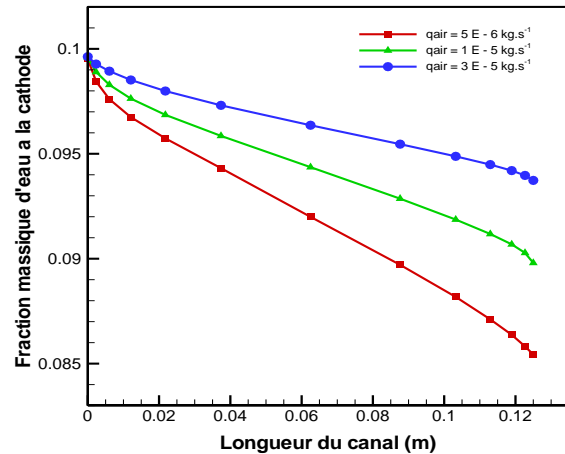


Fig. IV.23 : Fraction massique de la vapeur d'eau à la cathode pour différentes valeurs du débit d'air.

IV.6.3.5 Effet du débit massique sur la distribution de la concentration molaire des réactifs dans le canal et dans la GDL

La distribution de la concentration molaire des réactifs (hydrogène et oxygène) dans le canal d'alimentation et la couche de diffusion gazeuse est représentée sur les figures (Fig.V.24 à Fig. IV.29) pour différentes valeurs du débit massique de l'air ($q_{air} = 5 \times 10^{-6}$, 1×10^{-5} , $3 \times 10^{-5} \text{ kg. s}^{-1}$). On constate qu'une augmentation du débit massique de l'air influe peu sur la distribution de l'hydrogène à l'anode par contre l'influence sur la distribution de l'oxygène au niveau de la cathode est significative.

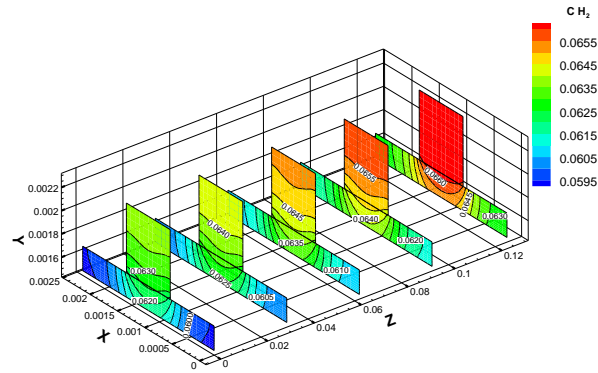


Fig. IV.24 : Concentration molaire de l'hydrogène (kmol.m^{-3}) pour un débit d'air de $5 \times 10^{-6} \text{ kg.s}^{-1}$.

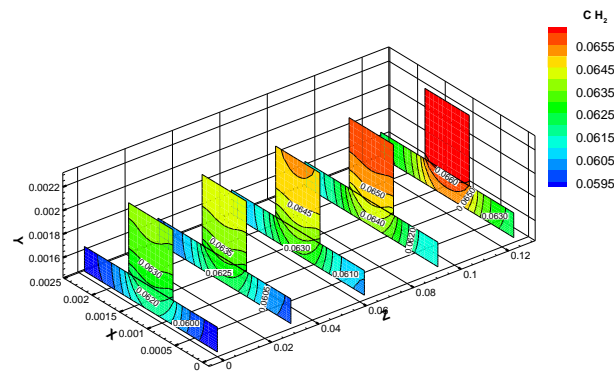


Fig. IV.25 : Concentration molaire de l'hydrogène (kmol.m^{-3}) pour un débit d'air de $1 \times 10^{-5} \text{ kg.s}^{-1}$.

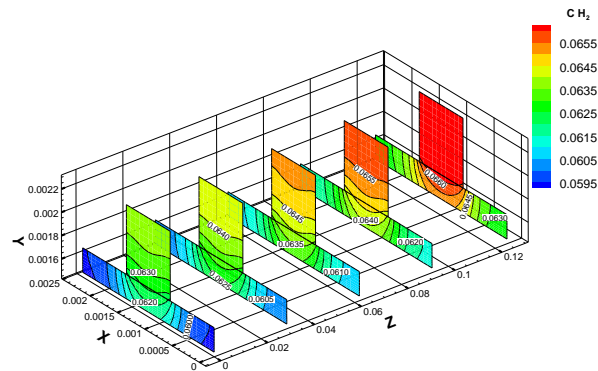


Fig. IV.26 : Concentration molaire de l'hydrogène (kmol.m^{-3}) pour un débit d'air de $(3 \times 10^{-5} \text{ kg.s}^{-1})$.

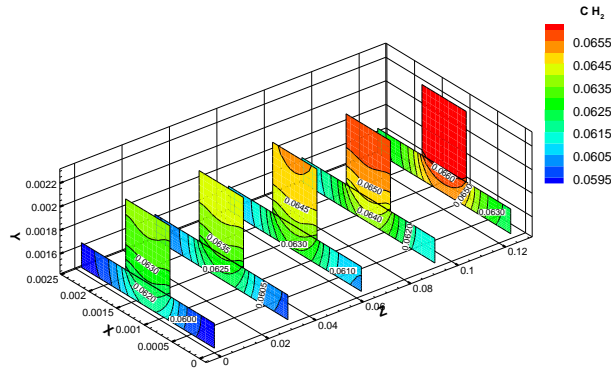


Fig. IV.27 : Concentration molaire de l'oxygène (kmol.m^{-3}) pour un débit d'air de ($5 \times 10^{-6} \text{ kg.s}^{-1}$).

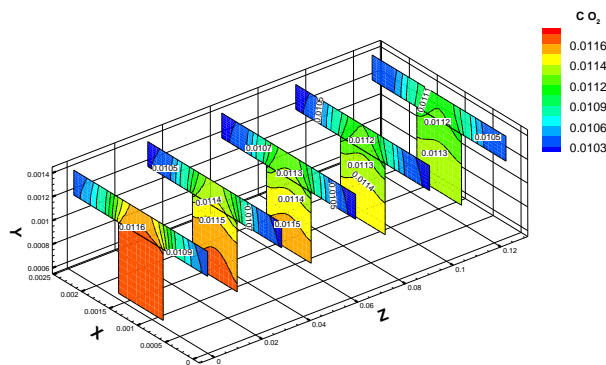


Fig. IV.28 : Concentration molaire de l'oxygène (kmol.m^{-3}) pour un débit d'air de ($1 \times 10^{-5} \text{ kg.s}^{-1}$).

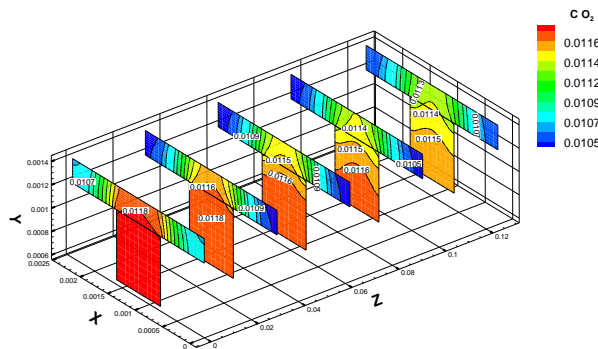


Fig. IV.29 : Concentration molaire de l'oxygène (kmol.m^{-3}) pour un débit d'air de ($3 \times 10^{-5} \text{ kg.s}^{-1}$).

La distribution de la concentration molaire de la vapeur d'eau au niveau des électrodes est représentée sur les figures (Fig. IV.30 à Fig. IV.32). On constate qu'une augmentation du débit d'air entraîne une augmentation de la vapeur d'eau à la cathode. Cette augmentation de la concentration de la vapeur d'eau est due à une consommation élevée des réactifs.

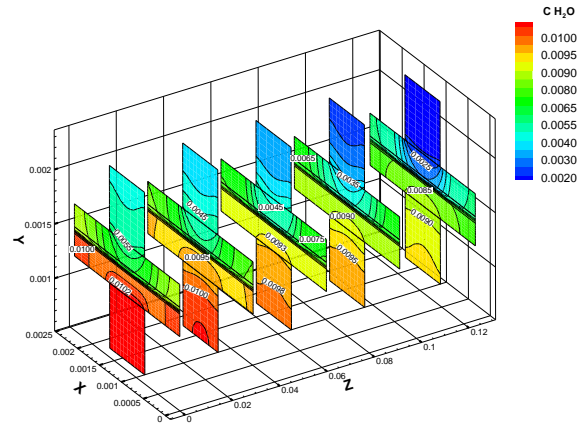


Fig. IV 30 : Concentration molaire de la vapeur d'eau (kmol.m^{-3}) pour un débit d'air de ($5 \times 10^{-6} \text{kg.s}^{-1}$).

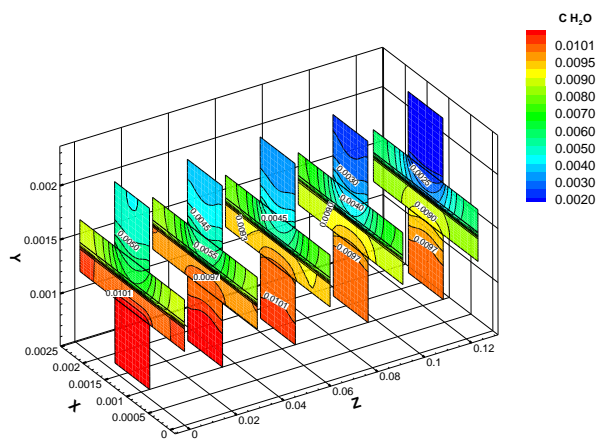


Fig. IV 31 : Concentration molaire de la vapeur d'eau (kmol.m^{-3}) pour un débit d'air de ($1 \times 10^{-5} \text{kg.s}^{-1}$).

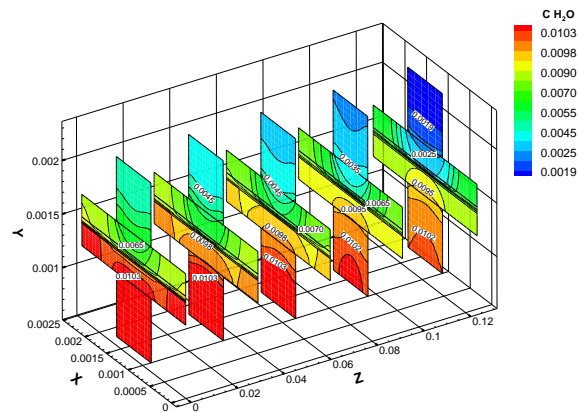


Fig. IV 32 : Concentration molaire de la vapeur d'eau (kmol.m^{-3}) pour un débit d'air de ($3 \times 10^{-5} \text{kg.s}^{-1}$).

IV.6.3.6 Effet du débit massique sur la densité de courant

La figure (Fig. IV.33) représente la variation de la densité de courant à l'interface GDL/catalyseur pour différentes valeurs du débit massique de l'air ($q_{air} = 5 \times 10^{-6}$, 1×10^{-5} et $3 \times 10^{-5} \text{ kg.s}^{-1}$). Cette figure montre que la densité de courant au niveau des électrodes augmente avec le débit d'air. Cette augmentation de la densité de courant est due à une forte réduction de l'oxygène au niveau de la cathode. L'écart relatif entre les densités de courant correspondants aux débits de l'air de $5 \times 10^{-6} \text{ kg.s}^{-1}$ et de $3 \times 10^{-5} \text{ kg.s}^{-1}$ atteint 5.2 % en sortie du canal.

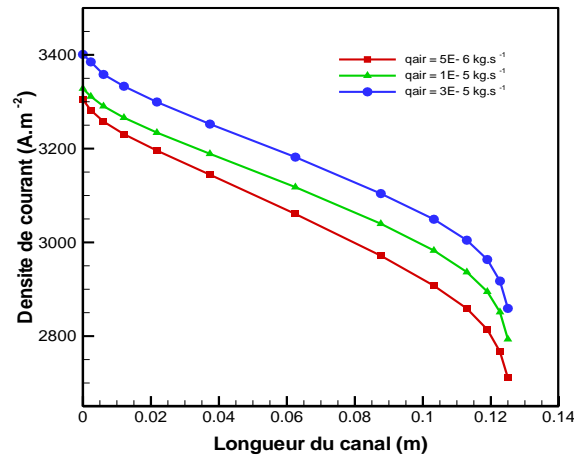


Fig. IV.33 : Densité de courant à l'interface GDL/ catalyseur pour différentes valeurs du débit d'air

IV.6.3.7 Effet du débit massique sur les performances de la pile (courbe de polarisation et de puissance)

Les figures (Fig. IV.34) et (Fig. IV.35) représentent, respectivement, les variations de tension et de la puissance de la pile en fonction de la densité de courant. Ces figures montrent que l'effet du débit d'air sur le fonctionnement de la pile est important pour les valeurs élevées de la densité de courant. La figure (Fig. IV.35) montre que la puissance fournie de la pile augmente avec le débit, cette puissance atteint un maximum pour une tension de 0.5 Volt.

La figure (Fig. IV.34) montre que l'écart maximale entre les courbes de la polarisation correspondants aux débits de $5 \times 10^{-6} \text{ kg.s}^{-1}$ et de $3 \times 10^{-5} \text{ kg.s}^{-1}$ est de 24.8 %. Cet écart correspond à un potentiel de fonctionnement de la pile de 0.2 Volt.

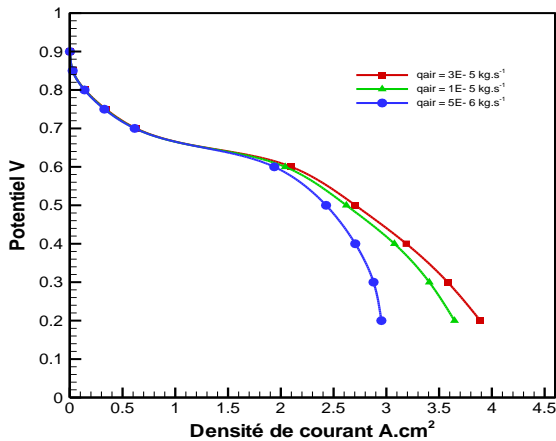


Fig. IV.34 : Courbe de polarisation pour différentes valeurs du débit d'air.

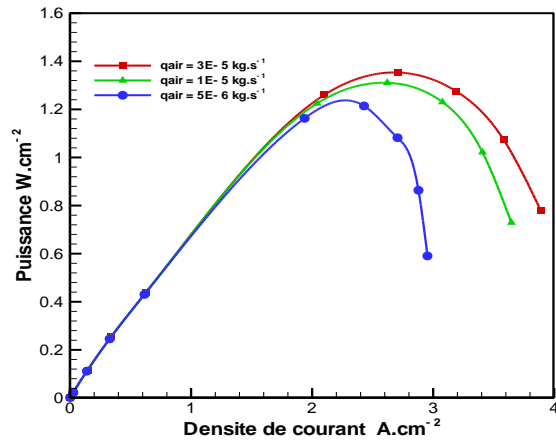


Fig. IV.35 : Courbe de puissance pour différentes valeurs du débit d'air.

IV.6.3.8 Effet de la pression sur le profil de la fraction massique des réactifs

Pour voir l'effet de la pression sur les fractions massiques des réactifs, nous avons effectué des simulations pour différents valeurs de la pression ($p = 1, 1.5$ et 2 atm).

Les figures (Fig. IV.36) et (Fig. IV.37) représentent les variations des fractions massiques de l'hydrogène et de l'oxygène le long du canal d'alimentation pour différentes valeurs de la pression. On observe alors que la consommation des réactifs augmente avec la pression de fonctionnement. En effet, les écarts, en sortie du canal, entre les courbes correspondants aux pressions de 1 atm et de 2 atm sont respectivement de 10% pour l'hydrogène et de 2.8% pour l'oxygène.

L'augmentation de la pression de fonctionnement influe donc directement sur la consommation des réactifs par conséquent sur la densité de courant d'échange et sur les performances de la pile.

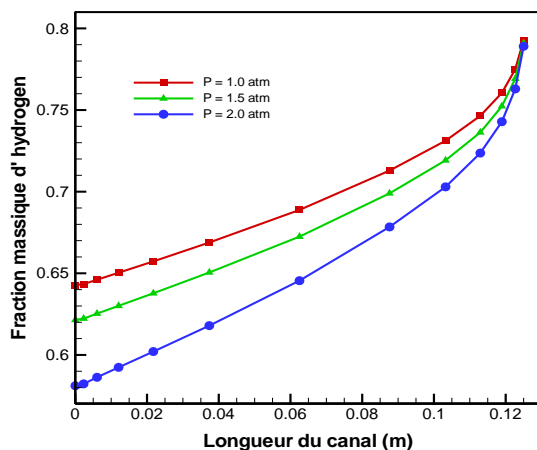


Fig. IV.36 : Effet de la pression sur la fraction massique de l'hydrogène pour différentes valeurs de la pression ($p = 1, 1.5$ et 2 atm).

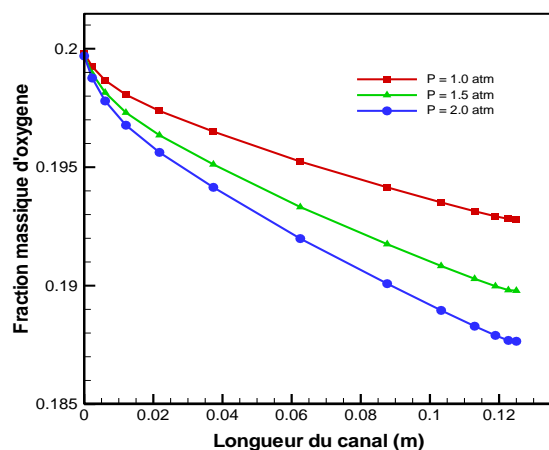


Fig. IV.37 : Effet de la pression sur la fraction massique de l'oxygène pour différentes valeurs de la pression ($p = 1, 1.5, 2 \text{ atm}$).

Les figures (Fig. IV.38 et Fig. IV.39) montrent l'évolution de la fraction massique de la vapeur d'eau, à l'anode et à la cathode, le long du canal d'alimentation pour différentes valeurs de la pression. L'écart relatif, en sortie du canal, entre les courbes correspondants aux pressions de fonctionnement de 1 atm et de 2 atm est de 15.2% côté anode et il est de 9% côté cathode. On constate qu'une augmentation de la pression de fonctionnement engendre une augmentation de la production de l'eau à la cathode et par conséquent un transfert de l'eau par diffusion de Maxwell-Stefan de la cathode vers l'anode.

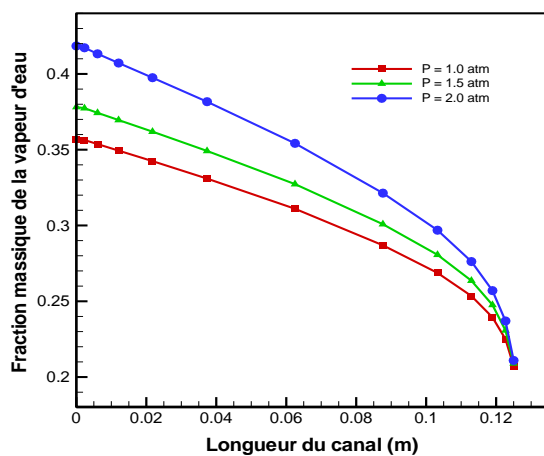


Fig. IV.38 : Effet de la pression sur la fraction massique de la vapeur d'eau à l'anode pour différentes valeurs de la pression ($p = 1, 1.5, 2 \text{ atm}$).

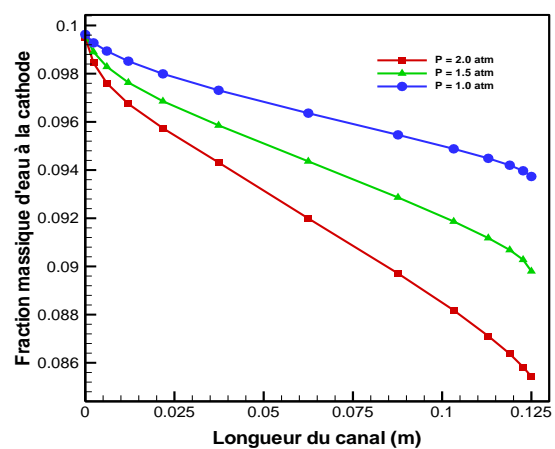


Fig. IV.39 : Effet de la pression sur la fraction massique de l'eau à la cathode pour différentes valeurs de la pression ($p = 1, 1.5, 2 \text{ atm}$).

IV.6.3.9 Effet de la pression sur la densité de courant

La figure (Fig. IV.40) représente la variation de la densité de courant à l'interface GDL/catalyseur pour différentes valeurs de la pression. Cette figure montre que la densité de courant est sensiblement constante le long de l'électrode. Elle montre aussi que la densité de courant augmente avec la pression de fonctionnement. Cette augmentation de la densité de courant est due à une forte consommation des réactifs à la surface active (lieu des réactions électrochimique) pour les grandes valeurs de la pression de fonctionnement. On constate que l'écart entre les courbes correspondants aux pressions de 1 atm et de 2 atm est de 40 % en sortie du canal.

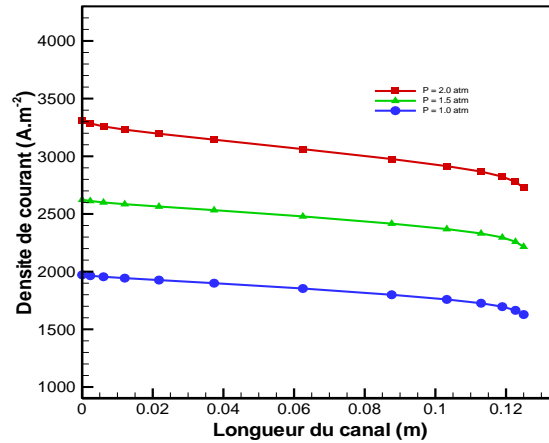


Fig. IV.40 : Effet de la pression sur la densité de courant à l'interface GDL-catalyseur.

IV.6.3.10 Effet de la pression sur la performance de la pile (courbes de polarisation et de puissance)

Le rendement des piles à combustible est largement influencé par la pression du fonctionnement. Les figures (Fig. IV.41) et (Fig. IV.42) représentent les courbes de la polarisation et de la puissance pour différentes valeurs de la pression de fonctionnement ($p = 1, 1.5$ et 2 atm). L'écart entre les courbes de la polarisation correspondants aux pressions de 1 atm et de 2 atm est de 30 % pour les grandes densités de courant. De même, l'écart entre les courbes de puissance correspondants aux pressions de 1 atm et de 2 atm est de 28%.

On constate alors que l'augmentation de la pression du fonctionnement améliore nettement les performances des piles à combustible pour les grandes valeurs de la densité de courant.

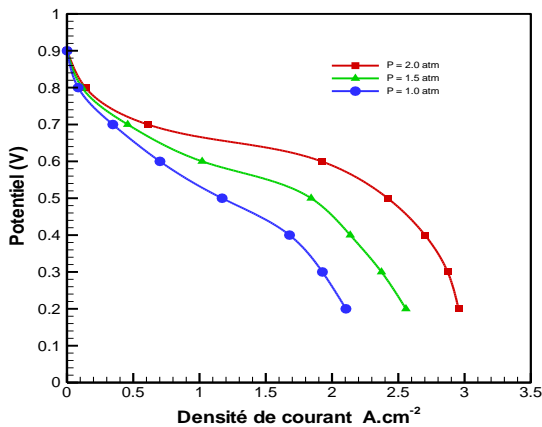


Fig. IV.41 : Courbe de polarisation pour différentes valeurs de pression.

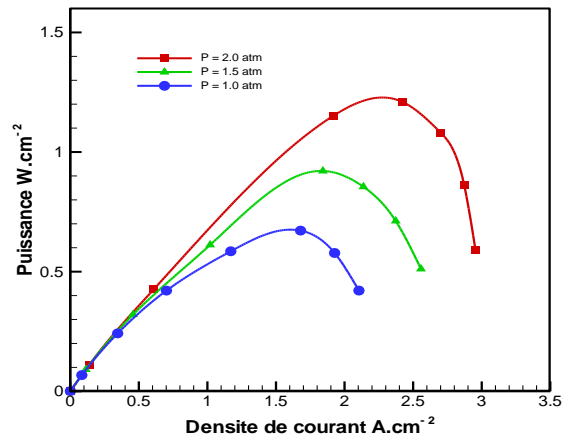


Fig. IV.42 : Courbe de puissance pour différentes valeurs de pression.

IV.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié numériquement un modèle tridimensionnel isotherme à une seule phase d'une cellule PEMFC. Nous avons effectué des simulations pour

Chapitre IV: Simulation Numérique-Résultats et Discussion cas de la pile PEMFC

différentes conditions de fonctionnement de la pile PEMFC à l'aide du code de calcul Ansys-Fluent. Nous avons pu ainsi représenter la distribution des vitesses, de la concentration des espèces chimique et de la densité de courant dans les différents sous domaines (canaux d'alimentation, plaques bipolaires, GDL, membrane, couches catalytiques) et ce pour diverses conditions de fonctionnement. Une étude paramétrique a été alors effectuée. Les résultats de ces simulations nous ont permis d'estimer et d'interpréter les performances de la pile (courbes de polarisation et de puissance) pour différents paramètres de fonctionnement (la porosité, le débit des réactifs et la pression de fonctionnement) Ces résultats montrent un bon accord entre les résultats numériques du présent modèle et les valeurs expérimentales tirées de la littérature.

CHAPITRE 5

Simulation Numérique-Résultats et
Discussion cas de la pile SOFC

Chapitre V : Simulation Numérique-Résultats et Discussion cas de la pile SOFC.

V.1 Introduction

Pour déterminer les propriétés de la pile SOFC et comprendre les phénomènes de transfert se produisant dans les différentes parties de celles-ci, nous allons utiliser, un modèle tridimensionnel (3D), stationnaires, isothermes et à une seule phase.

Afin d'analyser l'influence de certains paramètres physico-chimiques et géométriques sur le fonctionnement de la pile SOFC, nous allons effectuer des simulations à l'aide du code de calcul COMSOL Multiphysics basé sur la méthode des éléments finis.

V.2 Les Paramètres du modèle SOFC

V.2.1 Paramètres géométriques

La figure (Fig.V.1) présente un schéma du modèle tridimensionnel de la pile SOFC étudiée. Les paramètres géométriques utilisés pour les simulations sont présentés dans le Tableau (Tableau V.1).

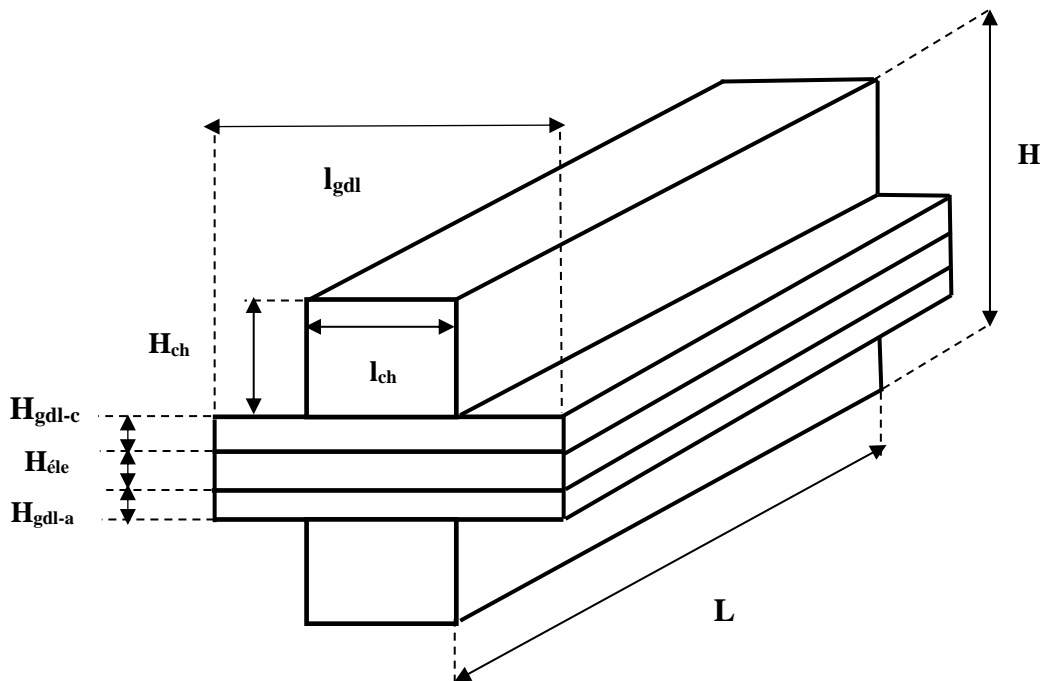


Fig.V.1 : Dimensions 3D d'une cellule du modèle SOFC.

Tableau V.1 : Paramètres géométriques utilisés dans le modèle SOFC.

Paramètre	Symbole	Valeur	Unité
Longueur du canal	L	5	mm
Largeur du canal	l_{ch}	0.5	mm
Hauteur du canal	H_{ch}	0.5	mm
Hauteur de la couche de diffusion gazeuse (GDL)	H_{gdl-c}, H_{gdl-a}	0.2	mm
Largeur de la cellule (ou de la GDL)	l_{gdl}	1	mm
Hauteur de l'électrolyte	$H_{éle}$	0.15	mm

V.2.2 Paramètres physico-chimiques (cas standard)

Les valeurs des paramètres physico-chimiques du cas standard utilisés dans ce modèle de la SOFC sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau V.2 : Paramètres physico-chimiques de la SOFC-cas standard.[Base des données Comsol Multiphysics]

Paramètre	Symbole	Valeur	Unité
Diffusivité de référence	$D_{réf}$	3.16×10^{-8}	$(m^2 \cdot s^{-1})$
Diffusivité H ₂ -H ₂ O	$D_{H_2-H_2O}$	8.5871×10^{-4}	$(m^2 \cdot s^{-1})$
Diffusivité O ₂ -H ₂ O	$D_{O_2-H_2O}$	2.451×10^{-4}	$(m^2 \cdot s^{-1})$
Diffusivité O ₂ -N ₂	$D_{O_2-N_2}$	1.9235×10^{-4}	$(m^2 \cdot s^{-1})$
Diffusivité N ₂ -H ₂ O	$D_{N_2-H_2O}$	2.4477×10^{-5}	$(m^2 \cdot s^{-1})$
Porosité anodique	ϵ_a	0.3	-
Porosité cathodique	ϵ_c	0.3	-
Perméabilité de la cathode	$k_{p,a}$	1×10^{-10}	(m^2)
Perméabilité de l'anode	$k_{p,c}$	1×10^{-10}	(m^2)
Surface spécifique de la cathode	Sa_c	1×10^9	(m^{-1})
Surface spécifique de l'anode	Sa_a	1×10^9	(m^{-1})
Viscosité dynamique de l'air	μ_{O_2}	3×10^{-5}	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
Masse molaire de l'hydrogène	M_{H_2}	0.002	$(kg \cdot mol^{-1})$
Masse molaire de l'oxygène	M_{O_2}	0.032	$(kg \cdot mol^{-1})$
Masse molaire de l'eau	$M_{H_2O}(g)$	0.018	$(kg \cdot mol^{-1})$
Masse molaire d'azote	M_{N_2}	0.028	$(kg \cdot mol^{-1})$

Conductivité effective solide de la cathode	$\sigma_{ct\,eff,c}^s$	1000	(S.m ⁻¹)
Conductivité effective solide de l'anode	$\sigma_{ct\,eff,c}^s$	1000	(S.m ⁻¹)
Conductivité du collecteur de courant	σ_{ct}^c	5000	(S.m ⁻¹)
Conductivité effective d'électrolyte de la cathode	$\sigma_{ct\,eff,c}^{ele}$	1	(S.m ⁻¹)
Conductivité électrolytique effective de l'anode	$\sigma_{ct\,eff,a}^{ele}$	1	(S.m ⁻¹)
Conductivité de l'électrolyte	σ_{ele}	5	(S.m ⁻¹)

V.2.3 Paramètres électrochimiques

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs des paramètres de transport électrochimiques utilisés dans ce modèle de la SOFC.

Tableau V.3 : Paramètres électrochimiques de la SOFC. [Base des données Comsol Multyphysics]

Paramètre	Symbole	Valeur	Unit
Densité de courant d'échange à la cathode	$i_{0,c}$	0,03	(A. m ⁻²)
Densité de courant d'échange à l'anode	$i_{0,a}$	0,3	(A. m ⁻²)
Concentration molaire totale	c_{tot}	11.356	(mol. m ⁻³)
Concentration de référence de l'oxygène	$c_{O_2,réf}$	1.2559	(mol. m ⁻³)
Concentration de référence de l'hydrogène	$c_{H_2,réf}$	9.7336	(mol. m ⁻³)
Concentration de référence de l'eau	$c_{H_2O,réf}$	1.6223	(mol. m ⁻³)
Volume cinétique l'hydrogène	V_{H_2}	6e×10 ⁻⁶	-
Volume cinétique de l'oxygène	V_{O_2}	16.6×10 ⁻⁶	-
Volume cinétique de l'azote	V_{N_2}	17.9×10 ⁻⁶	-
Volume cinétique de l'eau	V_{H_2O}	12.7×10 ⁻⁶	-

V.3 Paramètres d'entrée

Le Tableau (Tableau V.4) donne les valeurs des paramètres de fonctionnement et les conditions d'entrée de notre modèle pour la SOFC.

Tableau V.4 : Paramètres d'entrée de la SOFC.

Paramètre d'entrée	Symbole	Valeur	Unité
Pression à l'entrée	P	1	atm
Chute de pression à la cathode	dp_c	$5,921 \times 10^{-5}$	atm
Chute de pression à l'anode	dp_a	$1,973 \times 10^{-5}$	atm
Température à l'entrée	T	1073,15	K
Fraction massique de l'hydrogène à l'anode	w_{H_2}	0.4	-
Fraction massique de l'oxygène à la cathode	w_{O_2}	0.15	-
Fraction massique de l'eau à la cathode	w_{H_2O}	0.37	-
Polarisation initiale des cellules	V_{pol}	0,05	Volt
Potentiel de circuit ouvert (Tension de la cellule)	$E_0 (V_{cell})$	0.95	Volt
Tension d'équilibre, cathode	$E_{eq,c}$	1	Volt
Tension d'équilibre, anode	$E_{eq,a}$	0	Volt

Les valeurs des paramètres de fonctionnement sont fixées selon le cas étudié.

V.4 Maillage de modèle SOFC

Le maillage du modèle SOFC est effectué à l'aide du logiciel Comsol. Le maillage utilisé est représenté sur les figures (Fig.V.2 et Fig.V.3).

Les hauteurs des canaux d'écoulements sont divisées en 10 éléments avec une distribution symétrique avec un rapport égal à 3. La largeur des canaux est divisée en 8 éléments égaux. La largeur des électrodes (anode et cathode) est divisée en 16 éléments régulièrement espacés. La hauteur des électrodes est divisée en 8 éléments avec rapport égale à 3. La hauteur de l'électrolyte est divisée 3 éléments aussi avec un rapport égal à 1. La longueur de la pile ou des canaux est divisé 11 éléments quadrilatère régulièrement espacés générant ainsi des hexaèdres.

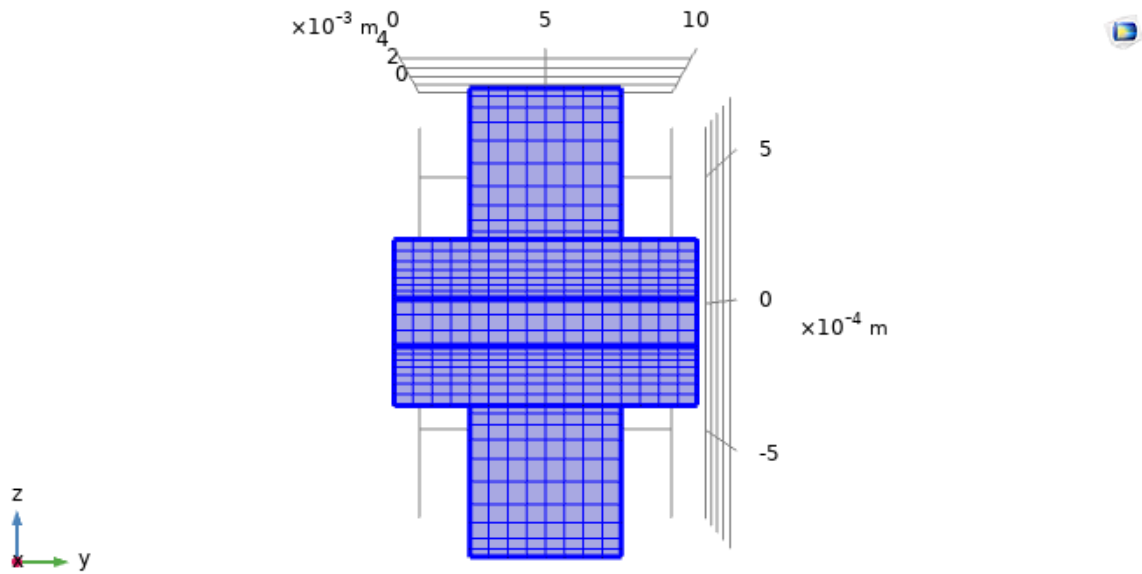


Fig.V.2 : Un maillage selon le Plan XY de la cellule SOFC étudié.

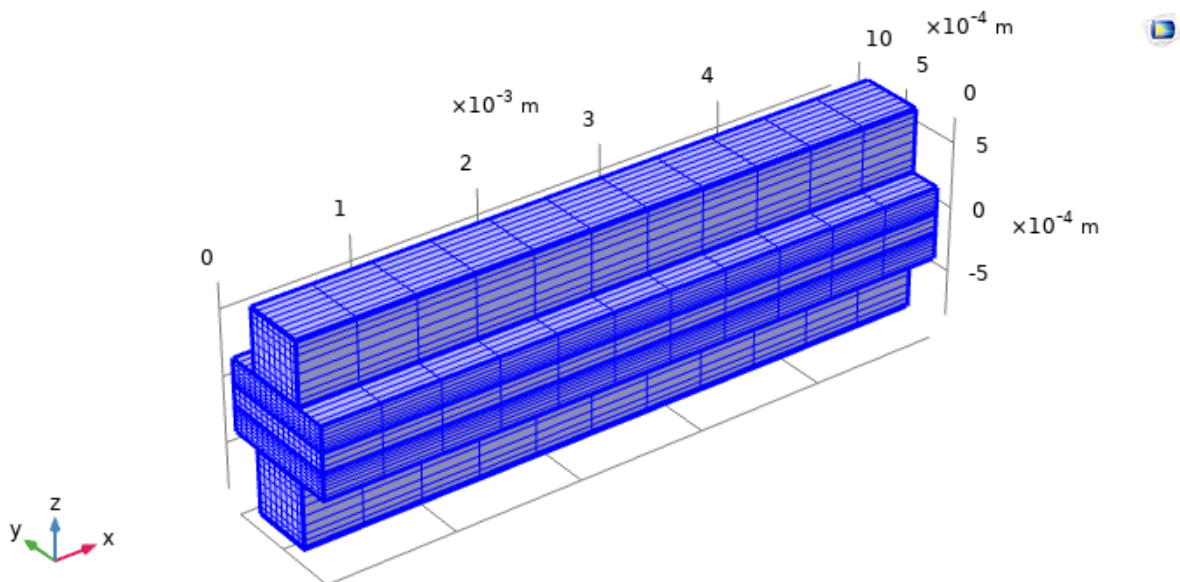


Fig.V.3 : Un maillage tridimensionnel de la cellule SOFC étudié.

V.5 Outils de simulation Comsol- Multiphysics-avec Matlab

Le code de calcul CFD Comsol Multiphysics basé sur la méthode des éléments finis permet de modéliser une grande variété de phénomènes physico-chimique caractérisant un problème réel. Il permet de combiner plusieurs phénomènes lors d'une même simulation numérique.

Le modèle étudié, ici, présente un couplage complet entre les bilans de masse à l'anode et à la cathode, les bilans de quantité de mouvement dans les canaux de gaz, le flux de gaz dans les

électrodes poreuses, le bilan du courant ionique transporté par les ions oxydés et le bilan de courant électronique.

Le processus de modélisation et de simulation numérique est effectué à l'aide de Comsol-Multiphysics connecté à Matlab via le module **liveLink** pour **Matlab**. Ce processus nous permet de générer le code source sous Matlab d'une simulation construite avec Comsol-Multiphysics et de l'exécuter à partir de Matlab.

V.6 Simulation

V.6.1 Cas test standard de la pile SOFC

Ce cas correspond au jeu de données du tableaux (Tableau V.1 à Tableau V.4) avec une température de fonctionnement T fixée à $1073,15 K$, une porosité $\varepsilon = 0.3$ et une pression de fonctionnement $p = 1 atm$ aux frontières décrites précédemment.

Nous avons lancé des calculs pour ce cas test. Les résultats numériques de cette première simulation sont représentés et commentés ci-dessous.

➤ Distribution des concentrations molaire des réactifs

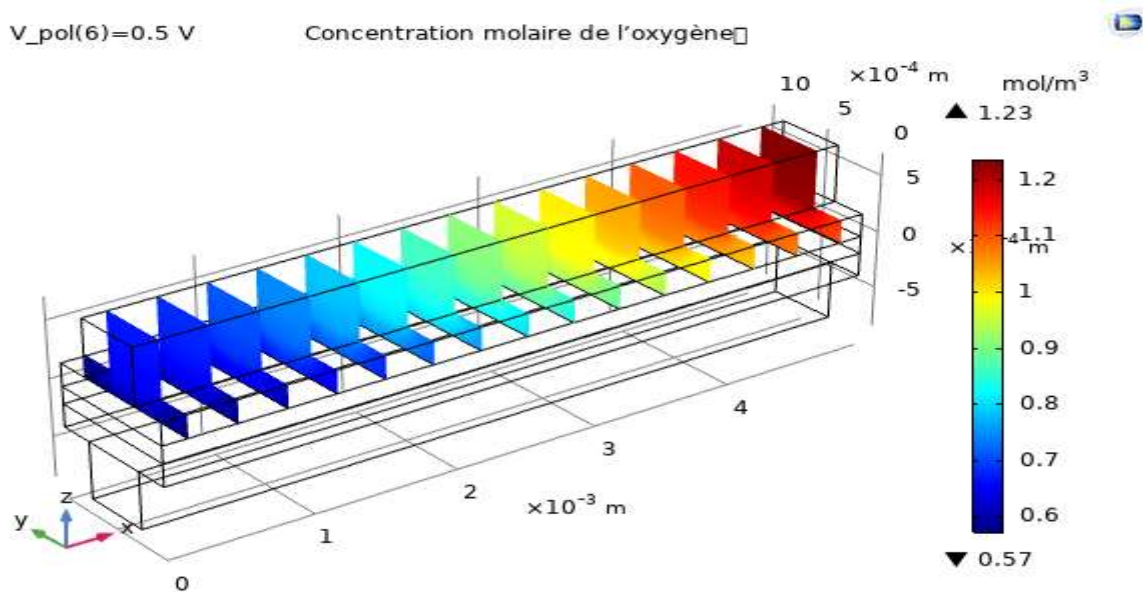


Fig.V.4 : Concentration molaire de l'oxygène dans le canal et GDL

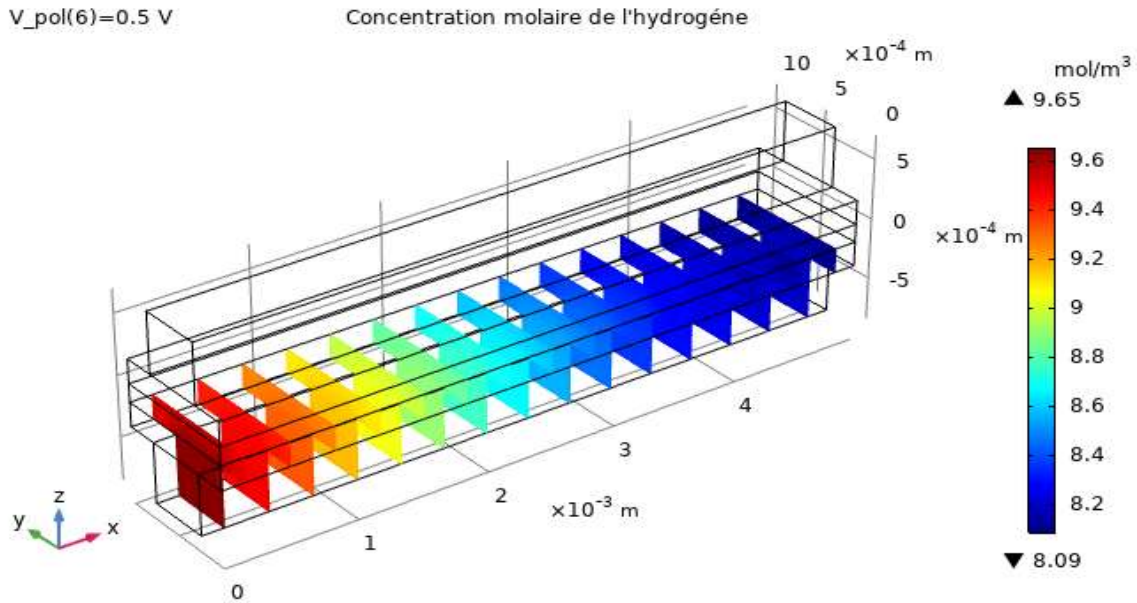


Fig.V.5 : Concentration molaire de l'hydrogène dans le canal et GDL

Les concentrations molaires des espèces chimiques H_2 et O_2 dans les canaux et les GDL sont représentées sur les Figures (Fig. V.4 et Fig. V.5) ces figures montrent une diminution progressive de la concentration des espèces dans le sens de l'écoulement cette diminution se traduit par une consommation des réactifs en sortie des canaux et des GDLs. On constate ainsi une faible concentration molaire de O_2 dans la cathode due à la présence de l'azote dans l'air.

➤ **Distribution de la concentration molaire de l'eau dans les canaux d'alimentation et des GDLs**

La figure (Fig. V.6) montre que la concentration molaire de l'eau C_{H_2O} augmente dans le sens de l'écoulement des réactifs. Elle est prépondérante dans les régions de sorties des canaux d'alimentation et électrodes (GDL). C'est à dire que la production de l'eau augmente dans le sens de l'écoulement de l'hydrogène et de l'oxygène. On constate que la concentration molaire de l'eau coté cathode est supérieure à celle de l'anode. Ceci est dû à un gradient de concentration de la vapeur d'eau entre l'anode et la cathode (diffusion de Maxwell-Stefan) provoquant ainsi l'humidification des réactifs. L'eau est produite coté anode et se diffuse vers la cathode par le phénomène électroosmotique puis évacuée vers l'extérieur.

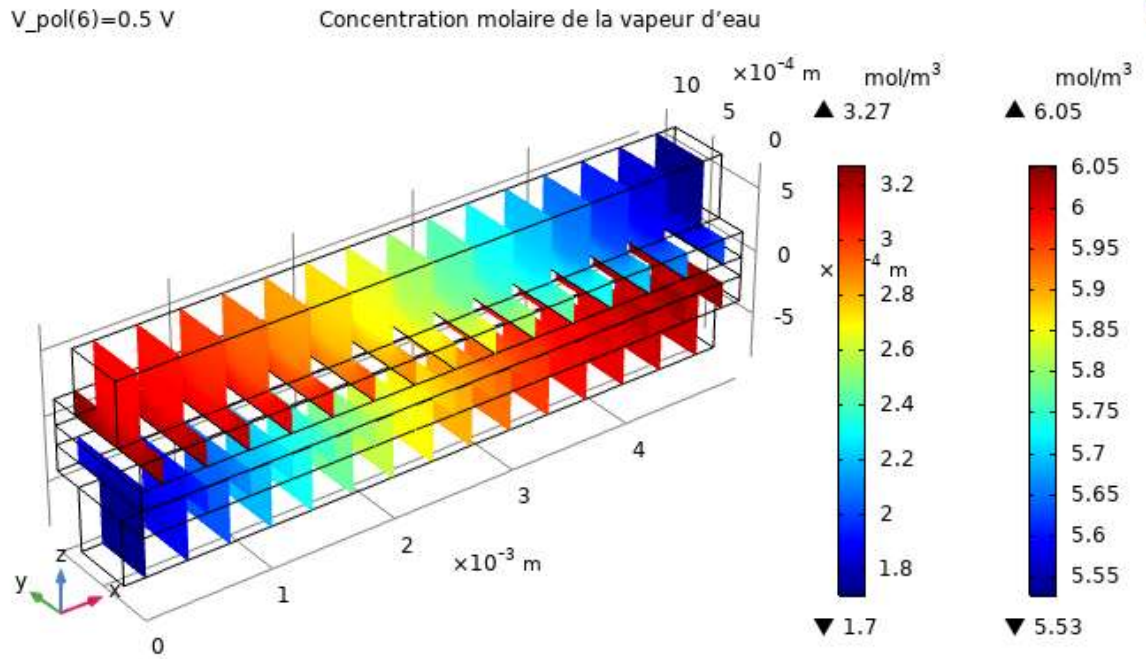


Fig.V.6 : Concentration molaire de la vapeur d'eau dans le canal et GDL.

➤ **Distribution de la densité de courant dans l'électrolyte**

Sur la figure (Fig. V.7) est représenté la distribution de la densité de courant (4.9 à $5.29 \times 10^3 \text{ A. m}^{-2}$) sur la surface de l'électrolyte. Cette figure montre que de la densité de courant est élevé dans la région d'entrée de l'oxygène et diminue dans les sens de l'écoulement de ce gaz mais garde toujours une valeur significative égale à $4,36 \times 10^3 \text{ A. m}^{-2}$).

Par conséquent pour améliorer les performances de la cellule, il est donc nécessaire d'augmenter le débit d'oxygène.

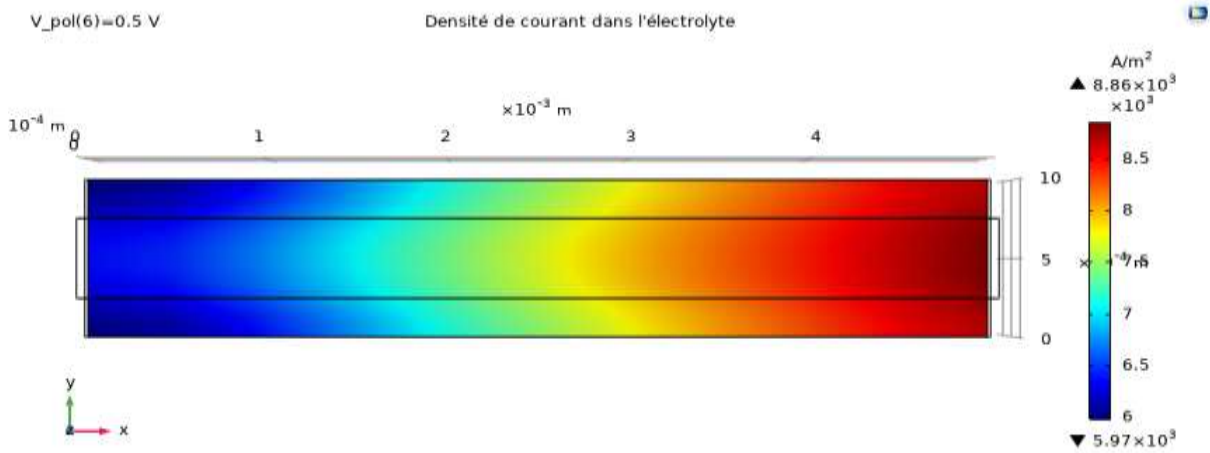


Fig.V.7 : Répartition de la densité de courant dans l'électrolyte.

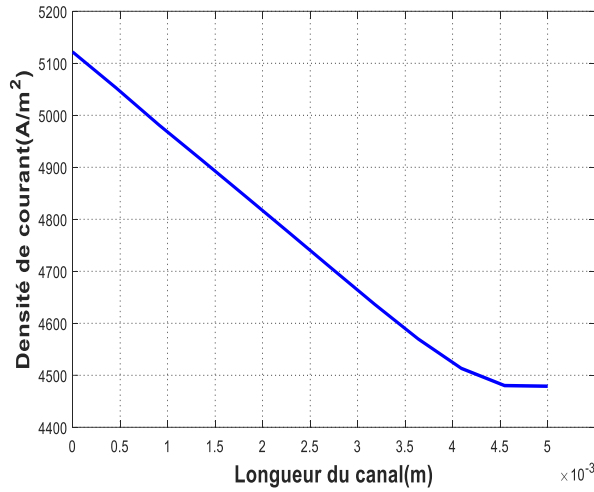


Fig.V.8 : Densité de courant le long du canal à l'interface électrolyte /GDL.

Les courbes de polarisation et de puissance sont représentées sur les figures (Fig. V.9 et Fig. V.10) Ces résultats montrent que les performances optimales de la pile sont obtenues pour une valeur de la densité de courant $i = 5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) correspondant à un potentiel de 0.5 V.

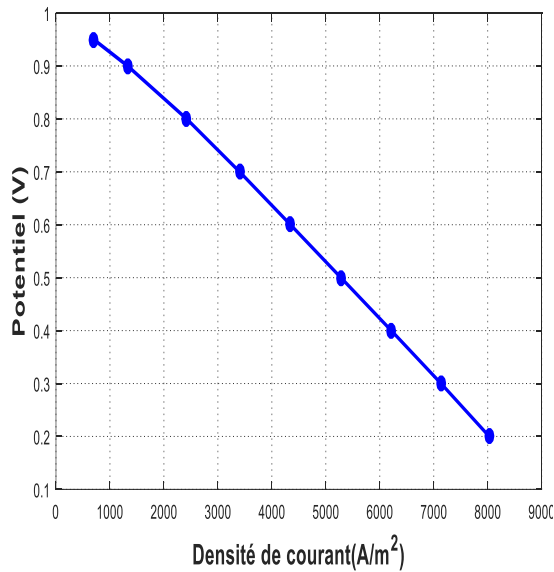


Fig. V. 9 : Courbe de polarisation pour le cas standard.

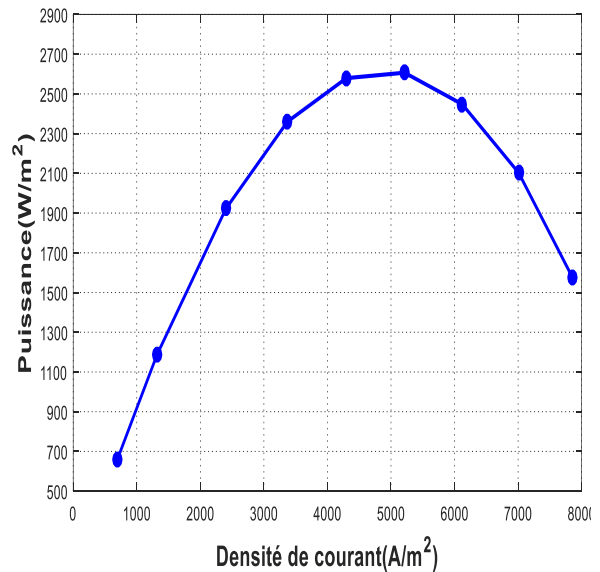


Fig. V.10 : Courbe de puissance pour le cas standard.

La courbe de polarisation (Fig. V.9) montre que les pertes d'activation sont négligeables, les pertes ohmiques sont les plus importantes et que les pertes de transport de masse sont également faibles. La région de départ de cette courbe décrit la région d'activation. Cette courbe montre que la vitesse de réaction est très rapide (résultats numériques) mais en réalité (résultats expérimentaux) il existe des pertes d'activation et la vitesse de réaction serait plus lente.

La région médiane est presque une ligne droite elle représente les pertes ohmiques. Dans ce cas, il s'agit de pertes dues à la résistance de l'électrolyte. Ces pertes ohmiques sont dues aux collisions des atomes et des molécules de l'électrolyte avec des ions d'oxygène lorsque ces derniers traversent l'électrolyte de la cathode vers l'anode.

La dernière partie de la courbe correspond aux pertes de concentration. Lorsque le transport de masse a lieu au niveau des électrodes, une partie des molécules des gaz réactifs n'est pas absorbée et s'opposent donc aux molécules entrantes, ceci est connu sous le nom de pertes de transport de masse.

Sur la figure (Fig. V.10) est représentée la variation de la puissance en fonction de la densité de courant. Cette figure montre que la puissance augmente avec la densité de courant pour atteindre une valeur maximale égale à 2600 W.m^{-2} correspondant à une densité de courant d'environ 5000 A.m^{-2} et elle diminue pour les grandes valeurs de celle-ci. Cette diminution est dû au fait que pour les grandes valeurs de i la chaleur dégagée par effet joule augmente et entraîne une élévation de la température et par conséquent une augmentation de la résistance.

V.6.2 Validation des résultats numériques

Afin de valider le modèle utilisé pour la pile SOFC nous avons effectué des simulations pour différentes valeurs du potentiel électrique de la pile (0.90 à 0.1 V) et à une température de fonctionnement $T = 800^\circ\text{C}$.

Nous avons représenté sur la même figure (Fig. V.11) la courbe de polarisation obtenue à partir nos résultats numériques et les points expérimentaux de Chen et al.[54].

On constate un bon accord entre les résultats numériques et les valeurs expérimentales de Chen et al [54].

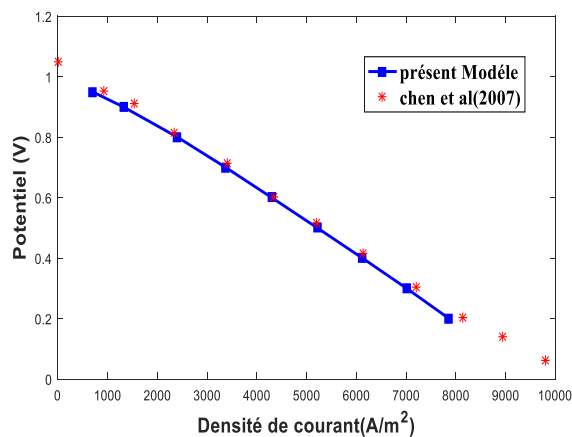


Fig. V.11 : Comparaison entre les courbes de polarisation numérique et expérimentale pour la pile SOFC à la température de fonctionnement 800°C .

V.6.3 Etude paramétrique de la pile SOFC

V.6.3.1 Effet de la porosité des électrodes sur la concentration molaire des espèces

Afin d'étudier l'effet de la porosité des électrodes sur les concentrations molaires des espèces chimiques (hydrogène et oxygène et vapeur d'eau), nous avons effectué des simulations pour différentes valeurs de la porosité de la couche de diffusion gazeuse ($\varepsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$) à une température et une pression de fonctionnement respectivement égales à $800\text{ }^\circ\text{C}$ et à 1 atm . Les variations de la concentration molaire de l'oxygène et de l'hydrogène le long du canal d'alimentation pour différentes valeurs de la porosité sont présentées dans les figures (Fig. V.12 et Fig. V.13). On constate que la consommation des réactifs augmente avec la porosité des électrodes. En effet, une grande porosité des électrodes offre moins de résistance des réactifs pour atteindre l'activité catalytique de l'électrolyte. L'augmentation de la porosité favorise donc la diffusion des espèces vers la couche catalytique selon la correction de Brinkman ($D_{ij}^{eff} = D_{ij}\varepsilon^{1.5}$) sur le coefficient de diffusion des espèces.

On note que l'augmentation de la porosité de l'anode favorise la diffusion de l'hydrogène dans les pores (lieu de réaction électrochimique) en revanche l'augmentation de la porosité de la cathode reste faible sur la consommation de l'oxygène et par conséquent défavorise la diffusion. L'écart entre les profils de concentrations molaires des réactifs correspondants aux porosités de 0.3 et de 0.7 est de 1% en sortie du canal d'alimentation.

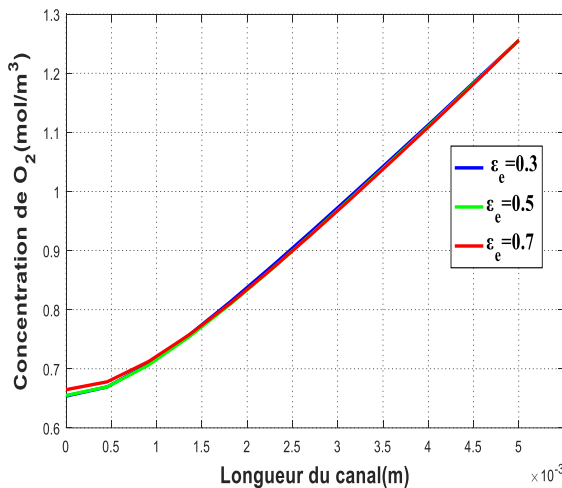


Fig. V.12 : Concentration molaire ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) de l'oxygène pour différentes valeurs de la porosité ($\varepsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$).

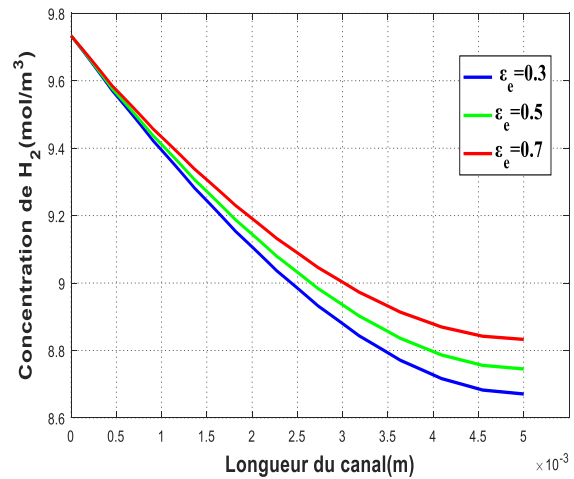


Fig. V.13 : Concentration molaire ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) de l'hydrogène pour différentes valeurs de la porosité ($\varepsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$).

Les figures (Fig. V.14 et Fig. V.15) montrent les variations de la concentration molaire de la vapeur d'eau, à l'anode et à la cathode, le long du canal d'alimentation pour différentes valeurs de porosité des électrodes. On remarque qu'une augmentation de la porosité apporte

une diminution de la production de l'eau à la cathode et une augmentation du transfert de l'eau par diffusion de Maxwell-Stefan de l'anode vers la cathode bien que le changement de la porosité n'affecté pas la variation de la concentration de la vapeur d'eau coté cathode.

Les écarts relatifs entre les profils des concentrations molaires de la vapeur d'eau correspondants aux porosités de la couche de diffusion $\varepsilon = 0.3$ et $\varepsilon = 0.7$ sont, respectivement, de 4% à l'anode et de 0.23% à la cathode.

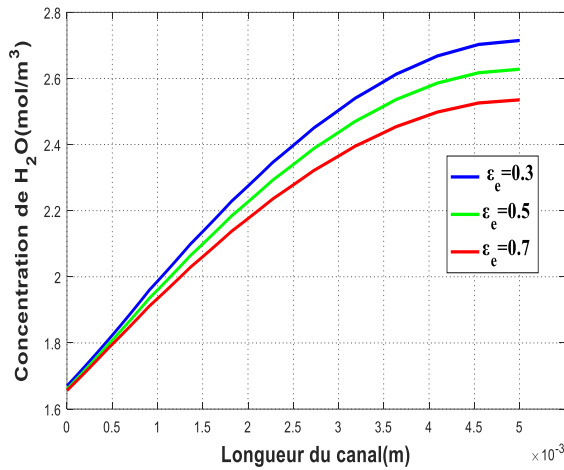


Fig. V.14 : Concentration molaire $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ de la vapeur d'eau à l'anode pour différentes valeurs de la porosité ($\varepsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$).

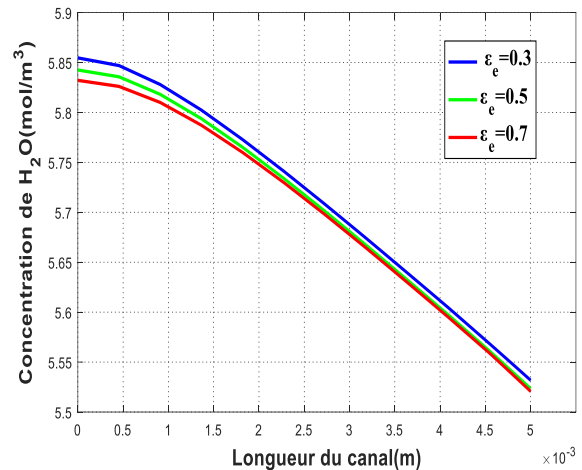


Fig. V.15 : Concentration molaire ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) de la vapeur d'eau à la cathode pour différentes valeurs de la porosité ($\varepsilon_e = 0.3, 0.5, 0.7$).

V.6.3.2 Effet de la porosité des électrodes sur la densité du courant

La figure (Fig. V.16) représente les variations de la densité de courant à l'interface électrode/ électrolyte le long du canal pour différents valeurs de la porosité ($\varepsilon_e = 0.3, 0.5$ et 0.7). Ces résultats montrent que l'influence de la porosité sur la densité de courant à l'interface électrode/ électrolyte est très faible. L'écart relatif entre les courbes correspondants aux porosités $\varepsilon_e = 0.3$ et 0.7 est inférieur à 1.8 % en sortie du canal. D'autre part, la structure poreuse des électrodes montre une bonne activité catalytique. Une plus grande porosité donne une diffusion plus grande des espèces vers l'électrolyte fournissant ainsi une grande conductivité électrique (le transport des électrons) ce qui engendre une densité de courant élevée.

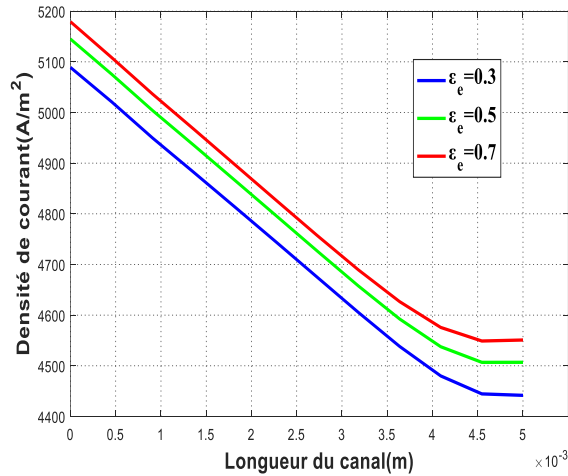


Fig. V.16 : Effet de la porosité sur la densité de courant à l'interface GDL/ électrolyte pour différentes valeurs de la porosité.

V.6.3.3 Effet de la porosité des électrodes sur les performances de la pile (courbe de polarisation et de puissance)

Les figures (Fig. V.17) et (Fig. V.18) montrent l'évolution des courbes de puissance et de polarisation de la pile à combustible pour différentes valeurs de la porosité des électrodes. Les résultats obtenus montrent que l'influence de la porosité sur les performances de la pile est faible. L'influence de la porosité sur les performances de la pile est donc négligeable pour les faibles valeurs de la densité de courant. L'écart entre ces courbes (Fig. V.17) et (Fig. V.18) atteint 2.8 % pour les grandes valeurs de la densité de courant.

On conclut que la porosité des électrodes influe peu sur le rendement des piles à combustible et ne donne pas nécessairement de meilleures performances.

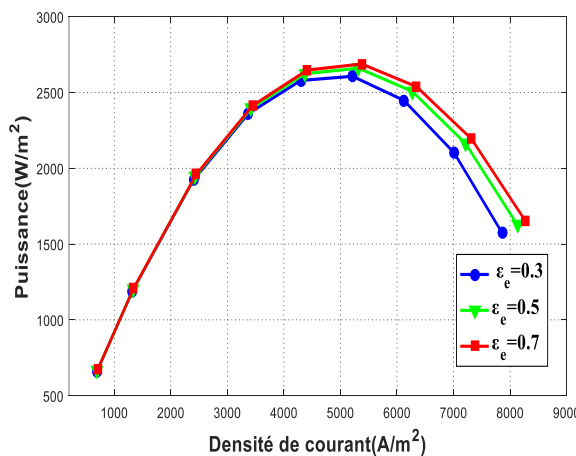


Fig. V.17 : Courbe de puissance pour différentes valeurs de porosité des électrodes.

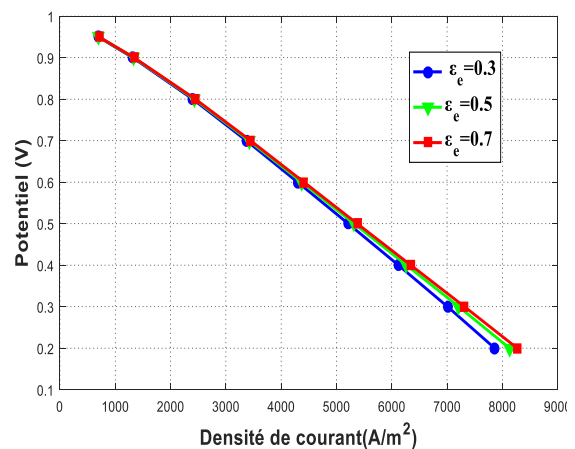


Fig. V.18 : Courbe de polarisation pour différentes valeurs de porosité des électrodes.

V.6.3.4 Effet de la température sur le profil de la concentration molaire des réactifs

Pour étudier l'effet de la température de fonctionnement de la pile sur la concentration molaire des réactifs (hydrogène et oxygène) et la vapeur d'eau, nous avons effectué des simulations pour différentes valeurs de la température ($T = 800, 900, 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Les figures (Fig. V.19 et Fig. V.20) montrent que les concentrations molaires de l'oxygène et de l'hydrogène diminuent avec la température de fonctionnement le long du canal d'alimentation (de l'entrée vers la sortie du canal). Les écarts relatifs entre les profils des concentrations des réactifs en sortie des canaux d'alimentation correspondants aux températures de 800°C et $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$ sont respectivement de 30% et de 23% pour l'oxygène et l'hydrogène.

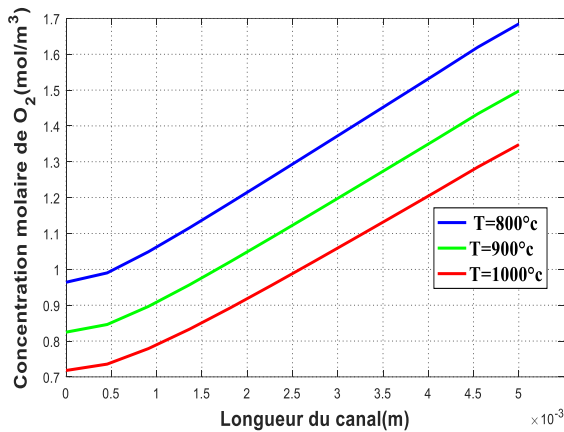


Fig. V.19 : Concentration molaire (mol. m^{-3}) de l'oxygène pour différentes valeurs de la températures ($T = 800 \text{ } ^\circ\text{C}$, $900 \text{ } ^\circ\text{C}$, $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$)

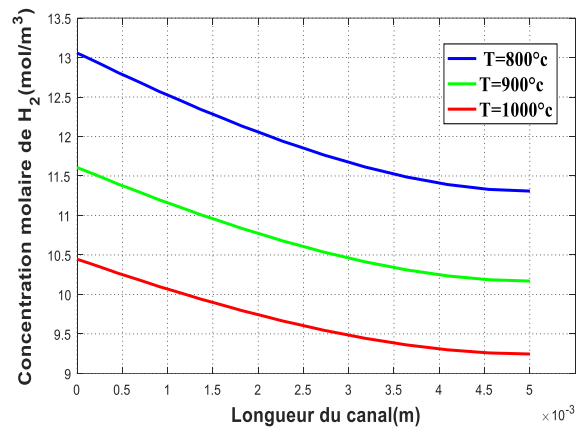


Fig. V.20 : Concentration molaire (mol. m^{-3}) de l'hydrogène pour différentes valeurs de la températures ($T = 800 \text{ } ^\circ\text{C}$, $900 \text{ } ^\circ\text{C}$, $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Les figures (Fig. V.21 et Fig. V.22) montrent la variation de la concentration molaire de la vapeur d'eau le long du canal d'alimentation côté cathode et côté anode pour différentes valeurs de la température. On constate qu'une diminution de la température provoque une augmentation de la production de l'eau à la cathode ainsi du transfert de l'eau par diffusion de Maxwell-Stefan de la cathode vers l'anode. Les écarts relatifs entre les profils des concentrations molaires de la vapeur d'eau côté cathode et côté anode correspondant aux températures 800°C et 1000°C sont respectivement de 30% à l'anode et de 24% à la cathode.

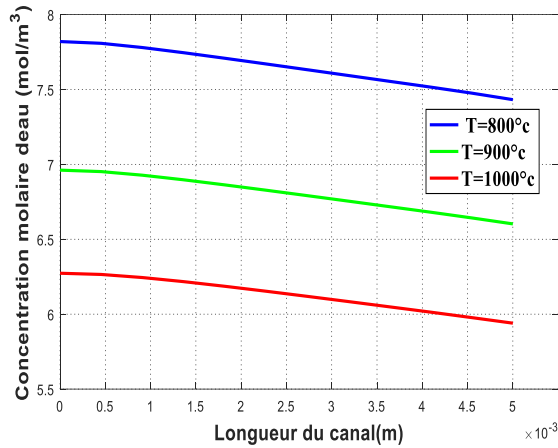


Fig. V.21 : Concentration molaire (mol. m^{-3}) de la vapeur d'eau à la cathode pour différentes valeurs de la températures ($T = 800\text{ °C}$, 900 °C , 1000 °C)

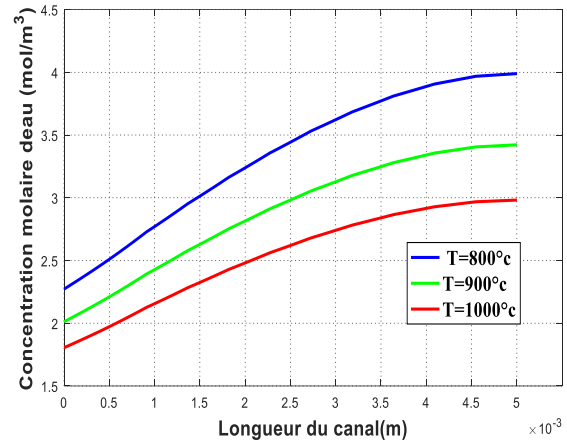


Fig. V.22 : Concentration molaire (mol. m^{-3}) de la vapeur d'eau à l'anode pour différentes valeurs de la températures ($T = 800\text{ °C}$, 900 °C , 1000 °C).

V.6.3.5 Effet de la température sur la distribution de la concentration molaire des réactifs dans le canal et dans la GDL

Les distributions de la concentration molaire des réactifs (hydrogène et oxygène) dans le canal d'alimentation et la couche de diffusion gazeuse pour différentes valeurs de la température de fonctionnement ($T = 800$, 900 , 1000 °C) sont présentées sur les figures (Fig. V.23 à Fig. V.28) Ces résultats montrent que cette distribution diminue quand la température de fonctionnement augmente. L'augmentation de la température à un effet négligeable sur la distribution de l'oxygène au niveau de la cathode. Par contre l'influence de l'augmentation de la température sur la distribution de l'hydrogène à l'anode est significative. Ceci est dû, d'une part, à l'augmentation des vitesses de réactions avec la température et d'autres part à la diffusion facile et rapide de l'hydrogène dans la GDL.

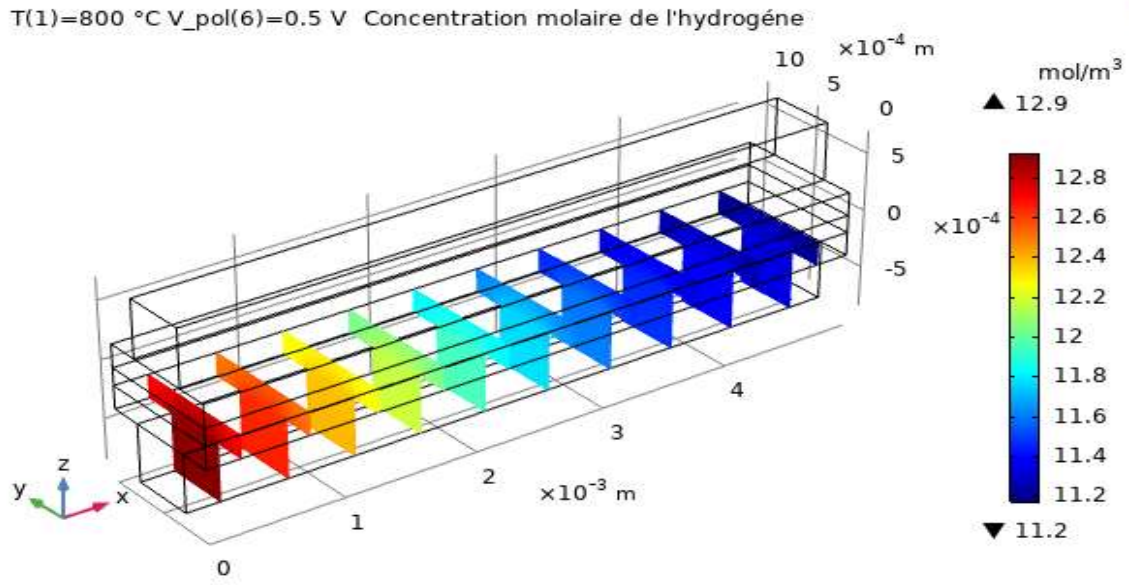


Fig. V.23: Concentration molaire de l'hydrogène (mol. m⁻³) pour une température de 800°C.

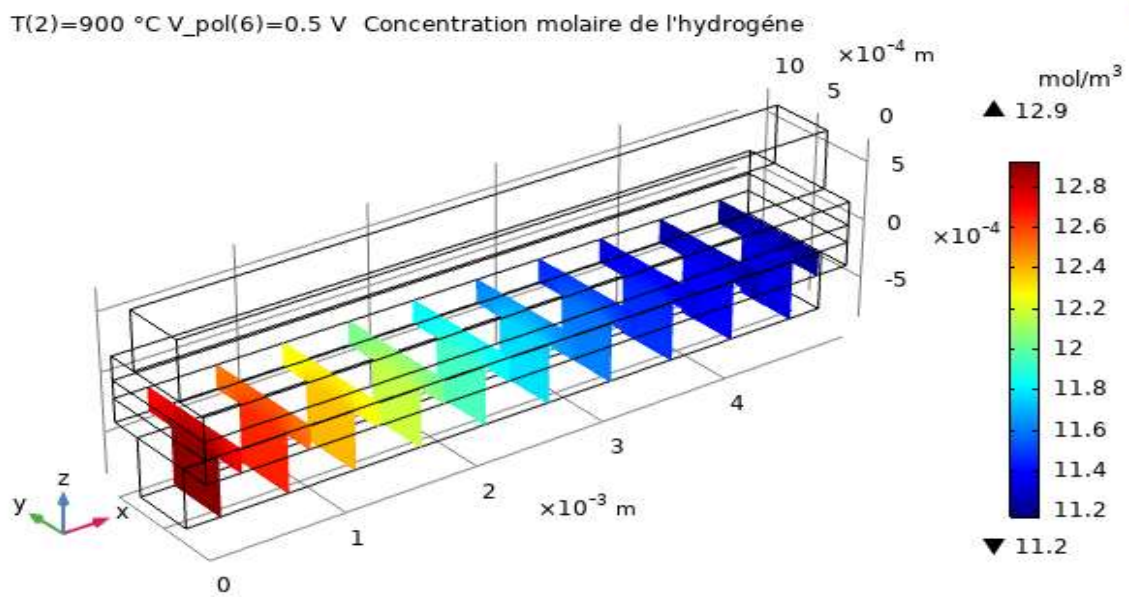


Fig. V.24 : Concentration molaire de l'hydrogène (mol. m⁻³) pour une température de 900°C.

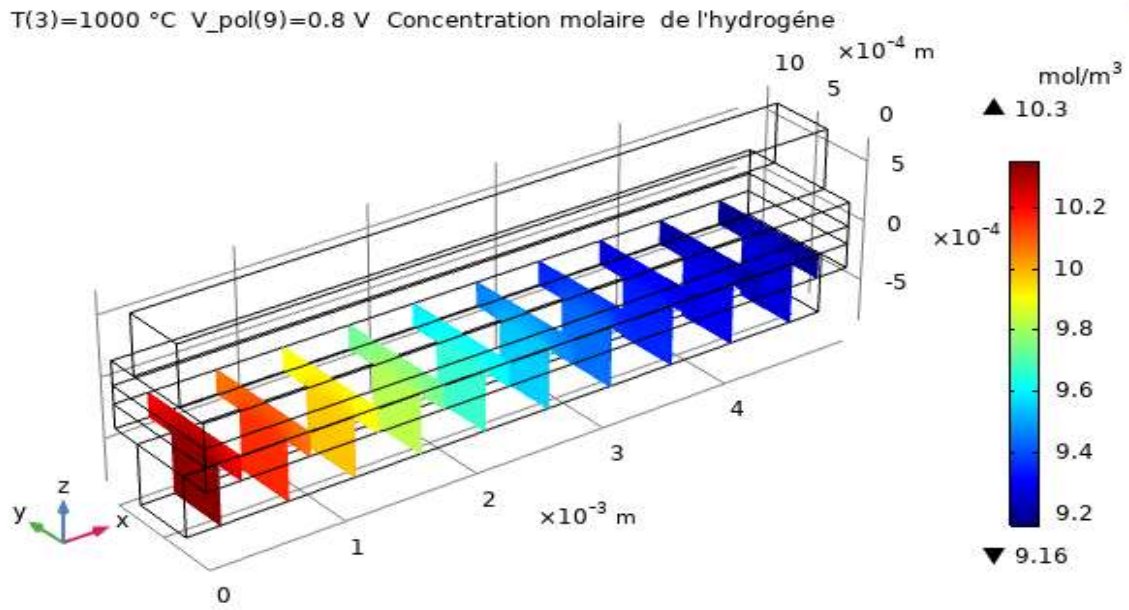


Fig. V.25 : Concentration molaire de l'hydrogène (mol. m⁻³) pour une température de 1000°C.

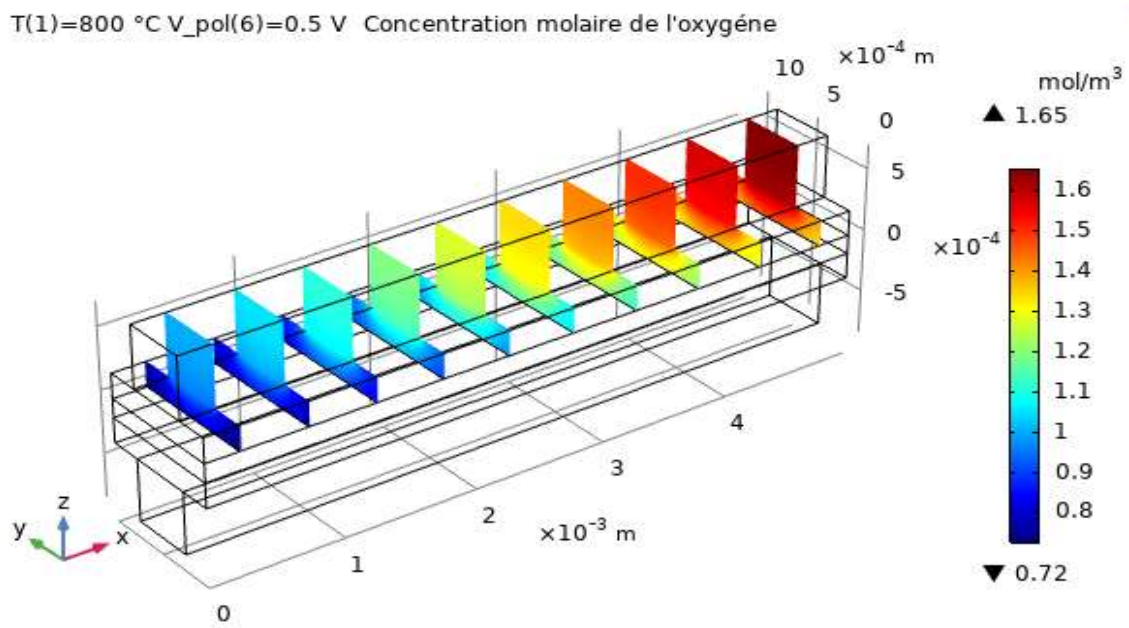


Fig. V.26 : Concentration molaire de l'oxygène (mol. m⁻³) pour une température de 800°C.

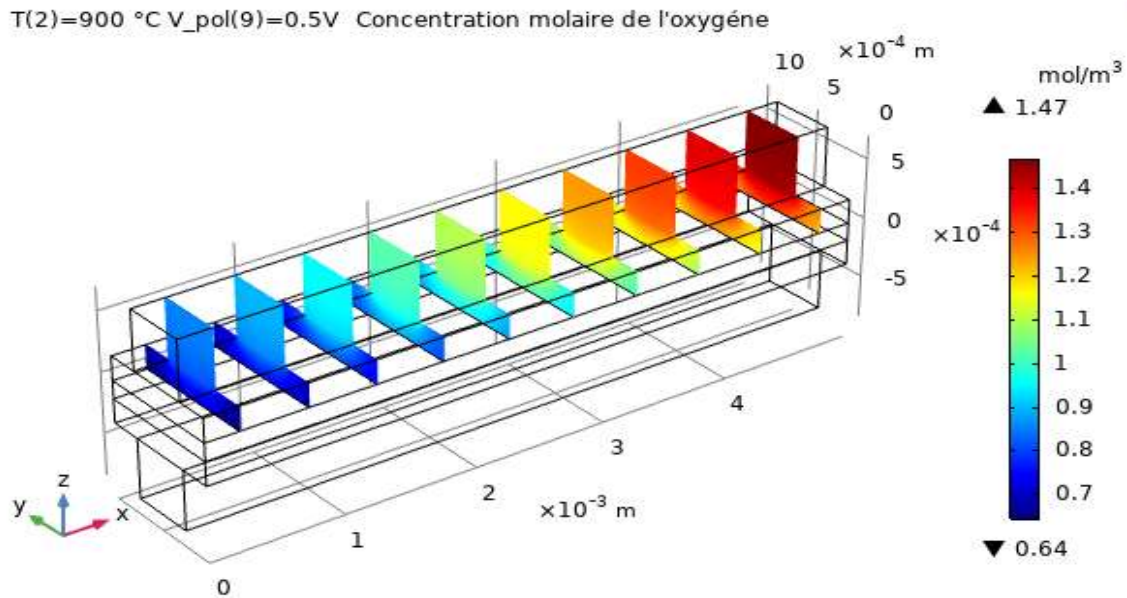


Fig. V.27 : Concentration molaire de l'oxygène (mol. m⁻³) pour une température de 900°C.

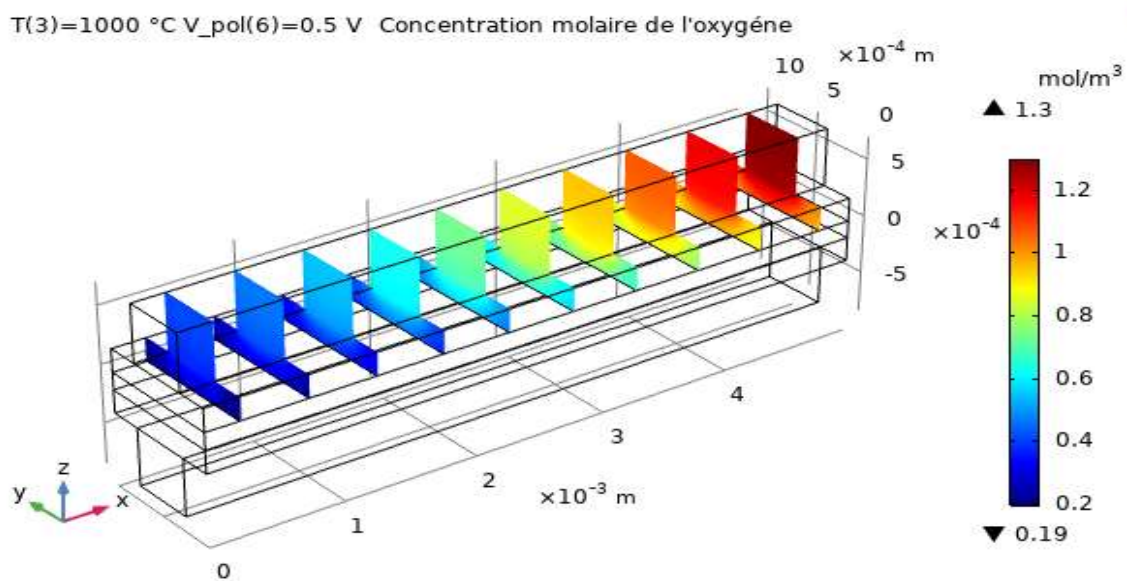


Fig. V.28 : Concentration molaire de l'oxygène (mol. m⁻³) pour une température de 1000°C.

La distribution de la concentration molaire de la vapeur d'eau au niveau des électrodes est représentée sur les figures Fig. V.29 à Fig. V.31). Ces figures montrent qu'une augmentation de la température entraîne une diminution de la concentration molaire de la vapeur d'eau. De même la grande consommation de la vapeur d'eau côté cathode due la consommation élevée des réactifs.

L'augmentation de la température provoque le problème de l'assèchement de l'électrolyte due à l'évaporation de l'eau à l'interface de l'électrolyte et provoque ainsi son

assèchement. Cet assèchement affecte la conductivité protonique de l'électrolyte et augmente ainsi sa résistance au niveau des électrodes.

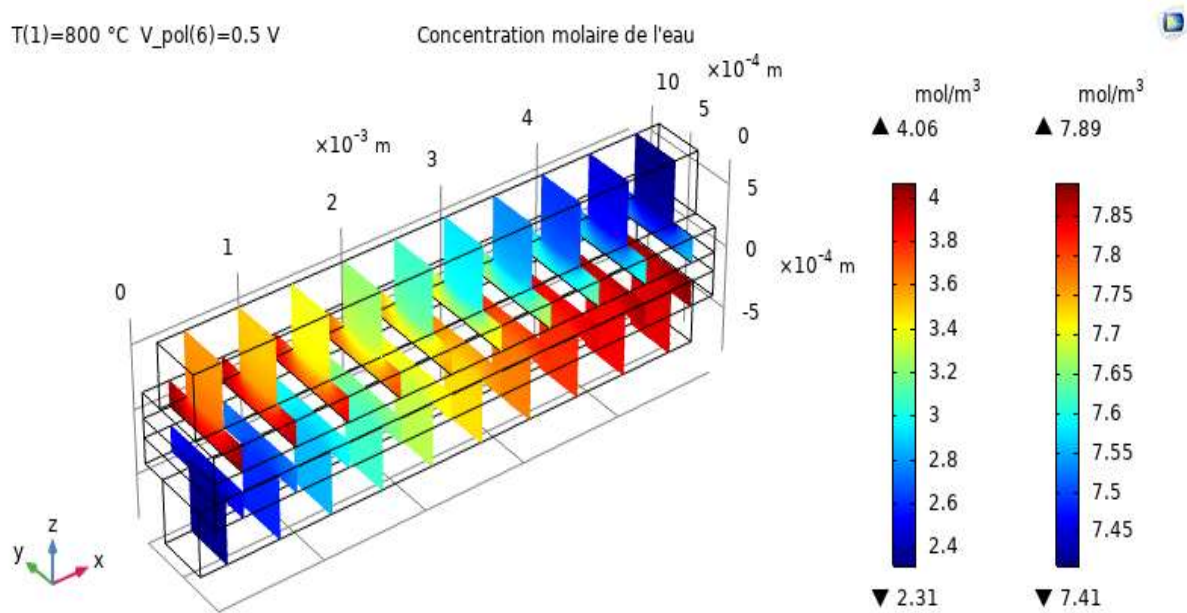


Fig. V.29 : Concentration molaire de la vapeur d'eau (mol. m⁻³) pour une température de 800°C.

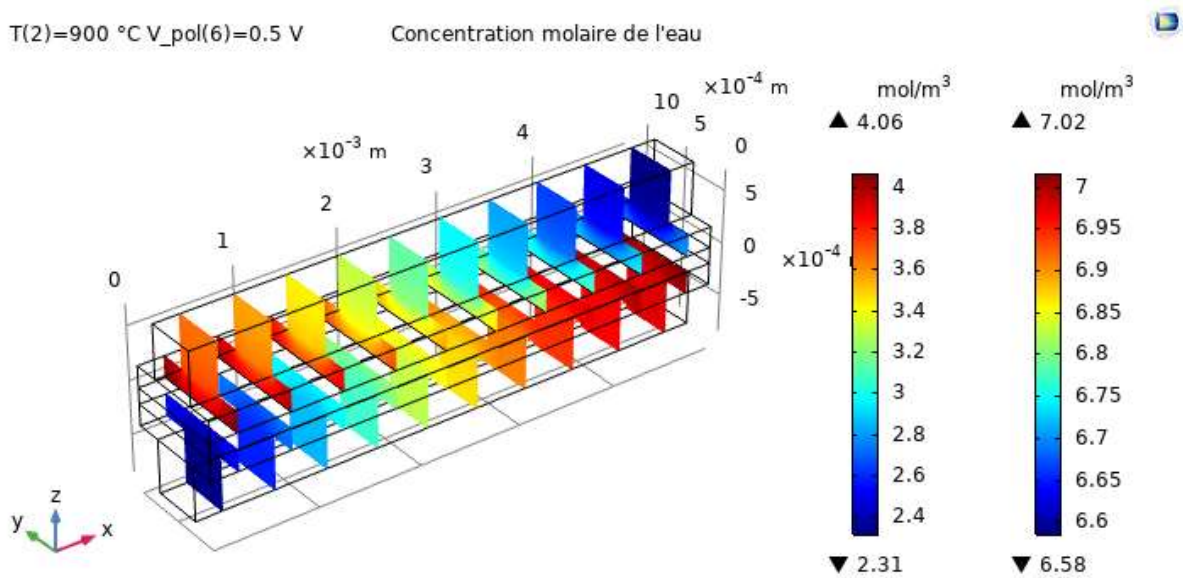


Fig. V.30 : Concentration molaire de la vapeur d'eau (mol. m⁻³) pour une température de 900°C.

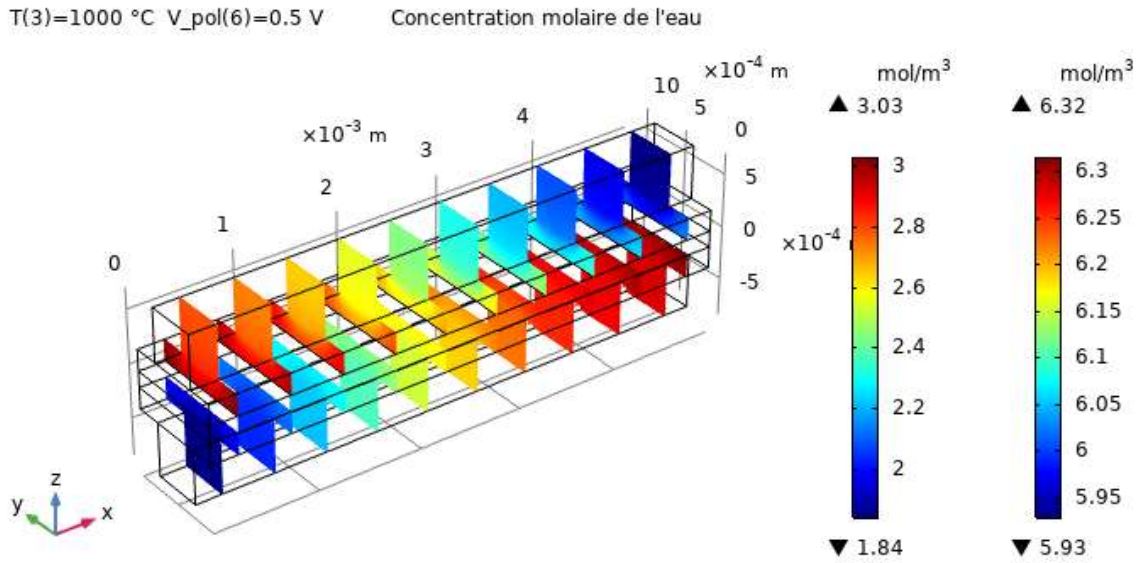


Fig. V.31 : Concentration molaire de la vapeur d'eau ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) pour une température de 1000°C .

V.6.3.6 Effet de la température sur la densité du courant

La variation de la densité de courant à l'interface GDL/ électrolyte pour différentes valeurs de la température est représentée sur la figure (Fig. V.32). Cette figure montre que la densité de courant diminue avec l'augmentation de la température de fonctionnement le long du canal ce qui engendre une diminution de la résistance du transport des électrons dans la couche de diffusion gazeuse donc une grande valeur de la température entraine une densité de courant faible. L'écart entre les courbes correspondants aux températures de 800°C et de 1000°C est de 6.8 % en sortie du canal.

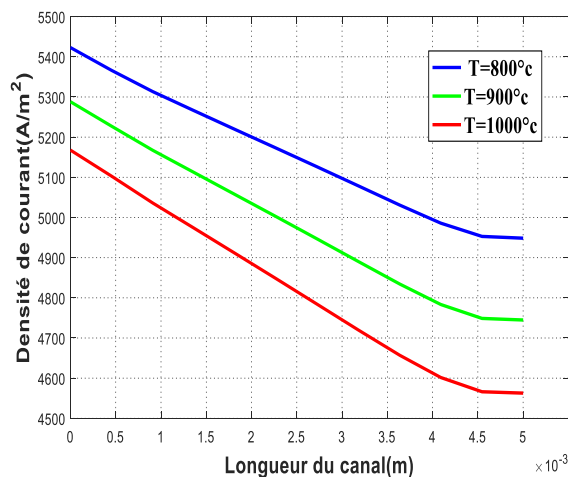


Fig. V.32 : Effet de la température sur la densité de courant à l'interface GDL/ électrolyte.

V.6.3.7 Effet de la température sur la performance de la pile (courbe de polarisation et de puissance)

Les figures (Fig. V.33) et (Fig. V.34) représentent, respectivement l'évolution des courbes de de puissance et de polarisation de la pile SOFC, en fonction de la densité de courant. Ces figures montrent que l'effet de la température sur les performances de la pile n'est pas significatif pour les valeurs faibles de la densité de courant et n'apparaissent que pour les grandes valeurs de la densité de courant. Elle montre aussi que la puissance fournie de la pile diminue avec la température (Fig.V.33). Les mêmes remarques pour l'influence de la température sur le courbe de polarisation. Donc la diminution de la température entraine une augmentation de la densité de courant. L'écart maximale entre les courbes de puissance correspondants aux températures 800°C et 1000°C est de 8.7%.

On constate que l'augmentation la température de fonctionnement ne donne pas forcément de meilleures performances de la pile à combustible.

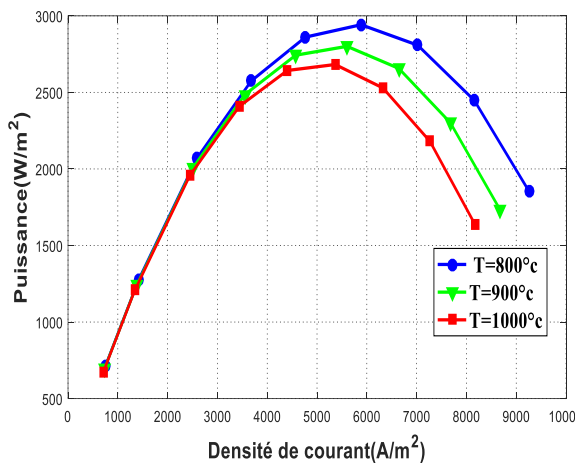


Fig. V.33 : Courbe de puissance pour différentes valeurs de températures des électrodes.

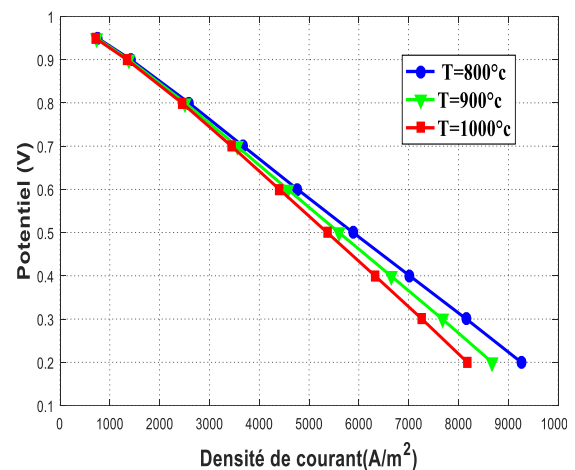


Fig. V.34 : Courbe de polarisation pour différentes valeurs de températures des électrodes.

V.6.3.8 Effet de la pression sur le profil de la fraction massique des réactifs

De même pour étudier l'effet de la pression sur les fractions massiques des réactifs, nous avons effectué des simulations pour différents valeurs de la pression ($p = 0.5$, 1 et 1.5 atm).

Les figures (Fig. V.35) et (Fig. V.36) représentent les variations des fractions massiques de l'oxygène et de l'hydrogène le long du canal d'alimentation pour différentes valeurs de la pression. On observe que l'augmentation de la pression de fonctionnement influe directement sur la consommation des réactifs. En conséquence, les écarts, en sortie des canaux d'alimentation, entre les courbes correspondants aux pressions de 0.5 atm et de 1.5 atm sont respectivement de 2.3 % pour l'hydrogène et de 33 % pour l'oxygène.

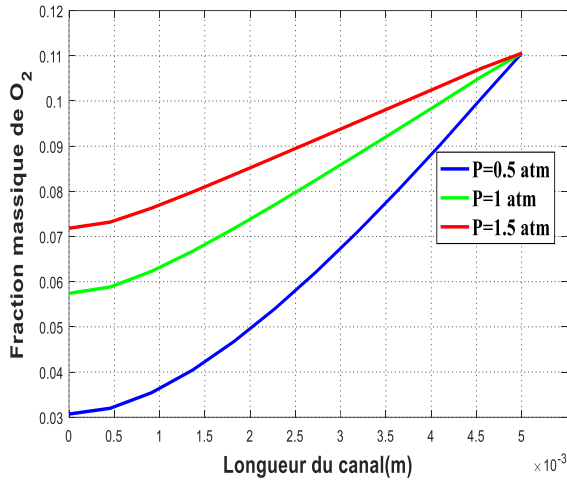


Fig. V.35 : Effet de la pression sur la fraction massique de l'oxygène pour différentes valeurs de la pression ($p = 0.5, 1, 1.5 \text{ atm}$).

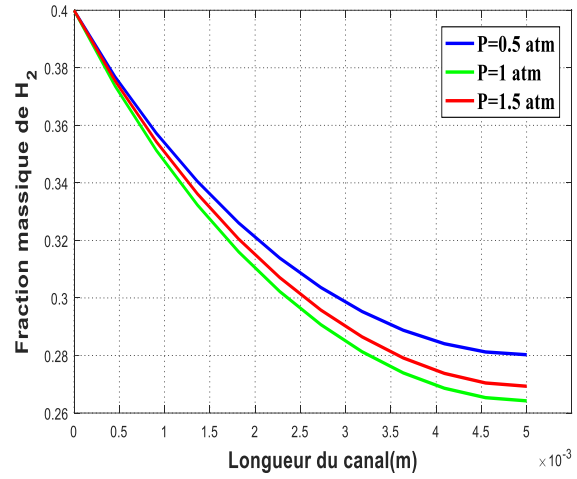


Fig. V.36 : Effet de la pression sur la fraction massique de l'hydrogène pour différentes valeurs de la pression ($p = 0.5, 1, 1.5 \text{ atm}$).

L'évolution de la fraction massique de la vapeur d'eau, coté cathode et coté anode, le long du canal d'alimentation est présentée sur les figures (Fig. V.37 et Fig. V.38) pour différentes valeurs de la pression. Ces figures montrent que la fraction de l'eau diminue avec l'augmentation de la pression coté cathode. Cette diminution est due à un transfert de l'eau par diffusion de Maxwell-Stefan de la cathode vers l'anode. L'écart relatif, en sortie du canal, entre les courbes correspondants aux pressions de fonctionnement 1 atm et 1.5 atm est de 0.6% côté anode et il est de 3.8% côté cathode.

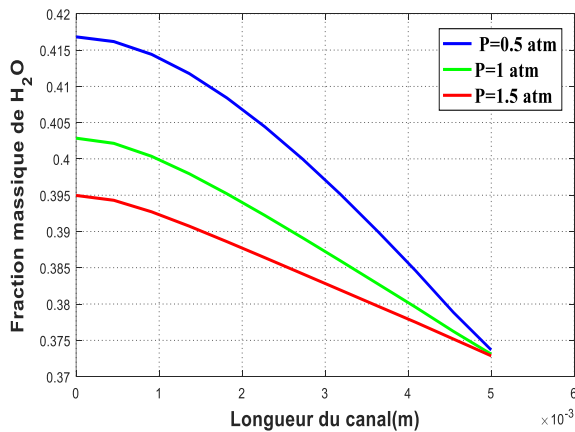


Fig. V.37 : Effet de la pression sur la fraction massique de la vapeur d'eau à la cathode pour différentes valeurs de la pression ($p = 0.5, 1, 1.5 \text{ atm}$).

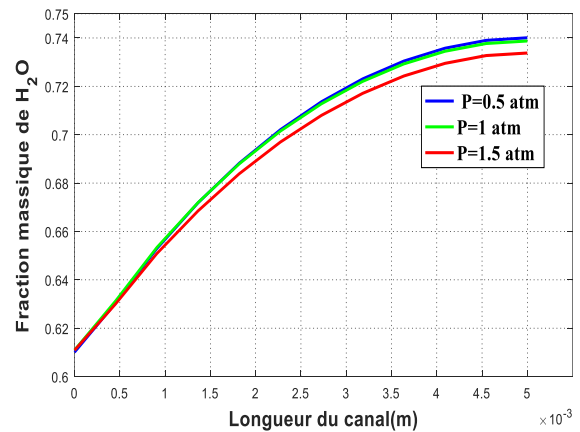


Fig. V.38 : Effet de la pression sur la fraction massique de la vapeur d'eau à l'anode pour différentes valeurs de la pression ($p = 0.5, 1, 1.5 \text{ atm}$).

V.6.3.9 Effet de la pression sur la densité du courant

Figure (Fig. V.39) montre les variations de la densité de courant à l'interface GDL-électrolyte pour différentes valeurs de la pression. Cette figure montre que la densité de courant augmente avec la pression de fonctionnement le long de l'électrode. L'augmentation de la pression de fonctionnement influe donc directement sur la consommation des réactifs par conséquent sur la densité de courant d'échange et sur les performances de la pile. On constate que l'écart entre les courbes correspondants aux pressions de 0.5 atm et de 1.5 atm est de 12% en sortie du canal.

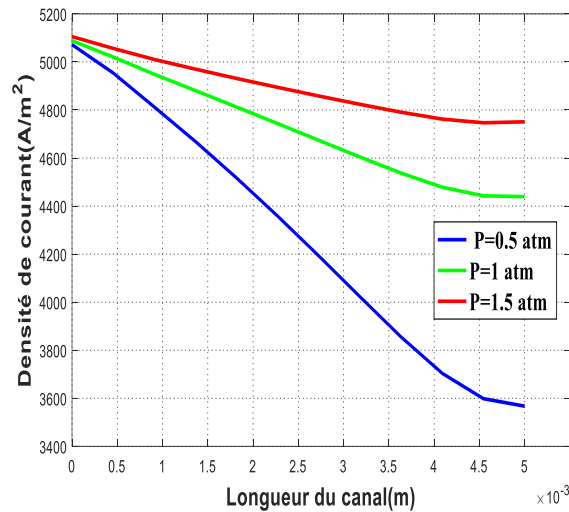


Fig. V.39 : Effet de la pression sur la densité de courant à l'interface GDL/ électrolyte.

V.6.3.10 Effet de la pression sur la performance de la pile (courbe de polarisation et de puissance)

Le rendement des piles à combustible est largement influencé par la pression de fonctionnement. Les figures (Fig. V.40 et Fig. V.41) représentent les courbes de polarisation et de puissance

Pour différentes valeurs de la pression de fonctionnement ($p = 0.5, 1$ et $1.5 atm$). L'écart entre les courbes de la polarisation correspondants aux pressions de 0.5 atm et de 1.5 atm est de 12.7 % pour les grandes densités de courant. L'écart entre les courbes de puissance correspondants aux pressions de 0.5 atm et de 1.5 atm est 12%.

On constate alors que l'augmentation de la pression du fonctionnement améliore nettement les performances des piles à combustible pour les grandes valeurs de la densité de courant.

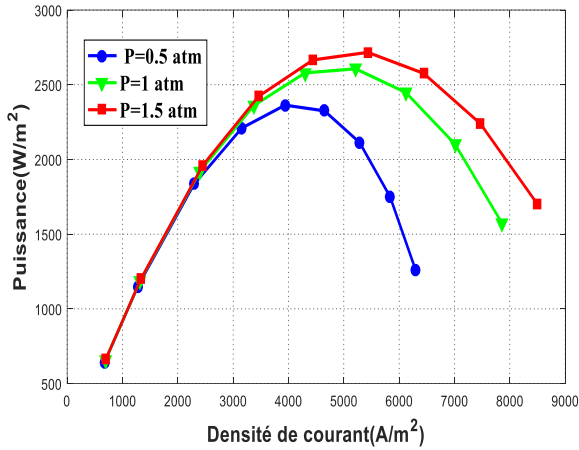


Fig. V.40 : Courbe de puissance pour différentes valeurs de pression des électrodes

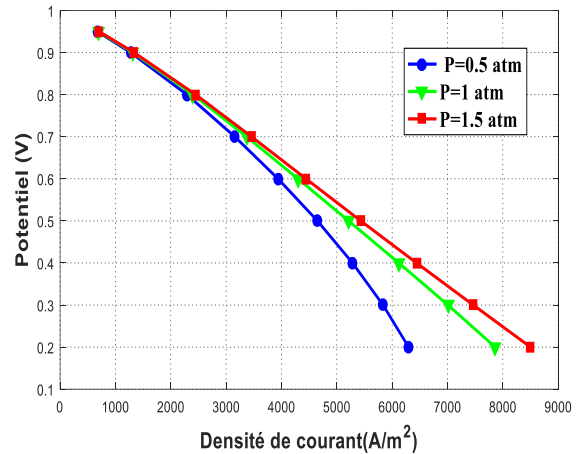


Fig. V.41 : Courbe de polarisation pour différentes valeurs de pression des électrodes.

V.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié numériquement un modèle tridimensionnel isotherme d'une cellule SOFC. Nous avons effectué des simulations pour différentes conditions de fonctionnement de la pile SOFC à l'aide du code de calcul Comsol Multiphysics connecté via LiveLink-Matlab.

Une distribution détaillée de la répartition des vitesses, de la concentration des espèces chimique et de la densité de courant a été présentée dans les différents sous domaines (canaux d'alimentation, GDL, électrolyte,) et pour diverses conditions. Une étude paramétrique a été alors effectuée pour étudier l'influence de certains paramètres sur le fonctionnement de la pile. Les résultats de ces simulations nous ont permis d'analyser les performances de la pile (courbes de polarisation et de puissance) pour différentes valeurs des paramètres de fonctionnement notamment la pression, la température et la porosité des électrodes.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons effectué une étude de deux piles à combustible : les piles basse température du type PEMFC et les piles à haute température du type SOFC. Le but principal, est la modélisation et la simulation numérique des phénomènes de transport qui se produisant dans ces deux type piles. La modélisation et la simulation numérique d'un modèle tridimensionnel plan stationnaire à une seule phase a été effectuée.

Les équations de transport régissant les différents phénomènes physico-chimiques ont été simplifiées sur la base d'hypothèses physiques réalistes auxquelles nous avons ajouté les conditions aux limites adéquates. Ces équations ont été résolues à l'aide du code de calcul Ansys-Fluent dans le cas de la PEMFC et à l'aide du logiciel Consol-Multiphysics pour la SOFC.

Afin de mieux comprendre les phénomènes se produisant dans ces piles tel que le transport de matière dans les canaux, la consommation des réactifs, l'évacuation de l'eau du cœur de pile vers les canaux d'alimentation, la distribution des densités de courant et des flux d'eau, différentes simulations ont été alors effectuées. A partir des résultats de ces simulations nous avons pu établir les courbes de polarisation et de puissance. Ces résultats numériques ont été validés par des résultats expérimentaux tirés de la littérature. Les résultats de ces calculs nous ont permis également de représenter les répartitions des vitesses, des concentrations molaires, et de la densité de courant dans différentes parties de ces piles.

Nous avons étudié l'influence de certains paramètres comme le débit d'air, la porosité, la température de fonctionnement et la pression sur les courbes de polarisation et de puissance de ces piles. Cette étude a montré que :

- généralement l'influence de ces paramètres est importante pour les grandes valeurs de la densité de courant.
- les performances des piles à combustible sont largement influencées par la pression de fonctionnement. En effet, une augmentation de la pression améliore l'interaction des réactifs avec l'électrolyte.
- dans le cas des PEMFC, une plus grande porosité donne une meilleure diffusion
- des espèces dans la GDL et améliore ainsi la diffusion des espèces chimiques vers les couches catalytiques mais ne donne pas nécessairement de meilleures performances. Par conséquent, pour une meilleure performance de la pile à combustible, un niveau de porosité optimal des électrodes doit être maintenu.

- une augmentation de la porosité provoque une élévation de la production de l'eau à la cathode et une augmentation du transfert de l'eau par diffusion de Maxwell-Stefan de la cathode vers l'anode.
- une augmentation du débit d'air améliore les performances de la pile et entraîne une augmentation de la vapeur d'eau à la cathode. Cette augmentation de la concentration de la vapeur d'eau est due à une consommation élevée des réactifs.
- une grande production d'eau liquide en raison des vitesses de réaction électrochimiques élevées réduit les performances des piles à combustible et entraîne le mouillage de la membrane.
- une augmentation de la densité de courant correspond à une augmentation de la consommation de réactif.
- la tension de la cellule diminue lorsque la densité de courant augmente à cause de pertes d'énergie dues à plusieurs phénomènes électriques et électrochimiques.
- le fonctionnement à haute température est le plus grand avantage des SOFC. Une température élevée entraîne une augmentation de la conductivité ionique de la membrane et améliore ainsi les performances de la cellule en empêchant une grande quantité d'eau de se condenser.
- l'augmentation de la porosité des électrodes favorise la diffusion des réactifs dans les pores (lieu de réaction électrochimique) et améliore les performances de la SOFC. Mais l'influence de celle-ci reste faible comparée à celle de la pression de fonctionnement.

Enfin, cette étude nous a permis de montrer l'utilité de la modélisation et la simulation numérique des piles du type PEMFC et SOFC, la compréhension des phénomènes physico-chimique se produisant dans ces systèmes et l'amélioration de leurs performances.

Pour les perspectives de ce travail, nous envisageons une extension de cette étude à des modèles non isothermes dans lesquels les changements de phase de l'eau seront pris en compte. Nous envisageons, également l'étude de la cogénération d'énergie et le reformage dans des systèmes de piles à combustible telles que les DMFC et les SOFC qui fonctionnent avec des carburants autre que l'hydrogène pur, comme le méthanol ou le gaz naturel.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Rapport technique de la quatrième évaluation sur consommation et production durables,2012 [En ligne] <http://www.eea.europa.eu>.
- [2] L'Agence européenne pour l'environnement,2008 [En ligne] <http://www.eea.europa.eu> .
- [3] Rapport technique de progrès du groupe de la banque mondiale sur les énergies renouvelables et l'efficacité énergétique, 2005 [En ligne] <http://www.worldbank.org>.
- [4] National Energie Technologie Laboratory, [En ligne] <http://www.netl.doe.gov>.
- [5] Grove, W. R, "*On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum*" London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Scienc,vol 3, N°114, p 127-130-420, 1839.
- [6] Walkowiak-Kulikowska, J,Wolska, J and Koroniak, H,"*Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs)*", Physical Sciences Reviews,vol 20170018, p 1-34, 2017.
- [7] Larminie ,J and Andrew, D, "*Fuel Cell Systems Explained (Second Edition)*", John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester England, 2003.
- [8] EG&G Technical Services and Inc. Science Applications International Corporation, "*Fuel Cell Handbook (sixth edition)*", U.S. Department of Energy, Energy Technology Laboratory Morgantown, West Virginia, 2002.
- [9] Sylvaine,P,"*pile à combustible stationnaire :contexte reglementaire et normatife international risques et national* " Rapport. d'étude INERIS - DRA-17-156712-00653A, 2017.
- [10] L'Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible, [En ligne] <http://www.afhypac.org>.
- [11] Chnani,M," *Modélisation Macroscopique de piles PEFC et SOFC pour l'étude de leur couplage*",Université de Technologie de Belfort Montbéliard et Université de Franche-Comté, Thèse doctorat , 2008.
- [12] Straubhaar, B and Prat,M, "*Transfert d'eau en milieu poreux mince hydrophobe. Application aux couches de diusion des piles à combustibles à membrane*",21ème Congrès Français de Mécanique, Bordeaux, 2013.

- [13] Bouchair,R,"*Modélisation des phénomènes physico-chimique dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) caractérisation de la couche de diffusion gazeuse*",Thèse magister l'université de Skikda, 2011.
- [14] Cherif Bellakhdar,M,"*Etude de l'association pile PEMFC / supercondensateur*" ,Thèse magister l'université d'Oran, 2013.
- [15] Cheddie,D and Munroe,N, "*Parametric model of an intermediate temperature PEMFC*", Journal of power sources vol 156, p 414–423, 2006.
- [16] Daun, K. J, Beale, S. B , Liu ,F and. Smallwood, G. J, "*Radiation heat transfer in planar SOFC electrolytes*", Journal of power sources ,vol 157, p 302–310, 2006.
- [17] Fuel Cell Store, [En ligne] <https://www.fuelcellstore.com>.
- [18] Nakkiran,A,"*Solid oxide fuel cell cathodes :Exprements on material stability and novel test system development*",Thèse master univesité Queen's Kingston, Ontario, Canada, 2012.
- [19] Verbrugge and Bernardi,"*Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte*", AIChE Journal ,vol 37, N°18, p 1151–1163,1991.
- [20] Springer,T.E and Gottesfeld,S, "*Pseudohomogeneous Catalyst Layer Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell*", *Proc of the Symposium on Modeling of Batteries and Fuel Cells*, R.E. White, M.W. Verbrugge and J.F. Stockel Editors, PV 91-10, p 197-208, 1991.
- [21] Verbrugge and Bernardi,"*A mathematical model of the solid polymer electrolyte fuel cell*",Journal of the Electrochemical Society,vol 139, p 2477, 1992.
- [22] Springer, T.E, Wilson, M and Gottesfeld, S,"*Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells*", Journal of the Electrochemical Society,vol 140, p 3513, 1993.
- [23] Berning,T,Lu,D.M and Djilali,N,"*Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell*", Journal of power sources ,vol 106, p 284–294, 2002.
- [24] Berning,T and Djilali,N,"*Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell a parametric study*", Journal of Power Sources,vol 124, p 440–452, 2003.
- [25] Pathapati,N, Xue,X and Tang,J,"*A new dynamic model for predicting transient phenomena in a PEM fuel cell system*",Renewable Energy,vol 30, p 1–22, 2005.

- [26] Yan,W ,Liu,H, Soong, C, Chen,F and Cheng,C.H,"*Numerical study on cell performance and local transport phenomena of PEM fuel cells with novel flow field designs*",*Journal of Power Sources*, vol 161, p 907–919, 2006.
- [27] Shimpalee, S and al, "*Experimental and numerical studies of portable PEMFC stack*", *Electrochimica Acta*, vol 54, p 2899–2911, 2009.
- [28] Sahraoui,M, Kharrat,C and Halouani,K,"*Two-dimensional modeling of electrochemical and transport phenomena in the porous structures of a PEMFC*", *Int. J. Hydrogen Energy* ,vol 34, p 3091–3103, 2009.
- [29] Mounir, H and Jourdani, M,"*Temperature distribution effect on the performance of PEM Fuel cell modeling and simulation using Ansys Fluent*", *IEEE* ,2015.
- [30] Maslan, N, Gau, M. ,Masdar,M and Rosli, M,"*Simulation of porosity and PTFE content in gaz diffusion layer on proton exchange membrane fuel cells modeling*", *Journal of Engineering Science and Technology* , vol 11, p 85–95, 2016.
- [31] Jourdani,M ,Mounir,H and Marjani, A,"*Three-Dimensional PEM Fuel Cells Modeling using COMSOL Multiphysics*", *Intational journal of multyphysics* , vol 11, N° 14, p 427–442, 2017.
- [32] Romdhane,J ,Louahlia,H and Marion, M,"*Dynamic modelling of an eco-neighborhood integrated micro-CHP based on PEMFC: performance and economic analyses*",*Energy and Buildings*, S0378-7788(17)33167-5, 2018.
- [33] Lim, B.H and al,"*Three-dimensional study of stack on the performance of the proton exchange membrane fuel cell*", *Energy*,vol 169, p 338–343, 2019.
- [34] Yakabe,H and al,"*3-D model calculation for planar SOFC*",*Journal of power sources*,vol 102, p 144–154, 2001.
- [35] Lockett,M , Simmons, M. J. H and Kendall, K," *CFD to predict temperature profile for scale up of micro-tubular SOFC stacks*", *Journal of power sources*, vol 131, p 243–246, 2004.
- [36] Herring, J. S and al,"*Progress in high-temperature electrolysis for hydrogen production using planar SOFC technology*", vol 32, p 440–450, 2007.
- [37] Kakaç,S, Pramuanjaroenkij, A and Yang, X,"*A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells*", *International Journal of Hydrogen Energy* , vol 32, p 761–786, 2007.

- [38] Abdessamed,S ,Zitouni,B and Ben Moussa,H,"*Champ thermique dans une pile à combustible du type SOFC en présence de l'effet joule et des effets thermo radiatifs*",Séminaire International sur le Génie Climatique et l'Energétique, (SIGCLE'2010) Constantine, Algérie, 2010.
- [39] Andersson,M ,Yuan,J and Sundén,B,"*SOFC modeling considering electrochemical reactions at the active three phase boundaries*", International Journal of Heat and Mass Transfer, vol 55, p 773–788, 2012.
- [40] Zhang,Z and al,"*Three-Dimensional CFD Modeling of Transport Phenomena in a Cross-Flow Anode-Supported Planar SOFC*", Energies, vol 7, p 80-98, 2014.
- [41] Reza,H ,Bazooyar,B and Reza,M,"*Control of anode supported SOFCs (solid oxide fuel cells): Part I . mathematical modeling and state estimation within one cell*", Energy,vol 90, p 605–621, 2015.
- [42] Ranasinghe,S.N and Middleton,P.H ,"*Modelling of Single Cell Solid Oxide Fuel Cells Using COMSOL Multiphysics*",IEEE, 978-1-5386-3917, 2017.
- [43] Sahli,Y , Zitouni,B and Benmoussa,H,"*Etude numérique tridimensionnelle de l'effet de la température d'entrée des gaz sur la production de chaleur dans une pile à combustible SOFC planaire*", Revue des Energies Renouvelables ,vol 21, p 173–180, 2018.
- [44] Tikiz,I ,Taymaz,I and Pehlivan,H,"*CFD modelling and experimental validation of cell performance in a 3-D planar SOFC*", International journal of hydrogen energy, vol 44, p 15441-15455, 2019.
- [45] AZZI,H, "*Etude et modélisation d'une pile à combustible*" Thèse magistère l'université de Bejaia, 2016.
- [46] Chen,E,Thermodynamics and Electrochemical Kinetics, in G. Hoogers, "*Fuel Cell Technology Handbook*", CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.
- [47] Atkins, R W, "*Physical Chemistry, Sixth edition*", Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [48] Bockris,J.O'M. and Srinivasan,S , "*Fuel Cells: Their Electrochemistry*", McGraw-Hill, New York, 1969.

- [49] Bard,A.J and Faulkner, L. R ,"*Electrochemical Method*", New York: s(John Wiley &. Sons), 1980.
- [50] Mathieu,M, "*Elaboration et optimisation d'électrodes de piles PEMFC à très faible taux de platine par pulvérisation plasma*",Thèse doctorat l'université d'Orléans,France, 2011.
- [51] Electrochimie et applications-Pile à combustible, 2018 [En ligne] <http://www.nanopdf.com>.
- [52] Omeiri,D and Laouar,A ,"*Three Dimensional Simulations of Transport Phenomena in a Single Phase Isothermal Proton Exchange Membrane Fuel Cell*", Procedia Computer Science, vol 130, p 736–743, 2018.
- [53] Wang and al, "*A parametric Study of PEM fuel cell performance*", Int. J. Hydrogen Energy, vol 28, p 1263-1272, 2003.
- [54] Chen,X.J and al ,"*High performance cathode-supported SOFC with perovskite anode operating in weakly humidified hydrogen and methane*" ,Electrochemistry Communications, Vol 9,p 767-772,2007.
- [55] Laouar,A ,Omeiri,D ,"*Parametric Study with Simulation of Transport Phenomenon of a Solid Oxide Fuel Cell*",Int. Jnl. of Multiphysics , vol 13, N°14, p381-392, 2019.

ملخص

نمذجة ومحاكاة ظواهر النقل في خلية الوقود ذات غشاء تبادلني نفاذ للبروتينات (PEMFC) و خلية وقود ذات أكسيد صلب (SOFC)

خلايا الوقود عبارة عن أجهزة كهروكيميائية تقوم على مبدأ الأكسدة والإرجاع بين الهيدروجين والأكسجين لإنتاج كل من الكهرباء الحرارة والماء بدون تلوث. يقدم هذا البحث نموذج ثلاثي الأبعاد متمائل الحرارة مع وجود طور واحد (بخار الماء) لنوعين من خلايا الوقود الأول من النوع PEMFC (خلية وقود ذات غشاء تبادلني نفاذ للبروتينات) والثاني من النوع SOFC (خلية ذات أكسيد صلب). تم تطوير هذه النماذج من أجل فهم أفضل لظواهر النقل التي تحدث داخل هذه الخلايا ولدراسة تأثير مختلف خصائص التشغيل على أدائها ومردودها من أجل تحسينه. تأخذ هذه النماذج بعين الاعتبار معظم ظواهر النقل بما في ذلك: نقل البروتينات والماء في المحلول الأيوني (الغشاء)، نقل الإلكترونات في الأقطاب الكهربائية، انتشار الغازات في الأقطاب الكهربائية، انتقال الكتلة بالحمل وكمية الحركة في قنوات تدفق الغاز. تضمنت هذه الأطروحة دراسة بارامترية لمجموعة من العوامل (كدرجة الحرارة، ضغط التشغيل، تدفق الهواء، مسامية الأقطاب الكهربائية). تم إجراء عمليات المحاكاة الرقمية لهذه النماذج باستخدام رمزي الحساب Ansys-Fluent و Comsol Multiphysics على التوالي للخلية PEMFC و SOFC. تم تحليل النتائج المتحصل عليها والتعليق عليها حيث كانت متوافقة بشكل جيد مع القيم التجريبية المأخوذة من قائمة المراجع.

الكلمات المفتاحية: خلية الوقود، PEMFC، SOFC، نموذج ثلاثي الأبعاد، محاكاة رقمية، Ansys-Fluent، Comsol Multiphysics، أداء

Résumé

Modélisation et simulation des phénomènes de transport dans les piles à combustible du type PEMFC

(Proton Exchange Membrane Fuel Cell) et SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

Les piles à combustible sont des dispositifs électrochimiques qui mettent en jeu la réaction d'oxydoréduction entre l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'électricité de la chaleur et de l'eau. Dans cette étude est présenté un modèle tridimensionnel, isotherme à une seule phase de deux types de piles à combustible, la première à membrane échangeuse de proton (PEMFC) et la seconde à oxyde solide (SOFC). Ces modèles ont été développés pour comprendre les phénomènes de transport se produisant dans ces piles et améliorer leurs performances. Ces modèles tiennent compte de la plupart des phénomènes de transport incluant : le transport des protons et de l'eau dans la membrane, le transport des électrons dans la couche de diffusion gazeuse (GDL), la diffusion multi-espèces dans les électrodes, le transfert de masse et de quantité de mouvement dans les canaux d'alimentation. Des simulations numériques de ces modèles ont été effectuées à l'aide des logiciels Ansys-Fluent pour la PEMFC et à l'aide de Comsol-Multiphysics pour la SOFC. Afin d'examiner l'effet de différents paramètres de fonctionnement tels que la pression, le débit massique, la porosité et la température sur les performances et le rendement de celle-ci, une étude paramétrique a été effectuée. Les résultats obtenus ont été analysés et commentés. Les résultats numériques obtenus sont en bon accord avec des valeurs expérimentales tirées de la littérature.

Mots clés : Pile à Combustible, PEMFC, SOFC, Simulation Numérique, Modèle Tridimensionnel, Performances, Ansys-Fluent, Comsol-Multiphysics.

Abstract

Modelisation and Simulation of Transport Phenomena in Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) and Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Fuel cells are electrochemical devices that involve the hydrogen oxidation at the anode and oxygen reduction at the cathode to form water, electricity and heat. The Fuel Cells are a promising candidate as zero emission alternative power source for transport and stationary applications due to its high efficiency, low-temperature operation (PEMFC) and high-temperature operation (SOFC), high power density, quick-start up and system robustness. However, before this class of energy becomes competitive with traditional fossil fuel powered combustion engines, its performance and cost must be optimized. This study shows a three-dimensional model for a PEM fuel cell and SOFC fuel cell under different operating conditions. This model was developed to improve fundamental understanding of transport phenomena in PEMFC and SOFC to investigate the impact of various operation parameters on performance. The continuity, momentum, energy and species conservation equations describing the flow and species transport of the gas mixture in the coupled gas channels and the electrodes were numerically solved using a computational fluid dynamics code Ansys-Fluent and Comsol-Multiphysics. The effect of various operating parameters on the performance of the fuel cell was analyzed. Results were validated by comparing the predicted results with experimental results published in the literature and were found to be in good agreement. The result obtained would lead to improvements in the design of fuel cells.

Keywords: Fuel Cell, PEMFC, SOFC, Three-dimensional Model, Numerical Simulation, Ansys-Fluent, Comsol-Multiphysics, Performances,