

Visa du Directeur de l'Institut des  
Sciences et Technologies  
Signature:.....  
Date:.....

**Etude de l'effet de la température et la concentration de méthanol sur  
une pile à combustible à méthanol direct passive en utilisant les  
propriétés d'une membrane d'échange protonique évaluée par  
des méthodes de caractérisation classique**

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme  
de Master académique  
en «*Installations Energétiques*»

Encadreur: Mr. Medkour  
Mihoub  
Signature: .....  
Date: .....

Normalisation et Contrôle

Mr.FERNNINI.B Centre.Univ. Président  
TISSEMSILT  
Signature : .....  
Dr. KAHIL.Y Centre.Univ. Examineur  
TISSEMSILT  
Signature : .....  
Date : .....

Réalisé par :  
Étudiante : Benhalima  
Khadidja  
Signature :  
Date :

## **Remerciement**

Tous d'abord, nous tenons à remercier le bon Dieu qui nous a aidés à réaliser le présent travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur M.MEDKOUR MIHOUB, pour leur inestimable aide et leurs conseils précieux qui nous ont permis de surmonter beaucoup de difficultés et pour leurs encouragements.

Mes vifs remerciements aussi s'adressent également à Dr. Kahil Y et M. Fernini B, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Nous tenons enfin à remercier tous ceux qui ont collaborés de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

## *Dédicace*

*A Ma très chère mère*

*A Mon très cher père*

*A Mes chers frère Mostefa,*

*Yassine et ma*

*sœur Karima*

*A Mon*

*Fiancé Madjid .H et Sa*

*Famille*

*A Tous mes collègues et mes*

*amis : Faiza, Amel,*

*Zoulikha, Touha, rahma,*

*fatima, fatiha.*

## Sommaire

Introduction général.....	9
1 Etude bibliographique.....	10
1.1 Exigences pour les membranes DMFC.....	11
1.2 Synthèse bibliographique.....	11
2 Généralités sur les piles à combustible.....	26
2.1 Problématique énergétique et hydrogène.....	27
2.1.1 Problématique énergétique.....	27
2.1.2 Technologie d'hydrogène.....	28
2.2 Historique.....	29
2.3 Pile à combustible.....	30
2.4 Les différents types de pile à combustion.....	30
2.4.1 La Pile à membrane électrolyte polymérique (PEMFC).....	31
2.4.2 La pile à méthanol direct (DMFC).....	32
2.4.3 La pile alcaline (AFC).....	32
2.4.4 La pile à acide phosphorique (PAFC).....	32
2.4.5 La pile à carbonates fondus (MCFC).....	32
2.4.6 La pile à oxyde solide (SOFC).....	32
2.5 Applications.....	33
2.5.1 Applications portables.....	33
2.5.2 Applications dans le transport.....	34
2.5.3 Applications stationnaires.....	34
2.6 La pile DMFC.....	34
2.6.1 Principe de fonctionnement.....	34
2.6.2 Les composants du cœur de la pile à combustible.....	35
2.7 Les avantages et les inconvénients.....	36
2.7.1 Les avantages.....	36
2.7.2 les inconvénients.....	37
3 Modélisation mathématique.....	39
3.1 Model général de structure.....	40
3.2 Le transport de masse.....	41
3.3 Cinétique électrochimique.....	46
3.4 Tension de la cellule.....	48
3.5 Rendement des cellules.....	49
4 Résultats et discussion.....	52
4.1 Les courbes de concentration de méthanol.....	53

4.2 Les courbes de polarisation.....	57
Conclusion général.....	61
Bibliographique.....	63
Annexe A.....	66
Résumé.....	76

## Liste des figures

Fig.2.1	Pollution environnementale .....	27
Fig.2.2	Accroissement de CO2 depuis le 19ème .....	28
Fig.2.3	La pile à combustible de William Grove.....	29
Fig.2.4	Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible.....	30
Fig.2.5	Principe de fonctionnement de la pile DMFC.....	35
Fig.2.6	Elément de base d'une cellule de pile à combustible.....	36
Fig.3.1	Schéma de la DMFC illustrant le transport de masse des différentes espèces à travers la membrane d'échange des protons de la pile à combustible DMFC.....	41
Fig.4.1	Profils prédites de concentration en méthanol dans la cellule pour différentes densités de courant avec une solution de méthanol 0.5M.....	53
Fig.4.2	Profils prédites de concentration en méthanol dans la cellule pour différentes densités de courant avec une solution de méthanol 0.44 M.....	54
Fig.4.3	Profils prédites de concentration en méthanol dans la cellule pour une densité de courant de $I_{cell} = 0.065 (mA / cm^2)$ avec une solution de méthanol 0.44 M.....	55
Fig.4.4	Les prédictions du modèle pour le coefficient de transport de l'eau nette ( $\alpha$ ), à des différentes concentrations de méthanol.....	56
Fig.4.5	Différentes températures de fonctionnement à 0,5 mole.....	58
Fig.4.6	Différentes températures de fonctionnement à 1 mole.....	58
Fig.4.7	Différentes températures de fonctionnement à 1.5 mole.....	59
Fig.4.8	Différentes températures de fonctionnement à 2 moles.....	59

## Liste des tableaux

Tableau 1.1	La conductivité et le crossover de méthanol des différentes membranes composites.....	23
Tableau 2.1	Comparaison des différents types de piles à combustible.....	31
Tableau 2.2	Réaction de chaque pile à combustible.....	33
Tableau 3.1	Les valeurs des paramètres.....	50

## Nomenclature

$a$	Surface spécifique de l'anode	$(cm^{-1})$
$C$	Concentration	$(mol / cm^3)$
$D$	Coefficient de diffusion	$(cm^2 / s)$
$D^{eff}$	Coefficient de diffusion effectif	$(cm^2 / s)$
$F$	La constante de Faraday	$96500(C / mol)$
$I_{cell}$	La densité de courante de la cellule	$(A / cm^2)$
$I_{CH_3OH}$	La densité de courant de fuite en raison de crossover de méthanol	$(A / cm^2)$
$L$	Longueur de la surface active	$(cm)$
$N$	débit molaire	$(mol / cm^2.s)$
$P_{air}$	La pression de l'air dans la cathode	$(atm)$
$K$	Conductivité thermique	$(W / cm^2 K)$
$R$	Constante des gaz	$8.314 (J/mol.K)$
$T$	Température	$(K)$
$U_{CH_3OH}$	Potentiel d'équilibre thermodynamique de l'oxydation du méthanol	$(V)$
$U_{O_2}$	Potentiel d'équilibre thermodynamique de l'oxydation d'oxygène	$(V)$
$x$	Direction de coordonner normale à l'anode	$(cm)$
$x_{CH_3OH}$	Fraction molaire du méthanol	
$\partial E / \partial T$	Taux de variation de la force électromotrice	$(V / K)$

## Lettres grecques

$\alpha$	Coefficient de transport de l'eau nette	
$\alpha_A$	Coefficient de transfert anodique	
$\alpha_C$	Coefficient de transfert cathodique	
$\delta$	Épaisseur	$(cm)$
$\varepsilon$	Porosité	



$\eta$	Surtension	(V)
$\lambda$	Constant dans l'expression de débit	(mol / cm <sup>3</sup> )
$\xi_{CH_3OH}$	Coefficient de traînée électro-osmotique de méthanol	

### Indices

A	Anode
C	Cathode
$i$	espèces $i$
$j$	espèces $j$
CH <sub>3</sub> OH	Méthanol
H <sub>2</sub> O	Eau
O <sub>2</sub>	Oxygène

### Exposants

0	conditions d'alimentation
AFC	canal d'écoulement anodique
ADL	couche de diffusion anodique
ACL	couche de catalyseur anodique
M	Membrane
CCL	couche de catalyseur cathodique
CDL	couche de diffusion cathodique
CFC	canal d'écoulement cathodique
PAC	pile à combustible
DMFC	Direct Méthanol Fuel Cell
PEM	membranes échanges de protons
MEA	Assemblage des membranes électrodes
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
AFC	Alkaline fuel cell
PAFC	pile à acide phosphorique
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell

## Introduction général

Le plus grand défi du 21<sup>ème</sup> siècle est de fournir une énergie propre sans affecter l'environnement. La technologie des piles à combustible est réputée pour être l'une des technologies clés dans la fourniture d'énergie pour des applications fixe (par exemple, les centrales électriques des blocs) et les applications portables (par exemple, les véhicules, les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires) en raison de ses avantages comme l'absence d'environnement spécial pour bien travailler (autre qu'un dissipateur de chaleur) et sa grande efficacité à la fois électrique et physique (sans son et avec beaucoup moins de polluants atmosphériques nocifs).

Récemment, la cellule combustible à méthanol direct (DMFC) est identifiée comme un générateur d'énergie alternative pour les applications de transport et des portables car, elle est d'une telle conception de système simplifié et compact, elle n'a pas d'unité de traitement de combustible (reformage) et de stockage. L'ensemble électrode/membrane (AME) affecte fortement sur la performance des piles à combustible. Notons bien que les phénomènes qui entravent le bon fonctionnement de la cellule repositionnent aux membranes. La pile DMFC a une variété des paramètres qui affectent la performance globale. Ces paramètres sont les suivants : concentration de méthanol, la température de fonctionnement, le débit de méthanol et l'épaisseur de la membrane. En optimisant ces paramètres, le rendement élevé de DMFC peut être obtenue tout en conservant le croisement de méthanol, ainsi que le flux croisé sera faible.

Les caractéristiques obtenues d'une membrane doivent être utilisés comme des entrées dans un modèle mathématique pour prédire la performance de DMFC correspondant. Ainsi, au lieu d'avoir seulement une prévision de la performance DMFC basée sur les résultats des expériences de la recherche, ce type de modèle devrait permettre une prédiction. Cependant, une grande partie des recherches sur la modélisation de la DMFC ont été portés à l'aide de nombreux paramètres de la littérature.

# **Chapitre 01**

## **Etude bibliographique**

## Introduction

La majorité des recherches sur la pile à combustible à basse température type DMFC sont des travaux expérimentaux, ou la plus part sont faits pour la préparation des nanocomposites à fin d'obtenir des alliages avec des paramètres physiques (conductivité protonique, conductivité mécanique, et thermique, perméabilité) plus appropriés aux conditions de fonctionnement de cette pile. L'augmentation de la conductivité protonique et la diminution du phénomène d'accroissement sont les facteurs les plus importants à étudier montre l'augmentation et la diminution de ces valeurs pour des différentes nanocomposites. L'élément le plus important dans une pile à combustible c'est la membrane, et à partir de (Voir Tableau 1.1), on pourra choisir un composite avec la plus grande conductivité et la plus faible perméabilité. Les propriétés structurales de la membrane et les morphologies de surface d'habitude sont caractérisés par MEB (*microscope électronique à balayage*) et leurs performances ont été examinées en termes de conductivité protonique et la perméabilité au méthanol. Il a été constaté que la conduction des protons conduit à la fois une forte absorption d'eau [1].

### 1.1 Exigences pour les membranes DMFC

La pile DMFC et d'une façon spécifique la membrane doit répondre aux exigences suivant :

- fonctionnement à haute température.
- conductivité ionique élevée ( $> 80 \text{ ms cm}^{-1}$ ) [1].
- faible croisement de méthanol ( $< 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ou à faible coefficient de diffusion de la membrane dans du méthanol ( $< 5,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [1].

Les améliorations apportées à la structure et la fonctionnalité des membranes sont habituellement faites en ajoutant des constituants inorganiques-organiques ou acides-base pour produire des membranes composites (troisième et quatrième groupes). Ainsi la modification de la structure de la membrane modifie également le MCO et la conductivité. Nous allons voir quelques détails sur les travaux actuels utilisés pour améliorer les caractéristiques de la membrane DMFC dans les sections suivantes.

### 1.2 Synthèse bibliographique

Jung Min Songa et *al* [1]: en 2006, établit une proposition sur les membranes à polyimide sulfoné (SPI), ont été évaluées en tant que membranes d'électrolyte dans les piles à combustible à méthanol direct (DMFC). L'ensemble membrane-électrode (MEA) a été réalisée par pressage à chaud de la membrane, l'anode et la cathode sont catalysée par Pt Ru / CB (Pt Ru dispersé sur le carbone noir) et Pt / CB lié à ionomère Nafion®, respectivement.

La performance de la cellule base sur la SPI a été comparée à celle de Nafion 112 dans des différentes conditions de fonctionnement telles que la température de la cellule ( $T_{\text{Cell}}$ ), l'humidité

relative (HR) de cathode et la concentration en méthanol ( $C_{\text{MeOH}}$ ). L'accroissement méthanol de la cellule à base SPI était la moitié de Nafion 112, ce qui entraîne l'amélioration de l'efficacité des cellules. L'avantage de l'utilisation de SPI est devenu beaucoup plus distinctif que le Nafion 112 lorsque la DMFC fonctionne à une  $T_{\text{cellule}}$  supérieure ou une  $C_{\text{MeOH}}$  supérieure.

E. Kjeang et *al* [2]: en 2005 prouve que les piles à combustible à méthanol direct (DMFC) ont le potentiel de devenir une technologie de pointe pour la conversion de l'énergie dans une variété d'applications. Cependant, des problèmes tels que l'accroissement méthanol réduisent l'efficacité et la tension de circuit ouvert des cellules. La nouvelle conception des fluides électrolytes piles à combustible à méthanol direct (FE-DMFC) aborde cette question. Des molécules de méthanol sont éliminées de l'ensemble membrane-électrode (MEA) par l'électrolyte circulant et le combustible non utilisé peut être utilisé à l'extérieur. Dans cet article, un modèle (CFD) de dynamique numérique 3D des fluides computationnelle est établi pour simuler l'accroissement méthanol par convection-diffusion dans le FE-DMFC. Des illustrations de distribution de concentration de méthanol et des densités de flux molaires sont présentées, et la performance est comparée à DMFC conventionnelle. Les résultats indiquent que l'accroissement méthanol peut être réduite de manière significative. Une étude paramétrique est réalisée sur l'influence de la concentration de méthanol qui alimente l'anode, l'épaisseur du canal électrolyte et le débit volumique dans l'électrolyte sur le crossover méthanol sont évalués. En outre, les effets des différentes orientations des canaux d'électrolyte sont déterminés. Selon les simulations, à contre-courant est le meilleur choix des orientations de canal pour minimiser le crossover.

Tao Zhang et *al* [3]: en 2005 présentée un dispositif qui permet de convertir l'énergie chimique en électricité directement, nommé la pile à combustible. Parmi les différents types de piles à combustible, les deux cellules à électrolyte polymère à combustible à membrane (PEMFC) et les piles à combustible à méthanol direct (DMFC) peuvent travailler à basse température (<80 °C). Par conséquent, ils peuvent être utilisés pour fournir de l'énergie pour l'électronique commerciale portable telle que les ordinateurs portables, appareils photo numériques, les PDA et les téléphones cellulaires. L'objectif de cet article est d'étudier les performances d'un dispositif de DMFC miniaturisé utilisant une micro pompe, pour fournir du carburant. Le noyau de cette micropompe est un actionneur de flexion de type annulaire piézoélectrique et la buse / diffuseur associé pour diriger l'écoulement de carburant. Sur la base des mesures expérimentales, on a trouvé que la performance de la pile à combustible peut être considérablement améliorée si le débit de carburant suffisant est induit par la micro-pompe, à l'anode. Trois facteurs peuvent contribuer à l'amélioration de la performance comprenant le réapprovisionnement du méthanol, diminution de la résistance à la diffusion et l'élimination du dioxyde de carbone. En comparaison avec les mini-pompes classiques, la taille de la micropompe piézoélectrique est beaucoup plus petite et la consommation d'énergie est beaucoup plus faible. Ainsi, il est très viable et efficace d'utiliser une

micropompe sans soupape piézoélectrique pour la livraison de carburant dans les systèmes d'alimentation DMFC miniaturisés.

Thorsten Schultz et *al* [4]: en 2005, propose L'accroissement de méthanol et de l'eau à travers la membrane électrolytique polymère (PEM) de la pile à combustible à méthanol direct (DMFC) est fait une analysé expérimentalement et théoriquement. Les flux L'accroissement ont étaient mesurées pour des différentes conditions de fonctionnement à l'aide d'une mini-usine en pleine équilibrage de matériel de tous les flux d'entrée et de sortie de DMFC. Les données expérimentales sont comparées aux résultats de simulation obtenus à partir d'un seul modèle mathématique rigoureux dimensionnelle de la DMFC. Dans ce modèle, l'accent se trouve sur la description réaliste de la masse et de transport d'énergie et les propriétés physiques du matériau PEM. Pour le transport de masse, un modèle basé sur les équations de Maxwell-Stefan généralisées est formulé.

Ryszard Wycisk et *al* [5]: en 2006 développé un proposition les membranes conductrices aux Protons pour une pile à combustible à méthanol direct (DMFC) ont été fabriquées à partir de mélanges de Nafion® et polybenzimidazole (PBI) par coulée en solution. Avant la dissolution dans le solvant de coulée, les groupes acides sulfonique du composant Nafion du mélange ont été partiellement échangés par des ions sodium. La dépendance de la conductivité protonique de la membrane et la perméabilité au méthanol sur le degré de substitution de protons Nafion pendant le mélange et la teneur PBI de la membrane finale a été étudiée. On a trouvé que la sélectivité de la membrane (le rapport de la conductivité protonique à perméabilité du méthanol) était le plus élevé (quatre fois celui du Nafion 117) lorsqu'elle est entièrement protonée le Nafion qui a été utilisé au cours du mélange et lorsque la teneur PBI était de 8%. La performance des membranes Nafion PBI (environ 60  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) a été jugée supérieure à celle du Nafion 117 de 5,0 à 1,0 M de méthanol alimenté.

Ho-Young Jung et *al* [6]: en 2006 proposent le poly ether ether ketones (PEEKs) sont sulfoné et utilisé comme liant dans l'électrode pour les études DMFC. L'effet de PEEK suloné (s-PEEK) liant dans la couche de catalyseur sur la performance de la cellule est étudié. Le liant PEEK-s dans l'électrode se révèle être plus efficace dans le maintien de la stabilité à long terme de la performance de la cellule que le liant Nafion classique. La cellule sur la base de l'électrode ayant PEEK-s comme liant a montré une bonne adhérence entre l'électrode et l'électrolyte (membrane PEEK-s), tandis que l'électrode à base de Nafion liant a été décollée de la membrane PEEK-s après la fourniture du carburant pendant un temps prolongé.

Shuang Gu et *al* [7]: en 2006 montré sulfonation poly phthalazinone ether sulfone ketone (SPPEK)) pour des membranes d'échange protonique ont été préparés par sulfonation du PEEK en utilisant l'acide et de l'agent de fumigation d'acide sulfurique. La séparation de SPPEK a été réalisée par précipitation dans l'éther, puis dans l'acétone. Le degré de sulfonation (DS) a été déterminé par échange d'ions ou d'une méthode de titrage conductimétrique. L'étude FTIR et

l'analyse  $^1\text{H}$  NMR ont été utilisés pour confirmer l'appel a été synthétisé avec succès. Les membranes ont été coulées à partir de la solution SPEAK dans la NMP. La stabilité thermique, l'absorption d'eau et taux de gonflement, la conductivité protonique et la perméabilité de méthanol des membranes Speek ont été étudiés. SPPEsk ont une excellente stabilité thermique ( $DS = 28\text{--}132\%$ ;  $T_d$ :  $300\text{--}305\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_g$ :  $287\text{--}301\text{ }^\circ\text{C}$ ), l'absorption d'eau appropriée ( $\leq 78\%$ ) et taux de gonflement ( $\leq 37\%$ ) quand  $DS \leq 81\%$ . La conductivité des membranes SPPEsk augmente avec DS et de la température. La conductivité du SPPEsk 81% et SPPEsk 91% atteindre  $1.3$  et  $3.0 \times 10^{-2}$  S/cm à  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , proche de celle de Nafion115 ( $3.1 \times 10^{-2}$  S/cm) dans les mêmes conditions. Les énergies d'activation apparente de la conductivité  $\Delta E_a$  des membranes avec SPPEsk 81% et SPPEsk 91% sont  $20.5$  et  $22.2$  kJ/mol, respectivement. Ces valeurs sont supérieures à celle de Nafion115 ( $10.8$  kJ/mol). Les membranes SPPEsk présentent une perméabilité au méthanol à  $15\text{ }^\circ\text{C}$  de  $1.3 \times 10^{-7}$  à  $9.7 \times 10^{-8}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  selon les DS de 0 à 99%, ces valeurs sont réduites par un facteur de 32–42 à celui de Nafion 115 membrane ( $4.2 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ) dans les mêmes conditions. Toutes les propriétés ci-dessus (en particulier DS 60-80%) indiquent que ce matériau est prometteur pour une éventuelle utilisation dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons, en particulier dans les piles à combustible à méthanol direct. Membrane éther polyéthers cétone composite sulfoné utilisant de l'acide tungstosilicique supporté sur silice-oxyde d'aluminium pour pile à combustible à méthanol direct (DMFC).

Sang Hoon Joo et *al* [8] : en 2006 présente l'effet de caractère graphitique des carbones mésoporeux ordonnés (OMCs) sur les performances des catalyseurs supportés par l'OMC pour les piles à combustible à méthanol direct (DMFC). Deux échantillons OMC avec mésostructure hexagonale ont été préparés à partir de phénanthrène et de saccharose par un procédé de nano-réplication à l'aide de la silice mésoporeuse comme matrice. Les caractérisations structurales ont montré que les deux OMCs présentait grande surface BET et mésopores uniformes, tandis que la MOC synthétisé à partir phénanthrène présentait une résistance inférieure à la MOC dérivée de saccharose. Les nanoparticules de Pt ont été prises en charge sur les deux OMCs avec une très grande dispersion, la taille des particules a été estimée de moins de 3 nm malgré une forte charge de métal de 60 wt.%. Dans le test de DMFC à cellule unique, l'OMC catalyseurs supportés Pt présentaient des performances beaucoup plus élevé que le catalyseur commercial, qui peut être attribuée à la grande surface et les réseaux de mésopores uniformes de l'OMC. En particulier, il a été constaté que les performances des catalyseurs supportés de l'OMC peuvent être considérablement améliorées par l'abaissement de la résistance de l'OMC.

Z.X. Liang et *al* [9]: en 2006 présentons une méthode de colle simple pour la fabrication d'assemblages membrane électrodes (MEA) pour les piles à combustible à méthanol direct (DMFC). Plutôt que utilisé la méthode de pressage à chaud classique «sec» qui repose uniquement sur le pressage à chaud à haute pression et de la température pour former un MEA, la méthode

«humide» développée dans ce travail introduit un agent de liaison, constitué d'une solution Nafion®, entre une membrane électrolytique polymère (PEM) et une anode / cathode. L'agent de liaison introduit peut fournir une meilleure adhérence et une force de liaison plus forte entre une membrane et une électrode, facilitant ainsi un meilleur contact interfacial entre l'électrode et la membrane Nafion®, ce qui a été démontré par le microscope électronique à balayage (MEB) à la morphologie en coupe transversale de l'AEM, après un long terme de fonctionnement. MEA fabriqué par le procédé de collage est plus stable dans les performances des cellules que celle fabriquée par le procédé de pressage à chaud classique. Enfin, la DMFC avec la MEA fabriqué par le procédé de la colle a été caractérisé par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Suzhen Ren et *al* [10] : en 2006 trouvé les membranes composites silice organique par groupe / Nafion® ont été préparés par la méthode de coulage en utilisant divers additifs, y compris HS (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (SH-), tetraethyl orthosilicate (TEOS) et HS (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -TEOS (HS-TEOS) in Nafion® solutions. Toutes les membranes composites ont un contenu frelaté de 5wt.%. Les expériences SEM indiquées réparties uniformément les particules au sein de toutes les membranes composites Nafion®. Les propriétés des membranes composites en termes de perméabilité du méthanol, conductivité protonique, et le rendement des cellules ont été évaluées par une seule cellule de pile à combustible à méthanol direct (DMFC). Les membranes composites de 125µm SH-TEOS/Nafion® a montré environ 50% de baisse de méthanol crossover par rapport à la membrane de Nafion commercial® 117.

T.H. Kin et *al* [11]: en 2006 établit un travail décrit une méthode transitoire relativement facile d'estimer le taux de L'accroissement de méthanol de la membrane échangeuse de proton (PEM) et l'efficacité de la pile à combustible à méthanol direct (DMFC). Le procédé utilise une DMFC qui comprend une chambre d'anode et de cathode, la PEM disposée entre l'anode et la cathode, et un petit ventilateur de moteur connecté au DMFC. Une solution aqueuse de méthanol est introduite dans la chambre d'anode, lorsque le ventilateur du moteur est actionné en permettant au méthanol de passer vers la cathode. Le taux de recouvrement de méthanol dans la PEM et l'efficacité de DMFC sont obtenus par l'analyse de courant transitoire.

James S. Cooper et *al* [12] : en 2006 proposent les Pt-Ru-W et Pt-Ru-Co systèmes d'alliages ternaires ont été étudiés pour être utilisés comme catalyseurs d'anode dans les piles à combustible à méthanol direct. Plasma de pulvérisation à travers des masques d'ombre a été utilisé pour déposer la composition discrète chimiothèques. Post-dépôt un recuit d'homogénéisation multicouche, avec une interdiffusion des couches a été confirmée par diffraction des rayons X. Les activités des différentes compositions d'oxydation du méthanol à court terme ont été comparées en parallèle par voltamètre cyclique d'une pile électrochimique à canaux multiples. On a constaté que la composition optimale est passée pour les tests finaux. Initialement Pt<sub>25</sub>Ru<sub>0</sub>W<sub>75</sub> et Pt<sub>17</sub>Ru<sub>17</sub>Co<sub>66</sub> ont surperformé le meilleur catalyseur binaire Pt-Ru. Le cyclisme potentiel à 60 ° C a été trouvé pour



modifier les performances de certaines compositions. La performance de Pt-Ru catalyseurs binaires ont été améliorés par ce conditionnement et les compositions ternaires optimales décalée vers  $\text{Pt}_{44}\text{Ru}_{12}\text{W}_{44}$  et  $\text{Pt}_{12}\text{Ru}_{50}\text{Co}_{38}$ . La composition Pt-Ru-W a un pic d'oxydation du méthanol et densité de courant 1,5 de plus de la composition binaire. Le pic de la densité de courant pour la meilleure composition de Pt-Ru-Co est de 2,5 plus de la meilleure composition binaire Pt / Ru.

Jiahua Han et *al* [13]: en 2006 prévue que L'accroissement de méthanol est un grave problème dans une pile à combustible à méthanol direct (DMFC), ce qui entraîne une perte importante de tension et le gaspillage de carburant. En raison de L'accroissement de méthanol, la plupart des piles DMFC doivent fonctionner avec un carburant à très faible concentration de méthanol, mais la concentration de méthanol très faible provoque également une performance de cellules pauvres. Par conséquent, il est très important de trouver les conditions optimales de fonctionnement de la concentration du méthanol. Dans cette étude, le taux de recouvrement du méthanol dans une DMFC est déterminé en mesurant la concentration de dioxyde de carbone à la sortie de la cathode en temps réel. En mesurant les performances des cellules au L'accroissement de méthanol à différentes concentrations d'entrée et différentes conditions de fonctionnement, trois types de caractéristiques sont identifiées dans les relations entre L'accroissement méthanol et la densité de courant. Une analyse plus approfondie de ces relations entre L'accroissement méthanol et la performance cellulaire révèle la concentration de méthanol optimal et d'autres paramètres de fonctionnement, au cours de laquelle la cellule atteint des performances optimales sans encourir excessive crossover méthanol. En outre, les pics transitoires de L'accroissement méthanol ont été identifiés lorsque la tension de la cellule change brusquement. L'analyse de ces pics montre qu'elles sont causées par l'hystérésis de la concentration du méthanol à l'interface entre la couche de catalyseur d'anode et la membrane.

C.Y. Du et *al* [14]: en 2007 se fait une constriction d'une demi-cellule d'une pile à combustible à méthanol direct (DMFC) étant constituée d'une cathode normale et une membrane qui est en contact avec une solution d'électrolyte qui a été mis au point pour étudier l'effet de L'accroissement de méthanol sur le comportement de la cathode. Les potentiels de circuit ouverts, les profils de voltamètre cyclique, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), résultant de la réaction de réduction d'oxygène (ORR) avec / sans l'effet de la réaction d'oxydation du méthanol (MOR), ont été mesurés. Les mesures transitoires ont indiqué que le potentiel de circuit ouvert et de l'électrode présentent des oscillations importantes lorsque le MOR anodique a été superposée à l'ORR cathodique, qui explique les instabilités qui peuvent être rencontrées dans l'opération pratique de DMFC. Les résultats de l'état d'équilibre ont confirmé que la présence de méthanol à la cathode conduit à un effet d'empoisonnement significatif sur le taux de réponse, en particulier lorsque le DMFC fonctionne à des concentrations et des débits plus élevés du méthanol à des potentiels inférieurs. Le plus important c'est que la demi-cellule a été avéré être

idéal pour l'étude EIS d'électrodes DMFC parce que le système facilite non seulement un contrôle potentiel précis, mais reflète également le processus de transport de masse réelle qui se produit dans DMFC<sub>s</sub> pratiques.

T.Z. Yan et *al* [15] : en 2007 effectué un modèle d'écoulement diphasique a été développé pour les piles à combustible d'alimentation liquide méthanol (DMFC) pour évaluer les effets de divers paramètres de fonctionnement sur les performances de DMFC. Dans cette étude, un modèle bidimensionnel homogène général est décrit en détail pour les deux couches poreuses et des canaux de fluide. Ce modèle tient en compte pour un écoulement de fluide, la cinétique électrochimique, la distribution de densité de courant, hydrodynamiques, de transport multi-composants, et du L'accroissement méthanol. Il commence à partir des équations de transport de base, y compris la conservation de la masse, le transport de quantité de mouvement, l'équilibre énergétique et la conservation de la concentration des espèces dans les différents éléments du sandwich à la pile à combustible, ainsi que les équations pour le potentiel de phase de la membrane et les couches de catalyseur. Ces équations sont couplées avec une cinétique de réaction chimique en introduisant divers termes sources. On constate que toutes ces équations sont sous une forme très similaire, sauf les termes sources. Sur la base de cette observation, toutes les équations peuvent être résolues en utilisant la même formulation numérique dans le domaine unique sans prescrire les conditions aux limites aux différentes interfaces entre les différents éléments de la pile à combustible. Les résultats des simulations numériques, comme le champ de vitesse, la distribution de densité de courant locale et de la variation de concentration des espèces le long du d'écoulement de canal, dans différentes conditions de fonctionnement sont calculées. La performance de la DMFC affectée par divers paramètres tels que la température, la pression et la concentration en méthanol est étudiée dans le présent document. Les résultats numériques sont encore validés avec les données expérimentales.

Chang Hyun Lee et *al* [16] : en 2007 Proposent les nanoparticules inorganiques dans les membranes nanocomposites affectent de manière significative sur les caractéristiques de ces membranes, telles que les protons et sur le comportement de transport de méthanol, la durabilité de la membrane, et la performance d'une seule cellule électrochimique. Par conséquent, les nanoparticules inorganiques devraient être choisies délibérément pour fabriquer des membranes composites avec des propriétés souhaitables pour DMFC. Dans cette étude, les poly arylène éther sulfone sulfoné (SPACES) et la silice fumée hydrophile (SiO<sub>2</sub>) ont été utilisés en tant que matrice polymère et nanoparticule inorganique, respectivement. Les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> ont des différentes zones de surface (150, 200, 300 et 380 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) et de dimensions de particules moyennes (7, 12 et 14 nm). Les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> sont uniformément dispersées dans l'espace de la matrice à l'aide d'un tensioactif non ionique (Pluronic® L64). Fait intéressant, les particules de SiO<sub>2</sub> avec haute et petite taille des particules ont montré les meilleurs résultats: conductivité

protonique élevée, longue durée de vie de la membrane dans des conditions d'oxydation, une bonne stabilité dimensionnelle, la performance exceptionnelle d'une cellule unique, et une réduction de croisement de méthanol. En outre, la teneur  $\text{SiO}_2$  joue un rôle important dans les microstructures et les propriétés de la membrane comme la conductivité protonique et le comportement du méthanol comme barrière. Une teneur excessive  $\text{SiO}_2$  a provoqué une grande agrégation de ces particules, en conduisant à la détérioration des propriétés mécaniques des membranes nanocomposites. Dans la présente étude, le contenu  $\text{SiO}_2$  optimale pour maximiser le rendement des piles à combustible de ces membranes nanocomposites actuelles était 2 wt.%.

Y.H. Chan et *al* [17] : en 2007 présenté le fonctionnement d'une cellule passive à méthanol direct (DMFC) avec une concentration élevée en méthanol est souhaitable, car cela augmente la densité d'énergie du système de piles à combustible et se traduit par une plus longue autonomie de là. Cependant, l'augmentation de la concentration en méthanol est limitée par l'effet négatif de L'accroissement méthanol dans la conception classique. Pour surmonter ce problème, nous proposons un nouveau système d'alimentation en carburant auto-régulé qui permet non seulement au DMFC passive pour fonctionner avec une solution de méthanol à haute concentration sans grave de L'accroissement du méthanol, mais permet également une auto-régulation du débit de méthanol d'alimentation. Les résultats expérimentaux ont montré que ce système d'alimentation avec une forte concentration de méthanol de 12,0 M a abouti à la même performance que celle du DMFC conventionnel fonctionnant avec une solution de 4,0 M de méthanol. Par ailleurs, en raison de la densité d'énergie accrue, la durée de fonctionnement de la cellule avec ce nouveau système a été aussi longtemps que 10,1 h, doublant celui de la conception classique (4,4 h) à un volume de réservoir de carburant donné. Il a également été démontré que ce système d'alimentation en carburant passive pourrait réussir à auto-réguler le débit d'alimentation en carburant en réponse à la variation de la décharge des courants.

Alfred Lam et *al* [18]: en 2008 prévue que un assemblage d'électrode à membrane classique (MEA) pour une pile à combustible à méthanol direct (DMFC) est constitué d'une membrane électrolytique polymère (PEM) comprimé entre une anode et cathode. Limitations avec cette conception classique comprennent: le coût, croisement de carburant, la dégradation de la membrane ou de contamination, les pertes ohmiques et limite de phase triple (TPB) et la réduite des sites actifs pour catalyseur situé loin de l'interface électrode / membrane. Dans ce travail, une nouvelle architecture d'ensemble membrane-électrode a été étudiée. L'approche a montré que le carburant et évolutive à un agencement classique de pile à combustible bipolaire. La configuration sans membrane présente des performances comparables à une ambiance classique (25 ° C, 1 atm) DMFC de respiration aérienne. Cependant, il présente les avantages supplémentaires d'une conception simplifiée, l'élimination de la membrane (une charge de composants significatifs) et de carburant améliorée et l'utilisation du catalyseur à travers l'extension de la zone de catalyseur actif.

G. Gnana Kumar et al [19] : en 2008 Proposent les membranes nanocomposites Poly-(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene), (PVdF-HFP)/Nafion ionomer/aluminum oxy hydroxide ont été préparées par le technique d'inversion de phase. Les membranes résultantes ont été soumises à l'infrarouge et l'analyse thermogravimétrique et on a déterminé la conductivité protonique et la perméabilité de méthanol. Les mesures des infrarouges spectroscopiques ont révélé la présence des groupes acide sulfonique dans les membranes composites. La stabilité thermique et la conductivité ionique des membranes polymères ont été fortement modifié par l'addition de  $\text{AlO}[\text{OH}]_n$ . Bien que le PVDF-HFP/Nafion/ $\text{AlO}[\text{OH}]_n$  membranes composites ont une conductivité protonique modérée il a faible perméabilité au méthanol et peut être considéré comme un candidat pour les applications DMFC.

Tongtao Wang et al [20]: en 2008 Remarque un méthanol perméation est l'un des problèmes clés pour une pile à combustible à méthanol direct (DMFC). Il est nécessaire de modifier la structure de la cathode de l'ensemble membrane-électrode (MEA). Par conséquent, un nouveau MEA avec cathode à double couche catalyseur a été préparé dans le présent document. Le catalyseur à double couche se compose de Pt Ru noir comme couche de catalyseur interne et Pt noir comme couche de catalyseur externe. La couche de catalyseur interne est préparée pour l'oxydation du méthanol imprégné de l'anode. Les résultats indiquent que ce catalyseur à double couche réduit les effets de L'accroissement de méthanol et assimilé les pertes potentielles mixtes. La performance de MEA avec la cathode catalytique à deux couches est  $52.2 \text{ mWcm}^{-2}$ , ce qui constitue une amélioration remarquable par rapport à la performance de la MEA a cathode traditionnelle. Le facteur clé responsable de l'amélioration des performances est l'optimisation de la structure d'électrode.

Tae Jung Ha et al [21] : en 2008 Proposent un contrôle adéquat sur la concentration de méthanol est nécessaire dans l'exploitation de la pile à combustible à méthanol direct (DMFC) de systèmes, parce que la performance et l'efficacité énergétique de ces systèmes sont principalement une fonction de la concentration de méthanol. Pour cela nous avons construit une commande logique sans capteur qui peut fonctionner sur la base de l'estimation des taux de consommation de méthanol dans un DMFC. Les taux de consommation de méthanol sont mesurés dans une cellule, et les données résultantes sont alimentées comme une entrée au programme de commande pour calculer la quantité de méthanol nécessaire pour maintenir la concentration en méthanol à une valeur de consigne dans les conditions opératoires données d'une cellule. Le contrôle des capteurs a été appliqué à un système DMFC utilisé avec une grande taille pour une seule cellule et la concentration de méthanol doit être contrôlée de manière stable à des concentrations cibles, même si il y a des écarts par rapport aux valeurs cibles.

R. Rashidi et al [22] : en 2008 Proposent cette étude examine la faisabilité de la mise sous tension d'une gamme d'appareils portables avec une pile à combustible à méthanol direct (DMFC).

L'analyse comprend une comparaison entre une batterie Li-ion et DMFC pour fournir la puissance à un ordinateur portable, un caméscope et un téléphone cellulaire. Une étude paramétrique des systèmes pour une période d'exploitation de 4 ans est effectuée. Selon les hypothèses retenues pour les deux la batterie Li-ion et le système DMFC, le coût de la batterie est inférieur à la DMFC au cours de la première année de fonctionnement. Toutefois, d'ici la fin de 4 ans de temps de fonctionnement, le système DMFC coûterait moins cher. Les comparaisons de poids et de coût montrent que le système de pile à combustible occupe moins d'espace que la batterie pour stocker une plus grande quantité d'énergie. Le poids des deux systèmes est presque identique. Enfin, les émissions de CO<sub>2</sub> peuvent être réduites par un rendement exergetique plus élevé de la DMFC, ce qui conduit à une amélioration de la durabilité.

Chun-Chen Yang et *al* [23]: en 2008 Proposent un roman d'alcool de polyvinyle / hydroxyapatite (PVA / PAH) de la membrane polymère composite a été préparé par la méthode de processus de mélange et de la solution coulée directe. Glutaraldéhyde (GA) a été utilisé comme élément de réticulation pour la membrane polymère composite afin d'améliorer la stabilité thermique et mécanique et chimique, et pour réduire le taux de gonflement. Les propriétés caractéristiques des membranes polymères composites PVA / PAH ont été examinés par analyse gravimétrique thermique (TGA), diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM), la spectroscopie micro-Raman et méthode d'impédance en courant alternatif. DMFC alcalin, comprenant une électrode de cathode à air avec MnO<sub>2</sub> encres de carbone, une électrode d'anode avec PtRu encres noires sur la matrice de Ti-filet et la membrane polymère composite PVA / PAH, a été assemblé et étudié. Il a été constaté que le DMFC alcalin à l'aide d'une nouvelle membrane de polymère (n'est pas cher) de PVA / PAH composite a montré une bonne performance électrochimique à température et pression ambiante.

A.F. Ismail et *al* [24]: en 2008 présenté une nouvelle membrane composite ont été préparées en utilisant des polyéther-éther-cétone sulfonée (SPEEK) charges de polymère et inorganique développés à partir de l'acide tungstosilicique (SiWA) chargé sur silica-aluminium oxide (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composite. SiWA a été fixée sur la structure stable (oxyde composite) de sorte qu'il est devenu insoluble dans l'eau. Les polymères SPEAK ont été caractérisés par H RMN et FTIR. L'analyse DRX a été réalisée sur le proton inorganique conduisant les charges pour révéler l'existence d'une interaction entre SiWA et de l'oxyde composite. La membrane avec ces propriétés structurales et ca morphologies surfacique ont été caractérisés avec SEM et leurs performances ont été examinées en termes de conductivité protonique, l'absorption d'eau et de perméabilité de méthanol. Il a été constaté que la présence de charges minérales conduit à la fois l'absorption d'eau élevée et une conductivité protonique (valeur maximale  $6.1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ). Les valeurs de faible perméabilité au méthanol ont été enregistrées pour les membranes qui sont apparues en tant que matériau très prometteur pour être utilisé dans DMFC.

Chun-Chen Yang et *al* [25]: en 2009 proposent une nouvelle membrane d'électrolyte polymère nanocomposite composé de PVA matrice polymère et nanométrique montmorillonite (MMT) comme charge, a été préparée par un procédé de coulée en solution. Les propriétés caractéristiques de la membrane polymère nanocomposite PVA / MMT ont été étudiés par analyse thermique gravimétrique (TGA), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse mécanique dynamique (DMA), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie micro-Raman et l'adaptateur procédé impédance AC. Le polymère PVA directement mélangé avec une charge de MMT nanométrique (2–20 wt.%) a montré une bonne conductivité ionique, thermique, et des propriétés mécaniques. La valeur de la conductivité ionique la plus élevée pour la membrane nanocomposite de polymère acide PVA en (10 wt.%). De MMT était d'environ de  $0,0368 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $30 \text{ C}^\circ$ . La valeur de perméabilité du méthanol (P) était  $3-4.10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Il a été révélé que l'addition de charges nanométriques MMT dans la matrice de PVA peut nettement améliorer les propriétés électrochimiques de la membrane nanocomposite PVA / MMT. En effet, la membrane de polymère nanocomposite PVA / MMT semble être un bon candidat pour les applications DMFC.

Hou-Chin Cha et *al* [26] : en 2009 cette étude est sur la durabilité des piles à combustible à méthanol direct (DMFC<sub>S</sub>). Trois indices de performance, y compris la dégradation permanente, la dégradation temporaire et les variations de tension sont proposés pour qualifier la durabilité des DMFC. Le taux de décroissance associée à la dégradation permanente résulte de la défaillance et la dissolution de ces mécanismes, la croissance et l'empoisonnement du catalyseur, tandis que la dégradation temporaire reflète la suppression de la propriété hydrophobe de la couche de diffusion gazeuse (GDL). Cependant, les fluctuations de tension révèlent des résultats différents qui ne peuvent pas supporter le phénomène de dégradation. Dans cette étude, les méthodes d'examen qui sont le microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (XRD) sont utilisées pour contrôler l'augmentation de la taille moyenne des particules dans le catalyseur anodique et cathodique. La teneur en Ru dans le catalyseur d'anode et la surface spécifique (SSA) de catalyseurs anodique et cathodique diminuent après un long terme de fonctionnement. En outre, le croisement de Ru du côté de l'anode vers le côté de cathode est révélé par analyse de dispersion d'énergie aux rayons X (EDX). L'activité électro-catalytique de la réaction d'oxydation du méthanol (MOR) à l'anode est contrôlée à être plus faible après l'essai de durabilité par voltamètre cyclique (CV). En outre, les zones électrochimiques (ECAs) de l'anode et de la cathode catalyseurs sont évaluées par l'hydrogène-désorption. SSA est une simple perte en raison de l'agglomération et la croissance des particules de catalyseur, bien sûr, est inférieure à la perte de la CEA. Les observations aideront à élucider le mécanisme d'échec de l'ensemble d'électrode membrane (MEA) dans des tests de durabilité, et contribuer ainsi à prolonger la durée de vie des DMFC.

Jin Seok Yang et *al* [27]: en 2009 étude dans ce travail, les capteurs de méthanol ont été fabriqués en utilisant du Pt de catalyseur-électrode ou le niveau de la réponse électrochimique a été

analysé. Ce type de capteur peut être applicable à la détection de la concentration de méthanol en temps réel. Lorsque nous avons mesuré le capteur de méthanol avec 5 nm de Pt, nous pourrions obtenir  $2,00 \times 10^{-6}$ ,  $3,06 \times 10^{-6}$  et  $6,25 \times 10^{-6}$  A de valeur de courant électrique pour la concentration de méthanol de 1, 2 et 3 moles, respectivement. La tension mesurée est de 1V. Pour optimiser le niveau de Pt électrode-catalyseur de point de sensibilité, les électrodes ont été faites dans la forme H-grille. La distance entre les électrodes a été conçue pour 80, 150 et 300 pm, respectivement. Quand on a mesuré les caractéristiques courant électrique -tension du capteur de méthanol avec 2 M de méthanol, il était  $3,06 \times 10^{-6}$ ,  $2,02 \times 10^{-6}$  et  $1,50 \times 10^{-6}$  A, à 80, 150 et 200  $\mu\text{m}$ , respectivement. Ainsi, il est suggéré que la réponse plus efficace du méthanol est possible lorsque la distance entre les électrodes est réduite.

Suk Joo Bae et *al* [28]: en 2009 proposé de nouveau modèle de prédiction pour décrire les non-linéaires des chemins de dégradation des performances des assemblages' membrane-électrodes (AME) dans la pile à combustible à méthanol direct (DMFC): un modèle bi-exponentielle avec des coefficients aléatoires. Le modèle bi-exponentielle est construit sur une base mathématique représentant la cinétique de second ordre. La variation de la performance entre les repas est incorporée par des coefficients aléatoires dans le modèle proposé. Un test du rapport de vraisemblance est séquentiellement exécuté pour sélectionner des effets aléatoires dans le modèle aléatoire des coefficients non linéaire. Les résultats d'analyse indiquent que l'estimation de la fiabilité peut être considérablement améliorée en utilisant le modèle aléatoire non linéaire des coefficients pour incorporer deux caractéristiques de dégradation hétérogènes des performances de MEA pendant le fonctionnement continu de DMFC. Les intervalles de confiance des distributions défaillance temporelle sont obtenus par la méthode d'amorçage paramétrique.

G. Pe´rez et *al* [29]: en 2009 des nouveaux électrocatalyseurs en carbone supporté de Pt / Cr / Ru avec des procédés de préparation distinctes ont été étudiées à l'aide des différentes techniques spectroscopiques et électrochimiques. En ce sens, la réaction de réduction de l'oxygène et de l'oxydation du méthanol ont été analysés au moyen des méthodes dynamiques des fluides. Pt<sub>7,8</sub>/Ru<sub>1,3</sub>/Cr<sub>0,5</sub> and Pt<sub>8,0</sub>/Ru<sub>2,0</sub>/Cr<sub>0,1</sub> étaient les substrats les plus intéressants qui ont étaient préparés, sur lesquels le premier présente les meilleures propriétés catalytiques pour l'oxydation du méthanol et la seconde le meilleur rendement à la réaction de réduction de l'oxygène. Les ordres de réaction pour la réduction d'oxygène obtenus égale à ½ à des potentiels inférieurs à 0,80 V pour les deux catalyseurs. Les courbes de polarisation pour cette réaction représentés deux pentes de Tafel, à savoir 0,09 V dec<sup>-1</sup> supérieur à 0,08 V et 0,020 V dec<sup>-1</sup> inférieure à 0,8 V pour les deux catalyseurs.

Une analyse du mécanisme la plus probable pour la réduction de l'oxygène a été proposée sur la base de ces ordres de réaction et les pentes de Tafel.

S. Basri et al [30]: en 2009 Remarque le coût associé à une pile à combustible à méthanol direct (DMFC) est le principal inconvénient de sa commercialisation. Pour résoudre ce problème, l'objectif principal de cette étude est de minimiser le coût des micros DMFC pour les applications portables. Le modèle a été couplé à une optimisation non linéaire contrainte pour déterminer une conception optimale de la DMFC en ce qui concerne les paramètres géométriques de l'anode et de la cathode, la concentration en méthanol, la densité de puissance, le chargement du catalyseur, etc. L'optimisation a été réalisée en utilisant Matlab pour minimiser la différence entre la puissance d'entrée requise et l'optimum de puissance. Les caractéristiques optimales de DMFC ont été résolues en utilisant une simulation de la PNL. Les sorties ont été vérifiées par les deux résultats expérimentaux et de modélisation. Ces résultats dynamiques d'optimisation fournissent un des paramètres de conception optimale pour les propriétés physiques de DMFC nécessaires pour générer l'application portable. Enfin, une analyse des coûts a également été prise en compte dans cette étude.

**Tableau 1.1— La conductivité et L'accroissement de méthanol des différentes membranes composites.**

Ref.	Nanocomposites	Phénomène de croisement (L'accroissement de méthanol ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ))	conductivité protonique ( $\text{s/cm}$ )	Densité puissances ( $\text{mAcm}^{-2}$ )
[8]	ether sulfone ketone) (SPPEK)	$1.3 \times 10^{-7}$ à $9.7 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-2}$ à $3.0 \times 10^{-2}$	
[12]	polyéther-éther-cétone sulfoné à l'acide tungstosilicique supporté sur silice- l'aluminium oxydé	perméabilité de méthanol plus faible	$6.1 \times 10^{-2}$	
[13]	sulfone Poly (arylène éther sulfone)-silice SPAES-SiO <sub>2</sub>	$1.35 \times 10^{-5}$	$1.11 \times 10^{-1}$	234.8



[14]	poly-(vinylidene fluorid-hexa fluoropropylene) (PVdF -HFP)/nafion inomere/aluminium oxyhydroxyde	$1.4 \times 10^{-7}$ à $6.2 \times 10^{-8}$	$5 \times 10^{-3}$	
[31]	Sulfonated polyimide (SPI) membranes	Reduced Methanol crossover 0.03- 0.075 par rapport au Nafion	la conductivité protonique de la SPI est comparable à celle du Nafion®.	$>0.1 \text{ mAc m}^{-2}$
[32]	Nafion- polybenzimidazole	$<3.6 \times 10^{-6}$ $>10^{-7}$	$<0.11 >0.015$	$>0.8 \text{ mAc m}^{-2}$
[33]	sulfonés poly (éther éther cétone) (SPEEKs) nitrés S63N38	$4.72 \cdot 10^{-7}$ à $77 \cdot 10^{-7}$	$\approx 0085$	24-29 ( $\text{mV cm}^{-2}$ )
[23]	poly sulfoné réticulé (arylène éther sulfone)	$1.59 \times 10^{-7}$ à $4.14 \times 10^{-7}$	0.1 à 0.093	Faible densité
[34]	polyimides sulfonés de naphtalène	$< 2 \times 85 \cdot 10^{-7}$	$7.9 \times 10^{-3}$ à $7.2 \times 10^{-2}$	Faible densité
[35]	Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers	$6.1 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{-3}$	

---

## **Conclusion**

À partir de cette étude on a constatés que la membrane composite en Poly (vinylidene fluoride-hexafluor opropylene) (PVdF-HFP)/Nafion ionomer/ aluminium oxy hydroxide (Le PVdF-HFP est principalement utilisé dans des applications critiques qui nécessitent une excellente résistance chimique, une haute pureté et d'excellentes propriétés mécaniques. PVdF-HFP a une très bonne résistance à la reptation, supérieure à celle des autres polymères fluorés). Cité dans l'article [14] est le bon choix à cause de ces performances importantes en ce qui concerne la perméabilité au méthanol qui est une valeur moyenne acceptable, l'accroissement de méthanol avec ça valeur très faible et la conductivité protonique importante. Avec ces paramètres qu'on va les remplacer dans notre code de calcul ce nanocomposite deviendra promoteur au future.

# **Chapitre 02**

## **Généralités sur les piles à combustible**

## Introduction

Nous débutons le chapitre par une description de la problématique énergétique et environnementale. L'énergie provenant de l'hydrogène est un des meilleurs choix en matière d'énergie propre à condition de savoir la transformer en énergie électrique, ce que permet la pile à combustible. Nous retracerons brièvement l'historique de la pile à combustible. Par la suite, nous présenterons les caractéristiques intéressantes de la pile à combustible de type DMFC (direct méthanol fuel celle) basse température, légèreté et facilité de construction et de transport. Les éléments de base impliqués dans les systèmes des piles à combustible sont décrits. Un bref aperçu des différents types des piles à combustible, caractéristiques majeure, avantages et inconvénients sont présentées ainsi que, le marché perspectif pour le méthanol fuel cell.

### 2.1 Problématique énergétique et hydrogène

#### 2.1.1 Problématique énergétique

Avec le développement de l'industrie depuis plusieurs décennies, nous consommons de plus en plus de ressources d'énergies pour pouvoir satisfaire les besoins croissants en énergie de la population. Presque 80% de la production mondiale d'énergie provient du charbon, du pétrole, du gaz naturel et le reste du nucléaire, etc. L'épuisement de ces ressources devient un problème qui préoccupe chacun d'entre nous, les questions énergétiques recouvrent à l'heure actuelle deux domaines. L'un est lié au risque d'épuisement des ressources fossiles et fissiles, notamment celle du pétrole qui au rythme actuel de consommation, est prévue dans un siècle ou moins. L'autre est le problème de la pollution environnementale, notamment l'émission de CO<sub>2</sub> (gaz à effet de serre) et de gaz polluants (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, photofluorographies, particules solides, etc.), provenant des véhicules de transport ou de l'entreprise industrielle (voir Fig.2.1).

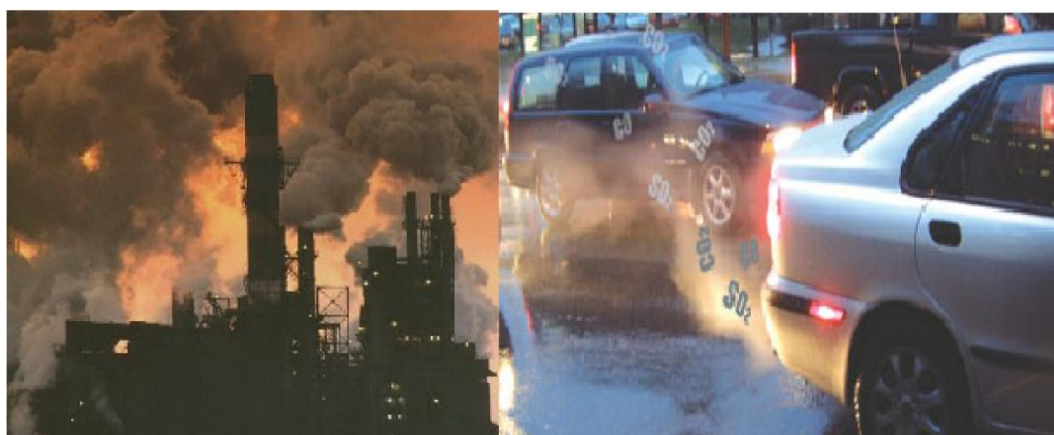


Fig.2.1— Pollution environnementale [36].

Depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, de plus en plus de CO<sub>2</sub> est libéré (voir Fig.2.2), il est désormais important de stopper cette progression et de la réduire le plus possible.

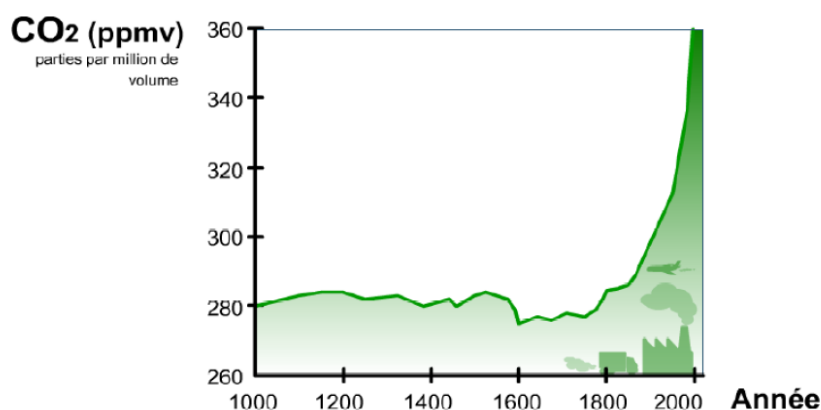


Fig.2.2—Accroissement de CO<sub>2</sub> depuis le 19<sup>ème</sup> siècle [36].

### 2.1.2 Technologie d'hydrogène

Face à l'accroissement incessant de la consommation énergétique et aux problèmes environnementaux qu'il soulève, il est urgent d'opérer des choix de société. Deux solutions sont proposées. Un est de réduire la consommation globale d'énergie. Plusieurs gouvernements, conscients de cette situation, se sont mis d'accord au Japon en 1997 et ont signé le Protocole de Kyoto qui vise à réduire et à stabiliser les émissions du CO<sub>2</sub> pour la période 2008-2012, à des valeurs correspondant à 1990. Malheureusement, on connaît les limites de ces accords.

La seconde solution consiste à développer des technologies nouvelles plus favorables à l'environnement. L'énergie d'hydrogène apparaît comme l'une des solutions les plus prometteuses car elle présente plusieurs caractéristiques intéressantes :

- énergie efficace : par rapport au pétrole ou au charbon, l'hydrogène de poids équivalent libère environ 3 fois plus d'énergie que le pétrole, environs 6 fois plus d'énergie que le charbon.
- énergie propre : production d'eau sans pollution.
- source fiable : l'hydrogène est très abondant et très accessible dans la nature.

Grâce aux nombreux avantages, l'hydrogène est une énergie très respectueuse de l'environnement. La recherche de nouvelles technologies d'utilisation a été encouragée et entreprise, afin de développer des systèmes de conversion ou de production d'énergie électrique.

Les piles à combustible apparaissent comme l'une des meilleures solutions pour la transformation de l'hydrogène en énergie électrique.

## 2.2 Historique

La première pile à combustible, elle fut revendiquée par «Sir William Grove» en 1845 (voir Fig.2.3) Celui-ci en avait réussi la première expérience en 1839 tandis que le principe de base avait été constaté dès 1838 par « Christian Friedrich Schoenbein ». Ce dernier travaillait en effet sur l'électrolyse de l'eau. Il avait constaté par hasard qu'un courant électrique se formait en sens inverse à la coupure de l'alimentation électrique.

La découverte de ces piles resta ensuite dans l'oubli durant plusieurs années, tandis que l'utilisation des machines thermiques prenait de l'ampleur. Certains scientifiques ont cependant poursuivi les recherches afin de perfectionner leur principe. En 1889, «Mond et Langer» introduisaient des catalyseurs en platine. En 1921, «Baur» fabriqua une cellule fonctionnant à 1000°C pour accélérer le processus chimique par la température.

Toutes ces recherches ainsi que l'utilisation de plusieurs types des matériaux, ont ensuite donné naissance à plusieurs familles de piles à combustibles, disponibles aujourd'hui.

A partir de 1953, il y eut un regain d'intérêt pour cette technologie. L'utilisation de nouveaux matériaux mena à la fabrication de prototypes de piles fonctionnant à des températures voisines de 100 ou 200°C. Les pressions internes de ces piles pouvaient aussi rester en dessous des 40 atmosphères. A ce stade de développement, la technologie fut exploitée en 1963 par l'agence spatiale américaine « NASA » dans le programme spatial habité « Gemini »

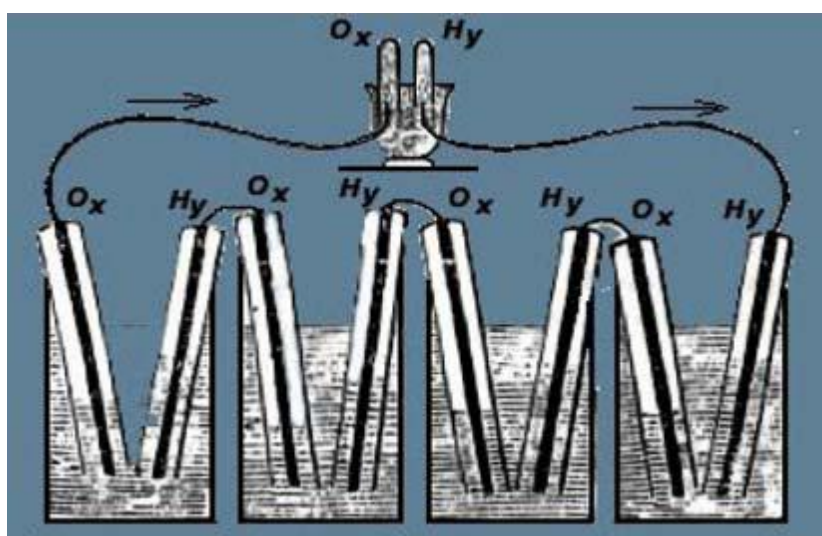


Fig.2.3— La pile à combustible de William Grove [36].

### 2.3 Pile à combustible

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur. Depuis cette découverte, différents types de piles à combustible ont été inventés fonctionnant à des températures pouvant aller de quelques dizaines de degrés Celsius à plus de 1000 °C, selon l'électrolyte utilisé.

À l'instar de toute pile électrochimique ou batterie, la pile à combustible est composée de deux électrodes et d'un électrolyte. Toutefois, bien que les piles à combustibles aient un comportement et des caractéristiques semblables à celles d'une batterie, les deux systèmes diffèrent sur de nombreux points. Une batterie est un dispositif de stockage d'énergie.

Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode reliés par l'intermédiaire d'inter connecteurs (ou plaques bipolaires) formant ainsi une « stack » (ou module) (voir Fig.2.4).

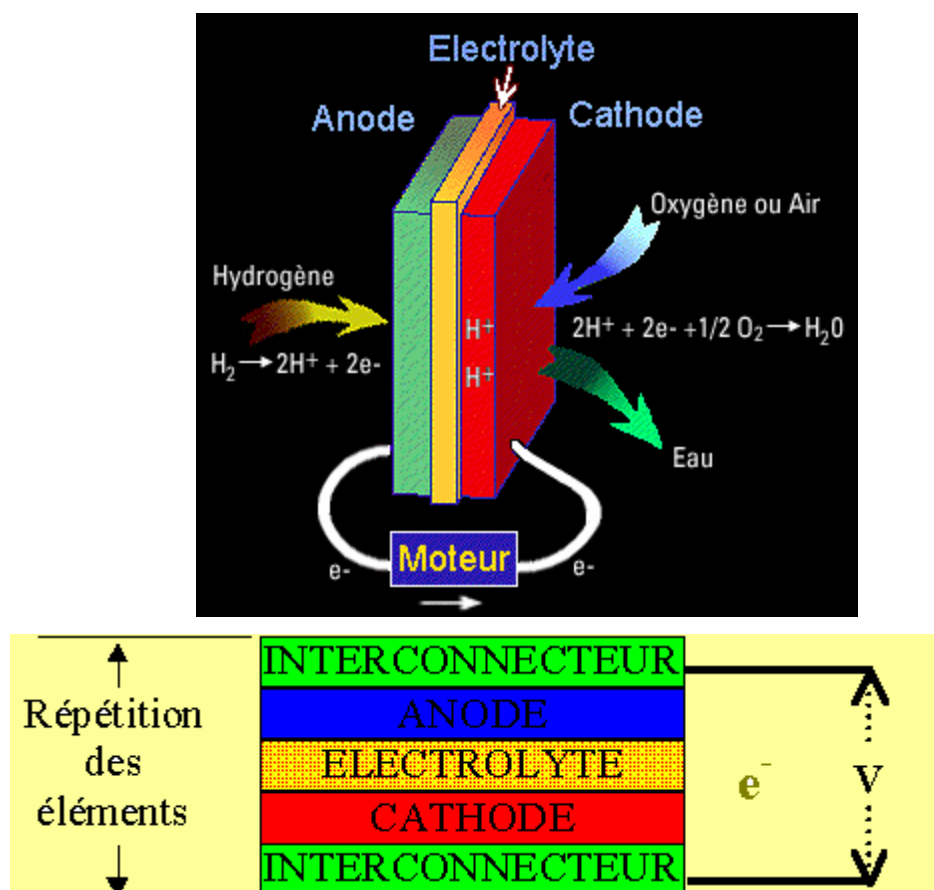


Fig.2.4– Composition d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible [37].

### 2.4 Les différents types de pile à combustion

Les piles à combustible sont généralement classifiées par le type d'électrolyte utilisé. Une exception dans cette classification est la pile de type DMFC (Direct Méthanol Fuel Cell) qui est en

fait une PEMFC, mais utilisant comme carburant du méthanol qui est directement envoyé à l'anode. Une autre caractéristique utilisée pour classer les piles à combustible est leur température de fonctionnement, on distingue ainsi les piles à basse température et les piles à haute température (voir Tableau 2.1).

**Tableau 2.1— Comparaison des différents types de piles à combustible**

<b>pile à combustion</b>	<b>Électrolyte</b>	<b>Type de charge transférée</b>	<b>Température de fonctionnement (en °C)</b>	<b>Combustible</b>
<b>PEMFC</b>	Membrane à échange de protons	$H^+$	20-80°C	$H_2$
<b>DMFC</b>	Membrane à échange de protons	$H^+$	20-80°C	Méthanol
<b>AFC</b>	Solution KOH	$OH^-$	60-220°C	$H_2$
<b>PAFC</b>	Acide Phosphorique	$H^+$	200°C	$H_2$
<b>MCFC</b>	Mélange de $Li_2CO_3$ et de $KCO_3$ fondu dans une matrice $LiAlO_2$	$CO_3^{2-}$	650°C	$H_2$ produit à partir d'hydrocarbures
<b>SOFC</b>	Oxyde de zircon stabilisé $ZrO_2$ et yttrium $Y_2O_3$	$O^{2-}$	600-1000°C	$H_2$ et $CO$ produit à partir d'hydrocarbures

#### **2.4.1 La Pile à membrane électrolyte polymérique (PEMFC)**

Les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) sont actuellement le type de pile le plus étudié. Elles portent également d'autres noms: SPEFC (Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell), Solid Electrolyte Fuel Cell ou encore Ion Exchange Membrane Fuel Cell (IEMFC). Elles présentent en effet de nombreux avantages tels que leur insensibilité au  $CO_2$ , leur faible température de fonctionnement qui permet des démarrages rapides et une grande souplesse de fonctionnement (applications portables et de transport) et leur large gamme de puissance possible. Cependant, elles présentent encore de nombreux problèmes qui doivent être réglés : notamment sa sensibilité au  $CO$ , son coût global (catalyseurs platinés, plaques bipolaire en graphite et membrane protonique) et la faible température de fonctionnement qui ne permet pas de valoriser la chaleur en particulier pour les applications stationnaires



### **2.4.2 La pile à méthanol direct (DMFC)**

Les DMFC (Direct Méthanol Fuel Cell) sont un type de pile à part : à la différence des autres piles où l'hydrogène est oxydé à l'anode, elles sont alimentées directement en méthanol. Le méthanol est en effet l'un des rares réactifs avec l'hydrogène (ainsi que le glycol, l'ammoniac ou l'hydrazine) qui ait des caractéristiques d'oxydation suffisamment intéressantes pour pouvoir être utilisé dans les piles à combustible fonctionnant à basse ou moyenne température.

C'est un type de pile relativement nouveau et de nombreuses et significatives améliorations ont déjà été réalisées ces dernières années au niveau du cœur de pile (densité, puissance, rendement, durée de vie).

### **2.4.3 La pile alcaline (AFC)**

Les piles AFC (Alkaline fuel cell) sont utilisées depuis les années 50, elles se trouvaient à bord des premiers vols spatiaux habités. Depuis, elles ont été utilisées dans les applications spatiales (Apollo), automobiles et militaires (sous-marins et véhicules armés).

### **2.4.4 La pile à acide phosphorique (PAFC)**

La pile à combustible à acide phosphorique est le système le plus avancé dans le développement et la commercialisation. Elle est principalement utilisée pour des applications stationnaires, en tant que générateur électrique. Des centrales électriques de type PAFC, avec une puissance fournie comprise entre 5 et 20 MW, ont été installées dans différents endroits dans le monde pour fournir de l'électricité, du chauffage et de l'eau chaude à certains villages, usines ou hôpitaux.

Les avantages des PAFC sont sa facilité de fabrication, sa stabilité thermique et chimique et la faible volatilité de l'électrolyte aux températures de fonctionnement (entre 150 et 220°C). Ces facteurs ont facilité le développement commercial de ce type de système.

Les réactions qui se produisent dans une PAFC sont les mêmes que dans le cas de la PEMFC, avec des températures de fonctionnement variant de 150 à 220°C.

### **2.4.5 La pile à carbonates fondus (MCFC)**

Les MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) ou piles à carbonates fondus font partie avec les SOFC des piles "haute température". Elles trouvent leur application dans la cogénération de moyenne à forte puissance, voire de production uniquement d'électricité. Leur développement a commencé plus récemment, elles sont donc considérées comme des piles de seconde génération.

### **2.4.6 La pile à oxyde solide (SOFC)**

Le principe de fonctionnement des SOFC est basé sur le mécanisme suivant: l'oxygène est dissocié à la cathode en  $O^{2-}$ , puis l'anion migre à travers l'électrolyte conducteur ionique à haute

température et va se combiner à l'anode avec l'hydrogène, ou le monoxyde de carbone, pour former de l'eau et libérer des électrons.

La caractéristique principale des SOFC réside donc dans leur haute température de fonctionnement (600 à 1000 °C) nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique. Cette température présente un double avantage. Elle permet d'abord l'utilisation directe d'hydrocarbures, qui pourront être facilement reformés en se passant de catalyseur à base de métaux nobles. Elle produit d'autre part une chaleur élevée facilement exploitable en cogénération, le rendement pouvant atteindre ainsi 80%. Mais elle présente également un inconvénient, la mise en température est longue et complique toute utilisation à cycles courts et répétitifs (comme dans le cas des transports).

Le tableau 2.2 présente la réaction de chaque pile à combustible

**Tableau 2.2 – Réaction de chaque pile à combustible**

Nom	Réaction à l'anode	Réaction à la cathode	La réaction générale
<b>PEMFC</b>	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ \rightarrow H_2O$
<b>DMFC</b>	$CH_3OH + H_2O \rightarrow 6 H^+ + CO_2 + 6 e^-$	$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$	$2 CH_3OH + 3 O_2 \rightarrow 4 H_2O + 2 CO_2$
<b>AFC</b>	$H_2 + 2 OH^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$
<b>PAFC</b>	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ \rightarrow H_2O$
<b>MCFC</b>	$CO_3^{2-} + H_2 \rightarrow H_2O + CO_2 + 2 e^-$	$CO_2 + \frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ \rightarrow H_2O$
<b>SOFC</b>	$2 H_2 + 2 O^{2-} \rightarrow 2 H_2O + 4 e^-$	$O_2 + 4 e^- \rightarrow 2 O^{2-}$	$O_2 + 2 H_2 \rightarrow 2 H_2O$

## 2.5 Applications

La PAC, avec ses caractéristiques énergétiques et environnementales intéressantes est très prometteuse dans bon nombre d'applications, des faibles puissances dans les applications portables aux très fortes puissances dans les applications de transport et stationnaires.

### 2.5.1 Applications portables

La PAC est utilisée pour la première fois comme une source portable depuis les années 1960 dans l'armée Américaine. Mais le développement significatif est connu seulement depuis les années 1990. La croissance rapide du nombre de partenaires durant ces dernières années rend le domaine des applications portables le plus actif pour les applications de la PAC. Environ 3000 nouveaux systèmes de PAC ont vu le jour chaque année pendant ces dernières années. Les PAC ont de plus en plus d'autonomie et sont moins encombrantes [37].

## 2.5.2 Applications dans le transport

Le transport est le domaine d'application à l'origine du développement de la pile à combustible à partir du début des années 90. Compte tenu de la contrainte de coût, particulièrement forte dans ce secteur, et de la concurrence de la technologie traditionnelle (moteur thermique), il faut distinguer deux sous-familles assez différentes dans leurs besoins, suivant qu'il s'agit d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd. Il est demandé au véhicule léger quelque 3000 h de fonctionnement pour une dizaine d'années de durée de vie alors qu'un véhicule lourd (transport de passagers ou de marchandises) exige une durée de fonctionnement 100 fois plus longue. Il est évident que la technologie et la durée d'amortissement (donc les coûts admissibles) ne seront pas du tous les mêmes.

## 2.5.3 Applications stationnaires

Compte tenu de la déréglementation du secteur électrique et des tendances vers la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur commence à intéresser de nombreux industriels, en particulier aux Etats-Unis. L'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications: la production collective (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 200 kW à quelques MW) et la production individuelle ou domestique (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 2 à 7 kW).

## 2.6 La pile DMFC

La DMFC (Direct Méthanol Fuel Cell) est une pile à combustible à membrane d'échange de protons alimentée directement avec du méthanol. Le méthanol libère six protons et six électrons par molécule durant son oxydation. Sa densité d'énergie élevée fait du méthanol un carburant idéal pour les piles à combustible (DMFC) qui travaillent dans des conditions de basses températures, elles sont alimentées essentiellement avec un soluté de méthanol dilué dans l'eau.

### 2.6.1 Principe de fonctionnement

Les DMFC sont basées sur l'oxydation du méthanol sur une couche de catalyseur afin de former du dioxyde de carbone. De l'eau est consommée à l'anode et est produite à la cathode. Les protons (ion  $H^+$ ) sont transportés au travers de la membrane échangeuse de protons vers la cathode où ils réagissent avec de l'oxygène afin de produire de l'eau. Les électrons sont transportés via un circuit externe de l'anode vers la cathode, procurant ainsi de l'énergie aux équipements externes (voir Fig.2.5).

Les demi-réactions sont :

- **Anode:**  $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6 e^-$
- **Cathode:**  $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$

Ce qui donne globalement :  $2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

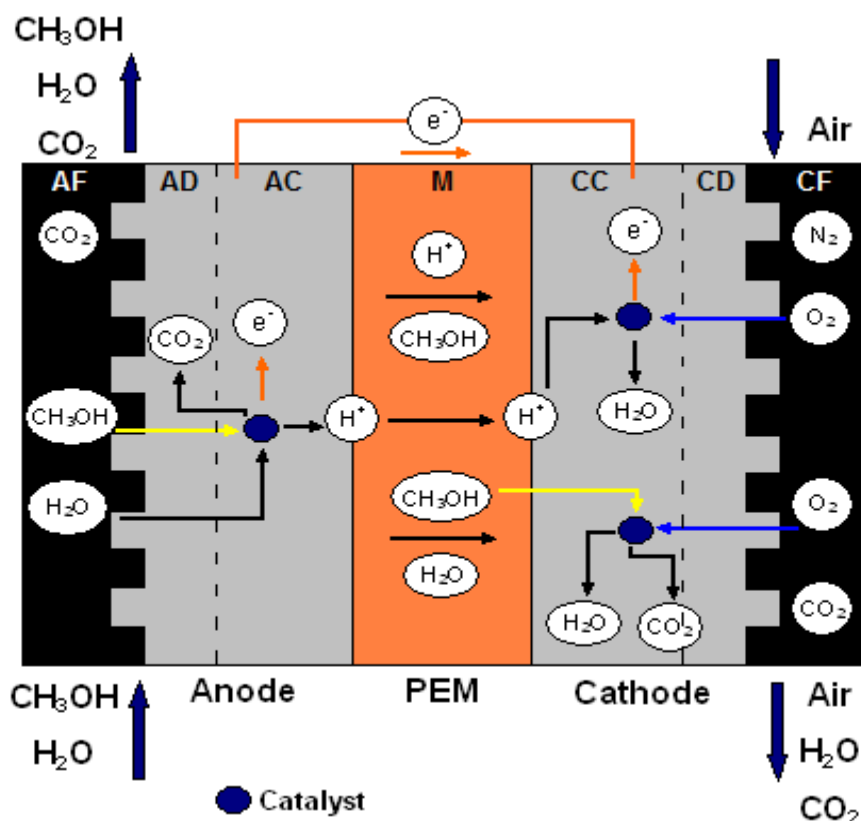


Fig.2.5— Principe de fonctionnement de la pile DMFC [37].

## 2.6.2 Les composants du cœur de la pile à combustible

### 2.6.2.1 Membrane

La membrane est un élément clé du système pile à combustible. Celle-ci doit assurer plusieurs fonctions : isoler électriquement les deux électrodes, assurer la conductivité ionique en permettant le transfert des ions d'une électrode vers l'autre, séparer efficacement les gaz afin d'éviter le contact direct du combustible et du gaz oxydant, etc (Voir Fig.2.6).

### 2.6.2.2 Electrodes

Les électrodes sont constituées par un feutre ou papier de carbone dont la face en contact avec l'électrolyte est enduite par une pâte contenant du carbone platiné, du polytétra fluoroéthylène (PTFE) et un électrolyte polymère conducteur protonique. Les électrodes volumiques, siège des réactions d'oxydoréduction, sont constituées de deux couches. Le premier est une couche de diffusion de gaz et la seconde est une couche active.

Les épaisseurs actuelles des électrodes sont de l'ordre de 400  $\mu\text{m}$ , dont moins de 50  $\mu\text{m}$  représentent la couche active.

### 2.6.2.3 Plaque bipolaire

La plaque bipolaire est la frontière entre deux cellules élémentaires de pile à combustible. Elle intervient dans leur tenue mécanique et assure la liaison électrique entre les deux plaques mono polaires et le circuit externe. Elle joue ainsi le rôle de conducteur électronique entre l'anode productrice d'électrons et la cathode consommatrice d'électrons de la cellule voisine. Elle supporte des canaux d'alimentation en gaz situés sur les deux côtés.

Une face sert de distributeur au méthanol vers l'anode d'une cellule et l'autre face répartit l'oxygène dans de la cellule voisine. La distribution doit être la plus homogène possible.

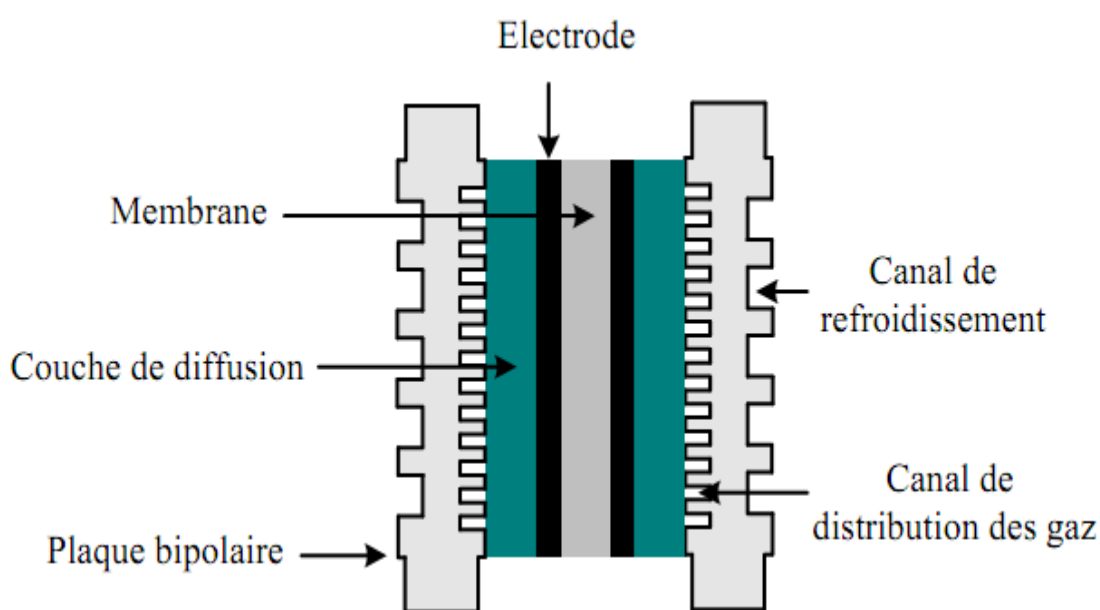


Fig.2.6— Élément de base d'une cellule de pile à combustible [38].

## 2.7. Les avantages et les inconvénients

### 2.7.1 Les avantages

Les piles à combustible sont une technologie d'énergie très prometteuse avec plusieurs applications possibles en raison de leurs nombreuses propriétés intéressantes par rapport à l'énergie conventionnelle les technologies de conversion, à savoir:

- Faible Emissions - piles à combustible fonctionnant à l'hydrogène avec zéro émission puisque les seuls produits sont l'eau et l'air utilisé. Si on utilise du méthanol à la place de un atome d'hydrogène, certaines émissions sont générées, y compris le dioxyde de carbone. Bien que ces émissions sont beaucoup plus faibles que ceux de l'énergie classique comparable les technologies de conversion.

- Haute efficacité – De plus les piles à combustible ne pas utiliser la combustion, leur efficacité n'est pas liée à leur température de fonctionnement maximale. Par conséquent, l'efficacité de l'étape de conversion de puissance (la réaction électrochimique réelle par opposition à la réaction de combustion réel ) peut être nettement supérieure à celle des moteurs thermiques
- Temps de ravitaillement - les systèmes de piles à combustible ne nécessitent pas de la recharger. Au contraire, la pile à combustible systèmes doit être ravitaillée en carburant ce qui est plus rapide que de charger une batterie et peut fournir une plus grande plage en fonction de la taille du réservoir de stockage.
- Aucune des pièces mobiles et longue durée de vie – de plus les piles à combustible ne possède pas de pièces mobiles, il peut être prévu pour présenter une longue durée de vie
- Modulaire - les piles à combustible sont donc plus de puissance modulaire peut être généré simplement en ajoutant plus de cellules. les piles à combustible de production de masse peuvent être nettement moins chères que les centrales traditionnelles.
- Taille et poids – les cellules combustibles peuvent être faites dans une variété de tailles qui les rend utiles dans une variété d'applications, de plus la mise sous tension des dispositifs électroniques pour alimenter des bâtiments entiers

### **2.7.2 Les inconvénients**

- Hydrogène - hydrogène qui est de cet avantage pour l'environnement lorsqu'il est utilisé dans un pile à combustible, est aussi son plus grand passif car il est difficile à fabriquer procédés de fabrication actuels sont coûteux et consomme beaucoup d'énergie, et souvent obtenir en fin de compte à partir de combustibles fossiles.
- Les piles à combustible ont besoin de combustible relativement pur. Ces contaminants peuvent désactiver le catalyseur de pile à combustible détruire efficacement sa capacité à fonctionner.
- catalyseur à coût élevé- Les piles à combustible approprié pour les applications automobiles typiquement nécessite l'utilisation d'un catalyseur au platine pour activer la réaction de production d'énergie et le platine est un métal rare et cher.
- Nouvelles technologies - Les piles à combustible sont une technologie émergente. Ainsi, les réductions de coût, le poids et la taille ainsi que des augmentations de la fiabilité et la durée de vie sont nécessaires.

## **Conclusion**

Au début de ce deuxième chapitre, nous avons présenté le problème énergétique dans le monde, l'énergie d'hydrogène est une énergie renouvelable pour le futur, la pile à combustible permet de transformer efficacement de l'énergie chimique en énergie électrique. De toute la famille des piles à combustibles, la pile à combustible avec la membrane échangeuse des protons (PEM) type DMFC (direct méthanol fuel celle) est la plus adaptée à une application dans le transport et les micros portables. Les effets mécaniques existants dans la pile à combustible influencent la performance de la PAC et sa durée de vie. Il est donc important d'étudier ces effets. La modélisation numérique est une approche efficace afin d'étudier les multi-contacts aux interfaces de la PAC.

# **Chapitre 03**

## **Formulation mathématique**



## Introduction

L'objectif de ce chapitre est de développer un modèle mathématique semi-empirique pour prédire la performance de DMFC en utilisant des données obtenues par des méthodes de caractérisation classique, telles que le spectroscopie d'impédance et la perméation. Un changement bien défini dans la performance de DMFC a été quantifié à l'aide de cette membrane en Poly(vinylidène fluorure-hexafluoropropylène) (PVdF-HFP)/Nafion ionomère/aluminium oxyhydroxide (Le PVdF-HFP est principalement utilisé dans des applications critiques qui nécessitent une excellente résistance chimique, une haute pureté et d'excellentes propriétés mécaniques. PVdF-HFP a une très bonne résistance à la reptation, supérieure à celle des autres polymères fluorés). avec différentes températures. Par conséquent, le développement d'un modèle mathématique pour prédire les performances de DMFC à l'état d'équilibre signifie la simulation d'une grande variété des propriétés de la membrane physique / chimique.

### 3.1 Model général de structure

Jusqu'à présent, les modèles mathématiques développés pour les piles à combustible DMFC ont essentiellement porté sur les conditions de fonctionnement des piles à combustible utilisant des membranes PEM perfluorées [39]. Malheureusement, ces modèles utilisent des données tirées de la littérature, qui sont généralement impossibles à reproduire par des groupes de recherche de développement de la membrane et dans de nombreux cas, ces paramètres représentent les propriétés des membranes en cours de développement, ce qui limite donc le succès des modèles. Afin de fournir un outil utile pour prédire la performance de DMFC pour une certaine matière, notre travail présente un modèle mathématique semi-empirique détaillée pour la DMFC utilisant les propriétés PEM obtenues à partir des résultats de caractérisation classique [40]. Ce modèle développé qui est en régime permanent est unidimensionnel, comprenant la structure multicouche de la MEA (voir Fig.3.1) en prenant en compte le transport multi-composant ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) et les réactions électrochimiques détaillées. Le modèle utilise les données obtenues par les méthodes de caractérisation suivantes rapportées dans [41]:

➤ **Expériences de perméation**

Perméabilité du méthanol (1) et de l'eau (2),  $P_1^M, P_2^M$  respectivement.

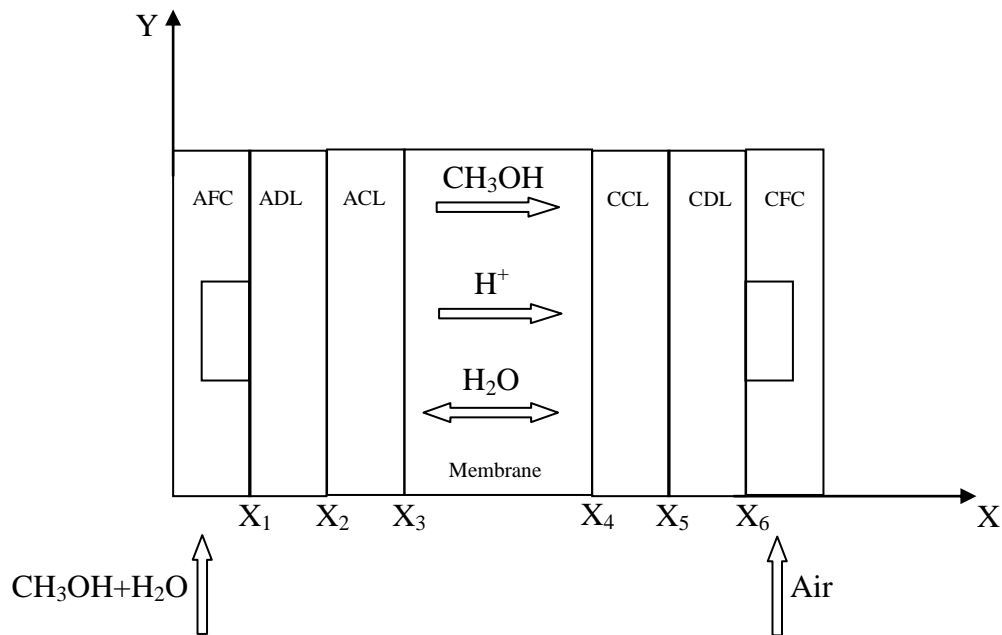
➤ **Expériences de perméation de gaz**

Perméabilité de l'oxygène (3), le dioxyde de carbone (4) et d'azote (5), et  $P_3^M, P_4^M, P_5^M$  respectivement.

➤ **Expériences de gonflement**

Gonflement par l'eau liquide  $S_{2,L}^M$

➤ **Spectroscopie d'impédance**



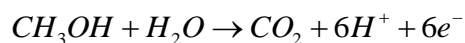
**Fig.3.1— schéma de la DMFC illustrant le transport de masse des différentes espèces à travers la membrane d'échange des protons de la pile à combustible DMFC.**

Tous les paramètres concernant les espèces transportées à travers les électrodes et la cinétique des réactions électrochimiques ont été prises à partir de la littérature (voir Tableau 3.1). La résolution des équations de diffusion dans les couches de L'anode et la cathode et la membrane sont discrétisées en uni-dimensionnelle en utilisant la méthode des volumes finis [42]. La expérimental de DMFC présenté dans [43]. Le transport du méthanol et de l'eau dans l'anode et la prédiction des courbes de polarisation, la tension de circuit ouvert sont modélisés.

## 3.2 Le transport de masse

### 3.2.1 Anode

Réaction anodique Oxydation du méthanol:



Les processus de transport du méthanol et de l'eau à partir du réservoir de carburant sont décrits par :

$$N_i^{DA} = Q^{FA} C_T (x_i^{FA} - x_i^A) \quad (3.1)$$

Où  $Q^{FA}$  est le débit volumétrique anode,  $N_i^{DA}$  est le débit molaire de l'espèce  $i$  dans la couche de diffusion anodique,  $C_T$  est la concentration totale,  $x_i^{FA}$  est la fraction molaire de l'espèce  $i$  à l'entrée de canal anodique,  $x_i^A$  est la fraction molaire des espèces à la sortie de canal anodique. Dans les équations du modèle, les flux sont considérés comme positives dans la direction de l'anode vers la cathode. Le transport de masse pour le méthanol (1) et l'eau (2) dans les couches de diffusion et de réaction de (DA et CA, respectivement) (voir Fig. 3.1), et considère à la fois des mécanismes de transport par diffusion et par convection. Dans ce modèle, on suppose que le terme de convection est dû au transport de l'eau, c'est à dire, la consommation de l'eau à la couche de catalyseur d'anode,  $\frac{I_{cell}}{6F}$  et à la permutation de l'eau à travers la membrane  $N_2^M$ , [44, 45].

Par conséquent, le débit molaire de méthanol et d'eau à travers la couche de diffusion et la couche catalyseur anodique peut être exprimé sous la forme :

$$N_i = -A_{cell} D_i^{L,eff} C_T \frac{dx_i}{dz} + x_i \left( \frac{I_{cell}}{6F} + N_2^M \right), \quad i = 1, 2 \quad (3.2)$$

Où  $A_{cell}$  est la surface de la zone de réaction,  $D_i^{L,eff}$  est le coefficient de diffusion effective d'espèces  $i$  dans les couches d'anode (phase liquide),  $I_{cell}$  est la densité de courant,  $F$  est la constante de Faraday,  $z$  est la coordonnée axiale et  $x_i$  est la fraction molaire de l'espèce  $i$ .

En ce qui concerne l'oxygène (3), le dioxyde de carbone (4) et l'azote (5) les mécanismes de transport dans ces régions, sont par diffusion et par convection. Toutefois, pour ces espèces, la constante de la loi de Henry  $H_i$ , est incorporé dans le terme convectif, car il est supposé que les produits gazeux dissous [46]. En première approximation, la solubilité de l'espèce  $i$  dans l'eau pure a été utilisé car, la concentration du flux d'alimentation en méthanol est très faible [43].

$$N_i = -A_{cell} D_i^{L,eff} C_T \frac{dx_i}{dz} + p_i^A H_i \left( \frac{I_{cell}}{6F} + N_2^M \right), \quad i = 3, 4, 5 \quad (3.3)$$

Où  $p_i^A$  est la pression partielle des espèces  $i$  dans l'anode.  $D_i^{L,eff}$  Le coefficient de diffusion effective d'espèces  $i$  dans les couches de diffusion et de réaction de l'anode peut être dérivé à partir du coefficient de diffusion de masse  $D_i^L$  et la porosité des deux couches  $D_A^{DA}$  et  $D_A^{CA}$ , en utilisant la correction Bruggeman [47, 48].

$$D_i^{L,eff} = (\varepsilon_A)^{3/2} D_i^L \quad (3.4)$$

D'autre part, la consommation d'eau et de méthanol et la formation de dioxyde de carbone se produit également dans la couche de réaction anodique. Par conséquent, dans des conditions d'état stable, la variation des débits molaires de l'espèce  $i$  est affectée par la vitesse de la réaction électrochimique anodique de la manière suivante:

$$\frac{dN_i^{CA}}{dz} = \nu_{1,i} \frac{i_A}{6F}, \quad i = 1, 2, 4 \quad (3.5)$$

Où  $i_A$  le courant anodique locale d'échange des protons et  $\nu_{1,i}$  est le coefficient stœchiométrique des espèces  $i$  dans la réaction 1 (voir Fig.3.1).

La concentration à l'interfaces ( $AFC/ADL$ ) et ( $ADL/ACL$ ) et donnée en supposant l'équilibre local avec deux coefficient  $K_1$  et  $K_2$ , respectivement.

$$\text{à } x = x_1 \quad C_j^{ADL} = K_1 C_j^{AFC} \quad j \text{ représente le méthanol ou l'eau}$$

$$\text{à } x = x_2 \quad C_j^{ACL} = K_2 C_j^{ADL} \quad j \text{ représente le méthanol ou l'eau}$$

### 3.2.2 Membrane d'échange protonique

Comme a été mentionné précédemment, le but de ce travail est la prédiction de la performance dans la DMFC en utilisant des paramètres tels que la conductivité protonique, le gonflement et les coefficients de perméabilité obtenus par des méthodes de caractérisation classique [41]. Comme dans les modèles DMFC classiques, il est supposé que l'eau et le méthanol perméates à travers la membrane en raison de la traînée électroosmotique (terme convectif: résultant de la densité de courant de la cellule) et au gradient de concentration de l'espèce (terme diffusif: résultant de l'état d'hydratation distinct de la membrane).

L'espèce de flux électro-osmotique est supposée être entraîné par le gradient de concentration des protons [49] et paramétré par le nombre de transport d'eau  $n_{drag,i}$ , et la conductivité protonique  $k_M$  (obtenu par spectroscopie d'impédance). Le nombre de transport d'eau est supposée être la même que celle pour le Nafion® [50]. Le gradient de concentration de protons est paramétré dans la DMFC par la vapeur d'eau et le gonflement tel que décrit dans [49, 45]. D'autre part, le terme de diffusion est paramétré par le coefficient de perméabilité  $P_i$  évaluée par des expériences de perévaporation [41]: ce paramètre est une approximation de la perméabilité hydraulique de la

membrane [45, 51]. Par conséquent, le transport de l'eau et de méthanol à travers la membrane a été exprimé sous la forme :

$$N_i^M = -n_{drag,i} \frac{RTk_M}{F^2} \frac{dx_{H^+}^M}{dz} - A_{cell} P_i \frac{dx_i^M}{dz}, \quad i = 1, 2 \quad (3.6)$$

Où R est la constante des gaz, T est la température de fonctionnement,  $x_i^M$  est la fraction molaire de l'espèce i dans la membrane et  $x_{H^+}^M$  est la fraction molaire des protons dans la membrane.

En ce qui concerne le transport de l'oxygène, du dioxyde de carbone et de l'azote à travers la membrane, il est également pris en charge à la fois les mécanismes de diffusion et de convection. Toutefois, pour ces espèces, la convection est superposée par le flux d'eau dans la membrane. En outre, comme pour les régions d'anode, il est supposé que le transport de ces espèces à travers la membrane se produit en tant que gaz dissous et donc la constante de Henry a été inclus dans le terme de convection. Le terme de diffusion est paramétré à l'aide des coefficients de perméabilité évaluée par des expériences de perméation de gaz:

$$N_i^M = H_i p_i^M N_2^M - A_{cell} P_i \frac{dx_i^M}{dz}, \quad i = 3, 4, 5 \quad (3.7)$$

L'utilisation des paramètres évalués par les méthodes de caractérisation classiques pour simuler la pénétration des protons et de toutes les autres espèces, est une approximation, car les valeurs réelles pour opération de DMFC dépendent des conditions de fonctionnement à travers l'ensemble du MEA. En fonctionnement réel de DMFC, la concentration des espèces et des protons dans les deux (anode et cathode) varie avec la charge appliquée et, par conséquent, des différentes conditions existent dans le transport de masse par rapport à ceux dans les méthodes de caractérisation classique tel que la spectroscopie d'impédance, la pervaporation et de la permutation de gaz.

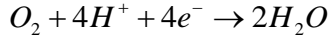
La concentration à l'interfaces ( $ACL/M$ ) et ( $M/CCL$ ) est donnée en supposant l'équilibre local avec deux coefficient  $K_3$  et  $K_4$ , respectivement.

$$\text{à } x = x_3 \quad C_j^M = K_3 C_j^{ACL} \quad j \text{ représente le méthanol ou l'eau}$$

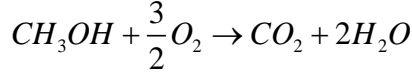
$$\text{à } x = x_4 \quad C_j^{CCL} = K_4 C_j^M \quad j \text{ représente le méthanol ou l'eau}$$

### 3.2.3 Cathode

Réduction de l'oxygène:



Oxydation du méthanol:



Les processus de transport d'oxygène à partir du réservoir de carburant et d'eau sont décrits comme suivant :

$$N_i^{DC} = Q^{FC} C_T (y_i^{FC} - y_i^C) \quad (3.8)$$

Où  $Q^{FC}$  est le débit volumétrique de la cathode,  $N_i^{DC}$  est le débit molaire de l'espèce  $i$  dans la couche de diffusion de la cathode,  $y_i^{FC}$  est la fraction molaire de la phase gazeuse d'espèces  $i$  dans la cathode,  $y_i^C$  est la fraction molaire de la phase gazeuse de l'espèce  $i$  à la sortie de cathode.

Le transport des masses de toutes les espèces dans la phase gazeuse à travers les couches de diffusion et de réaction dans la cathode (DC et CC, respectivement) (voir Fig.3.1), est modélisé en utilisant l'approximation de diffusion de Fick qui peut être exprimée comme suivant.

$$N_i = -A_{cell} C_T D_i^{G,eff} \frac{dy_i}{dz} \quad (3.9)$$

Où  $D_i^{G,eff}$  est le coefficient de diffusion effective d'espèces  $i$  dans les couches de cathode (en phase gazeuse).

Dans la couche de réaction cathodique, la consommation et la formation d'espèces  $i$  se produit grâce à la réduction de l'oxygène et de l'oxydation du méthanol parasite. Par conséquent, à l'état d'équilibre, la variation des débits molaires de l'espèce sont affectées par les réactions électrochimiques de la cathode de la manière suivante:

$$\frac{dN_i^{CC}}{dz} = \frac{1}{C_T A_{cell} 6F} (v_{2,i} i_C + v_{3,i} i_{MeOH}) \quad (3.10)$$

Où  $i_{MeOH}$  est le courant d'échange parasite dû à la réaction du méthanol dans la couche de catalyseur cathodique,  $i_C$  est la densité d'échange des protons à la cathode,  $N_i^{CC}$  est le débit molaire de l'espèce  $i$  dans la couche de catalyseur de cathode.

La concentration à l'interfaces ( $CDL/CCL$ ) et ( $CFC/CDL$ ) sont donnée en supposant l'équilibre local avec deux coefficient  $K_4$  et  $K_5$ , respectivement.

$$\text{à } x = x_5 \quad C_j^{CDL} = K_5 C_j^{CCL} \quad j \text{ représente le méthanol ou l'eau}$$

$$\text{à } x = x_6 \quad C_j^{CFC} = K_6 C_j^{CDL} \quad j \text{ représente le méthanol ou l'eau}$$

### 3.3 Cinétique électrochimique

#### 3.3.1 Anode

La vitesse de la réaction électrochimique à la couche de catalyseur d'anode peut être décrite à l'aide d'expression de Butler-Volmer [44]. Dans cet article on a simplifié tout avec l'équation de Tafel en termes de la concentration en méthanol.

$$i_A(z) = i_{A,ref} \left( \frac{x_1^{CA}(z) C_T}{C_{1,ref}^{CA}} \right)^{\gamma_A} \exp\left( \frac{\alpha_A F}{RT} \eta_A \right) \quad (3.11)$$

où  $i_{A,ref}$  est l'échange de proton référentiel de la densité de courant dû à l'oxydation du méthanol dans l'anode,  $x_1^{CA}$  est la fraction molaire de méthanol locale,  $C_{1,ref}^{CA}$  est la concentration molaire référentiel de méthanol,  $\alpha_A$  est le coefficient de transfert de charge,  $\eta_A$  est la surtension d'anode locale et  $\gamma_A$  est l'ordre de la réaction chimique pour l'oxydation du méthanol dans l'anode.

L'intégration de la vitesse de réaction volumétrique local sur toute l'épaisseur de la couche de catalyseur  $l_C$ , nous permet de avoir la densité de courant globale  $I_A^{overall}$  :

$$I_A^{overall} = \int_0^{l_C} i_A(z) dz \quad (3.12)$$

En raison des pertes liées à la conduction des électrons dans la phase solide et les protons dans l'électrolyte, il y aura un changement localement de la surtension (chute de tension) pendant l'opération de DMFC. Par conséquent, la chute de tension totale dans la couche de catalyseur d'anode peut être évaluée en utilisant l'équation suivante :

$$\eta_A^{overall} = \frac{1}{I_{cell}} \int_0^{l_C} i_A(z) \eta_A(z) dz \quad (3.13)$$

Des informations plus détaillées concernant les paramètres cinétiques (voir Tableau 3.1)

### 3.3.2 Cathode

A la cathode, les réactions électrochimiques sont également modélisées en utilisant les équations de Tafel pour à la fois la réaction de réduction de l'oxygène et de l'oxydation du méthanol parasite [44]:

$$i_c(z) = i_{C,ref} \left( \frac{p_3^{CC}(z)}{p_{3,ref}^{CC}} \right)^{\gamma_c} \exp\left( -\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c \right) \quad (3.14)$$

$$i_{MeOH}(z) = i_{MeOH,ref} \left( \frac{C_1^{CC}(z)}{C_{1,ref}^{CC}} \right)^{\gamma_{MeOH}} \exp\left( -\frac{\alpha_{MeOH} F}{RT} \eta_{MeOH} \right) \quad (3.15)$$

où  $i_{C,ref}$  est l'échange de proton référentiel de la densité de courant dû à la réduction de l'oxygène dans la cathode,  $p_3^{CC}$  est la pression partielle d'oxygène,  $p_{3,ref}^{CC}$  est la pression partielle d'oxygène de référence,  $\alpha_c$  est le coefficient de transfert de charge dans la cathode,  $\eta_c$  est la surtension cathodique locale,  $\gamma_c$ , est l'ordre de la réaction chimique pour la réduction de l'oxygène dans la cathode,  $i_{MeOH,ref}$  est la densité de courant d'échange des protons de référence pour l'oxydation de méthanol coté (cathode),  $C_{1,ref}^{CC}$  est la concentration molaire de méthanol de référence à la cathode,  $C_1^{CC}$  est la concentration molaire de méthanol à la cathode,  $\alpha_{MeOH}$  est le coefficient de transfert de charge,  $\eta_{MeOH}$  est la perte de tension dû à la réaction parasite,  $\gamma_{MeOH}$  est l'ordre de la réaction chimique correspondante.

L'évaluation de la densité de courant cathodique  $I_C^{overall}$  et la perte de tension  $\eta_C^{overall}$  dans l'ensemble de la couche de catalyseur de cathode, ont été effectuées à l'aide des équations analogues aux équations (12) et (13), respectivement. D'autre part, la perte de la densité de courant globale dû à la réaction d'oxydation du méthanol dans la couche de catalyseur de cathode,  $I_{MeOH}^{overall}$  a été évaluée en utilisant la loi de Faraday:

$$I_{MeOH}^{overall} = N_1^M 6F \quad (3.16)$$

La perte surtension associée à méthanol croisé,  $\eta_{MeOH}^{overall}$  a été obtenue en utilisant l'équation de Tafel à zéro pour la réaction:



$$\eta_{MeOH}^{overall} = -\frac{RT}{\alpha_{MeOH} F} \ln \left[ \frac{I_{MeOH}^{overall}}{I_{MeOH,ref}} \right] \quad (3.17)$$

Où  $I_{MeOH,ref}$  est la densité de courant de référence pour la réaction du méthanol dans la couche de catalyseur cathodique.

### 3.4 Tension de la cellule

La tension de sortie de DMFC est le résultat de la tension de la pile en circuit ouvert (OCV),  $U_{cell}^0$ , les surtensions d'ensemble anode et cathode (réactions de l'oxygène et de méthanol) et la perte ohmique due à la résistance de PEM et les contacts entre les plaques, les électrodes et la membrane [44]. La perte ohmique en raison de la PEM est paramétrée en utilisant la conductivité protonique de la membrane obtenue par spectroscopie d'impédance. Par conséquent, la tension de cellule peut être déterminée comme suit :

$$U_{cell} = U_{cell}^0 - \eta_A^{overall} + \eta_C^{overall} + \eta_{MeOH}^{overall} - \frac{d_M}{k_M} I_{cell} - R_{contact} I_{cell} \quad (3.18)$$

Où  $d_M$  est l'épaisseur de la membrane d'échange de protons et  $R_{contact}$  est la résistance de contact DMFC.

A titre d'estimation initiale de la tension en circuit ouvert, il a été supposé que cette valeur a été calculée par la tension de DMFC standard (1.21V) soustraite par la perte surtension associée à la liaison de méthanol à circuit ouvert des conditions d'exploitation. Par conséquent, il faut s'attendre à la plus grande valeur pour OCV en utilisant une membrane qui n'a pratiquement aucune perméabilité vers méthanol  $\eta_{MeOH}^{overall} \cong 0$ . En fait, lorsque l'OCV (mesure expérimentale) est effectuée, il existe un courant circulant de l'anode à la cathode en raison des non idéalités du voltmètre (généralement  $I_{cell} \leq 1mA/cm^2$ ). Idéalement, on devrait s'atteindre une résistance infinie pour mesurer la tension en circuit ouvert. Cependant, il est connu que les voltmètres réels ont une résistance finie ( $R_v > 10M\Omega$ ), qui permet un certain passage du courant. Ainsi, si la membrane présente une très faible conductivité protonique, il pourrait présenter une perte ohmique importante qui diminue la valeur de l'OCV. Ce fait a été souvent vérifié expérimentalement pour les membranes avec des modifications inorganiques élevées. Par conséquent, dans le présent modèle, nous avons supposé une densité de courant de  $0.1mA/cm^2$  pour des conditions des circuits ouverts (basé sur le test expérimental avec le voltmètre appliqué), afin de tenir compte de la chute ohmique due à l'application des membranes multicouches ayant des propriétés d'électrolyte plus faibles. Il

est à noter que l'hypothèse de cette densité de courant, les surtensions de l'anodes et de cathodes obtenues  $\eta_A^{overall}$  et  $\eta_C^{overall}$ , respectivement, évalués à travers l'expression de taux de Butler-Volmer sont négligeables pour la DMFC fonctionnant à circuit ouvert (pratiquement aucune réaction se produit en dehors de l'oxydation parasite de méthanol dans la couche de catalyseur de cathode).

### 3.5 Rendement des cellules

L'efficacité de la DMFC dépend fortement de la perméabilité des membranes vers le méthanol. La permutaion de méthanol à partir de l'anode à la cathode par l'intermédiaire du MPE, favorise l'oxydation du méthanol à la cathode, ce qui conduit à une perte de potentiel. En dehors de cela, elle conduit également à une perte des réactifs et par conséquent diminue le rendement de DMFC. Habituellement l'efficacité DMFC peut être obtenue à partir des potentiels de Faraday et l'efficacité [51]. Le rendement faradique,  $\eta_F$  est défini comme le rapport entre le courant obtenu à partir de combustible transformé pour (anode) et celle de la quantité totale de combustible transformé (anode et cathode). Par conséquent, elle est donnée par l'équation suivante:

$$\eta_F = \frac{I_{cell}}{I_{MeOH}^{overall} + I_{cell}} \quad (3.19)$$

D'autre part, l'efficacité potentielle  $\eta_p$ , est définie comme la tension de la DMFC par rapport à la tension de la cellule standard en raison des pertes potentielles d'ensemble et est obtenu à partir de l'équation suivante:

$$\eta_p = \frac{U_{cell}}{U_{cell}^{overall}} \quad (3.20)$$

Enfin, le rendement global de la DMFC  $\eta_{DMFC}$ , est obtenue en utilisant l'équation suivante:

$$\eta_{DMFC} = \eta_p \eta_F \quad (3.21)$$

**Tableau 3.1— Les valeurs des paramètres.**

Paramètre	Valeur	Référence
$U_{O_2}$	1.24 V	[52]

$U_{CH_3OH}$	0.03 V	[52]
$\partial E / \partial T$	$-1.4 \times 10^{-4} (V / K)$	[53]
$K$	0.036 (S/cm)	[52]
$\delta^M$	0.018 (cm)	[52]
$\delta^{AFC}, \delta^{CFC}$	0.50 (cm)	Supposé
$\delta^{ADL}, \delta^{CDL}$	0.15 (cm)	Supposé
$\delta^{ACL}, \delta^{CCL}$	0.0023 (cm)	Supposé
$\varepsilon^{AD}, \varepsilon^{CD}$	0.71	Supposé
$\varepsilon^{AC}$	0.81	Supposé
$\varepsilon^{CC}$	0.86	Supposé
$a$	1000 ( $cm^{-1}$ )	[52]
$I_{0,ref}^{CH_3OH}$	$9.425 \times 10^{-3} \exp((35570 / R)(1 / 353 - 1 / T)) (A / cm^2)$	[53]
$I_{0,ref}^{O_2}$	$4.222 \times 10^{-6} \exp((73200 / R)(1 / 353 - 1 / T)) (A / cm^2)$	[53]
$k$	$7.5 \times 10^{-4}$	[52]
$\lambda$	$2.8 \times 10^{-9} (mol / cm^3)$	[52]
$\alpha_A$	0.52	[52]
$\alpha_C$	1.55	[52]
$K_{2-4}$	0.8	Supposé
$K_{5-7}$	1.25	Supposé
$K_{4-5}$	0.001	Supposé
$q^{AFC}$	0.33 ( $cm^3 / s$ )	valeur réelle
$q^{CFC}$	1.67 ( $cm^3 / s$ )	valeur réelle
$n_{canales}$	15	valeur réelle
$L$	5 (cm)	Supposé
$P_{air}$	1 (atm)	[54]
$T_{AFC}$	343 ( $K^0$ )	valeur réelle
$T_{CFC}$	293 ( $K^0$ )	valeur réelle
$D_{O_2}^{eff, CD, CC}$	$\varepsilon^{CD, CC^{2.5}} [(T^{1.75} \times 5.8 \times 10^{-4}) / (27.772 \times P)] (cm^2 / s)$	[50]
$D_{O_2}^{eff, CFC}$	$[(T^{1.75} \times 5.8 \times 10^{-4}) / (27.772 \times P)] (cm^2 / s)$	[50]
$D_{CH_3OH}^{AFC}$	$[(7.608 \times 10^{-7} \times T) / (\mu_{H_2O} \times 9.485)] (cm^2 / s)$	[50]
$D_{CH_3OH}^{eff, AD, AC}$	$\varepsilon^{AD, AC^{2.5}} [(7.608 \times 10^{-7} \times T) / (\mu_{H_2O} \times 9.485)] (cm^2 / s)$	[50]
$D_{CH_3OH}^{eff, CC}$	$\varepsilon^{CC^{2.5}} [(T^{1.75} \times 5.8 \times 10^{-4}) / (33.904 \times P)] (cm^2 / s)$	[50]
$D_{CH_3OH}^{eff, M}$	$4.9 \times 10^{-6} \exp(2436 \times (1 / 333 - 1 / T)) (cm^2 / s)$	[52]
$D_{H_2O}^{AFC}$	$[(6.295 \times 10^{-7} \times T) / (\mu_{CH_3OH} \times 5.833)] (cm^2 / s)$	[50]
$D_{H_2O}^{eff, AD, AC}$	$\varepsilon^{AD, AC^{2.5}} [(6.295 \times 10^{-7} \times T) / (\mu_{CH_3OH} \times 5.833)] (cm^2 / s)$	[50]
$D_{H_2O}^{eff, CD, CC}$	$\varepsilon^{CD, CC^{2.5}} [(T^{1.75} \times 6.2 \times 10^{-4}) / (25.523 \times P)] (cm^2 / s)$	[50]

$D_{H_2O}^{eff,M}$	$2.0 \times 10^{-6} \exp(2060 \times (1/303 - 1/T))$ ( $cm^2 / s$ )	[50]
$\xi_{CH_3OH}$	$2.5 \times x_{CH_3OH}$	[50]
$n_d$	$2.9 \exp(1029 \times (1/333 - 1/T))$ ( $cm^2 / s$ )	[53]
$K^M$	0.0043 (W/cm.K)	[55]
$K^{AD}$	$1.95 + 6.57 \times 10^{-4} T$ (W/m.K)	[55]
$K^{CD}$	$1.71 + 2.96 \times 10^{-5} T$ (W/m.K)	[55]
$K^{AC}$	$(1 - \varepsilon^{AC}) \times 86.7 + \varepsilon^{AC} (0.341 + 9.26 \times 10^{-4})$ (W/m.K)	[55]
$K^{CC}$	$(1 - \varepsilon^{CC}) \times 71 + \varepsilon^{CC} (0.0034 + 7.60 \times 10^{-5})$ (W/m.K)	[55]

---

## Conclusion

Au cours de ce troisième chapitre nous avons présenté un modèle mathématique régissant l'écoulement de la solution de méthanol dans les différentes composantes (anode, membrane, cathode) de la pile à combustible type (DMFC). Dans un premier temps, nous avons présenté l'équation de transport de masse dans les cotes anodique, cathodique et la membrane, puis en a présenté la Cinétique électrochimique après la Tension de la cellule, finissant par le Rendement de ces derniers.

# **Chapitre 04**

## **Résultats et discussion**

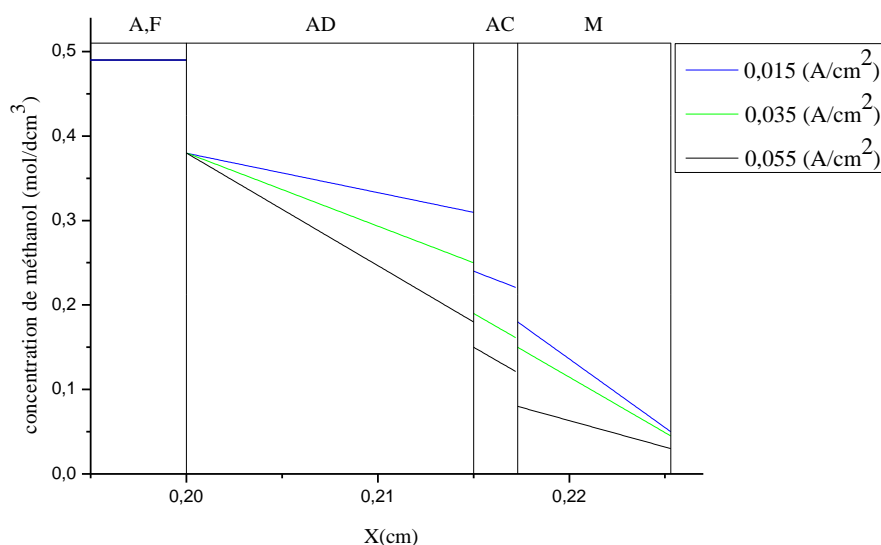
### **Introduction**

Le modèle élaboré pour la DMFC d'alimentation passive est rapidement mis en œuvre avec des outils numériques simples fortran.90 et origine Pro.8. Dans cette section des exemples de prédictions de modèle sont présentés. Les conditions choisies pour produire les simulations sont

similaires à ceux utilisés par les auteurs dans leurs expériences. Comme dans les systèmes DMFC passive, la température augmente avec le temps en raison des réactions électrochimiques, de façon à minimiser le rendement de la pile. Pour montrer l'effet de cette dernière sur la performance de la pile DMFC on a varié la température dans un intervalle limité de 390 K<sup>0</sup> à 395 K<sup>0</sup> on donnant le graphe de la densité de courant en fonction de la tension pour chaque température donnée. Ce qui suit, nous allons discuter des résultats obtenus de programme écrit en fortran.90.

#### 4.1 Les courbes de concentration de méthanol

Les profils de concentration de méthanol prédites à travers l'anode et la membrane (voir Fig.4.1) lorsque la cellule est alimentée avec une solution de méthanol 0.5 (M) à des densités de courant de 15, 35 et 55 (mA/cm<sup>2</sup>). Pendant la période considérée pour l'analyse, le profil de concentration au niveau du réservoir de méthanol dans l'anode diminue légèrement à proximité de l'interface avec la couche de diffusion en raison du fait que la diffusion de méthanol se produit par convection naturelle (voir l'équation (3.1)). Dans les autres couches, la concentration en méthanol diminue en raison de la diffusion de transfert de masse, la consommation de méthanol dans la couche de catalyseur et le croisement de méthanol à travers la membrane vers le côté de la cathode.

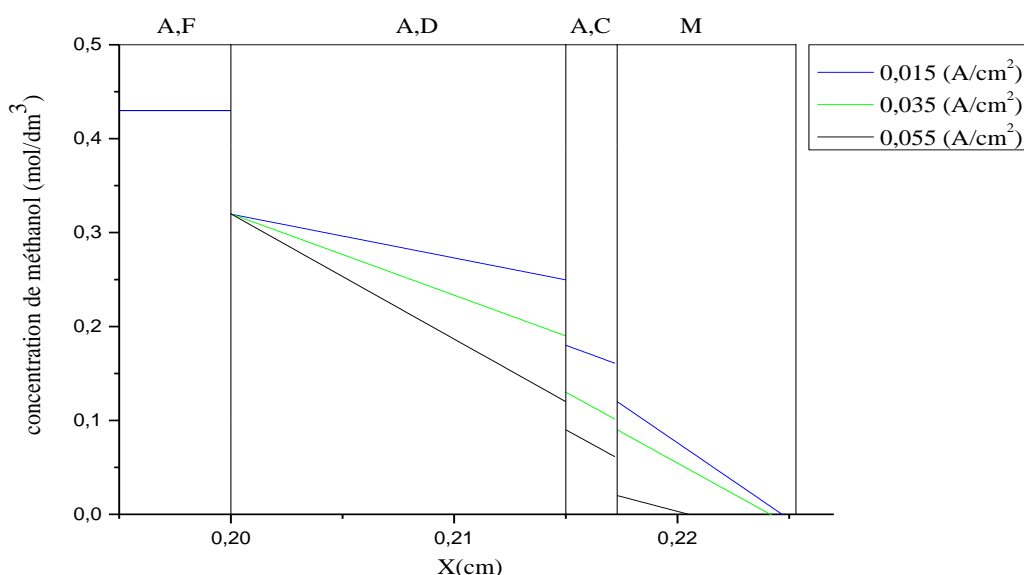


**Fig.4.1— profils prédites de concentration en méthanol dans la cellule pour différentes densités de courant avec une solution de méthanol 0.5M.**

Comme on peut le voir par les parcelles du profil de concentration dans la membrane qui est présentés dans cette figure, le taux de recouvrement du méthanol dans la membrane diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Et Comme déjà mentionné le méthanol qui traverse la membrane réagit avec l'oxygène du côté de la cathode formant un potentiel mixte et par conséquent un courant parasite. Ce courant parasite appelé courant de fuite, entraîne un manque de carburant. Selon (l'équation (3.17)) le croisement de méthanol qui peut être exprimée en termes d'un courant

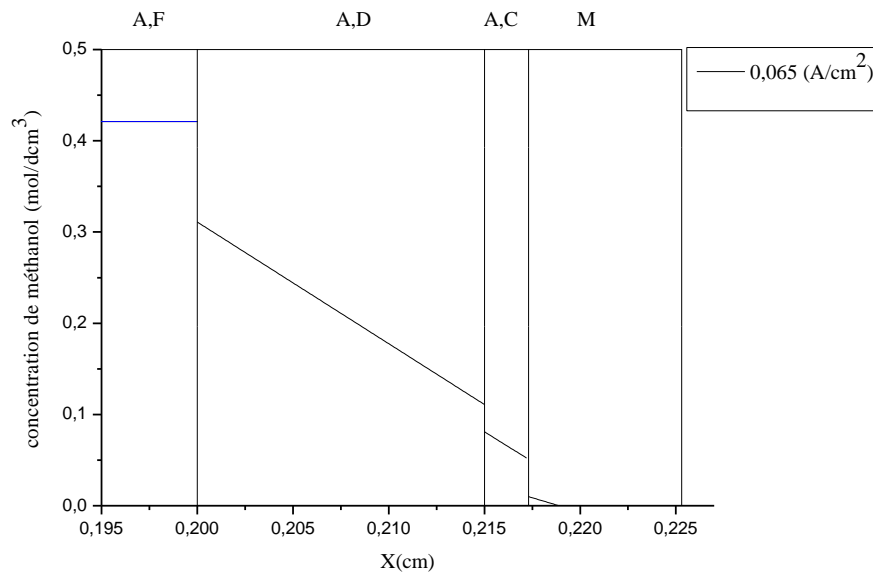
de fuite donne une idée de plus de compréhension de l'effet de la perte d'efficacité due au méthanol croisé.

Comme prévu, le courant de fuite augmente avec la concentration en méthanol et la diminution de la densité de courant (voir Fig.4.2). De cette manière, le courant de fuite et par conséquent la perméation de méthanol peuvent être réduits en exécutant la cellule à des concentrations de méthanol plus faibles 0.44 (M) et de densités de courant plus grand 15, 35 et 55 ( $mA/cm^2$ ) ou on a constaté que les résultats sont améliorées et le crossover de méthanol qui se résumé dans la concertation de méthanol qui permet la membrane et qui tend ver le zéro (valeur négatif) pour les différentes valeurs de  $I_{cell} = 0.015(mA/cm^2)$  , et  $I_{cell} = 0.035(mA/cm^2)$ , et d'une façon très claire pour  $I_{cell} = 0.055(mA/cm^2)$ .



**Fig.4.2— profils prédites de concentration en méthanol dans la cellule pour différentes densités de courant avec une solution de méthanol 0.44 M.**

Pour plus améliorée les résultats on a augmentés la densité de courant  $I_{cell} = 0.065(mA/cm^2)$ , on constate que la différence est négligeable. Alors on souhaite bien que les résultats préférés sont à une densité de courant de  $I_{cell} = 0.055(mA/cm^2)$  comme une valeur optimiser par ce que la grande valeur de ( $I_{cell}$ ) qui est  $I_{cell} = 0.065(mA/cm^2)$ , influe sur le transport d'eau et qui va nous crier une inondation dans la membrane comme on va le voir en ce qui suit (voir Fig.4.3).

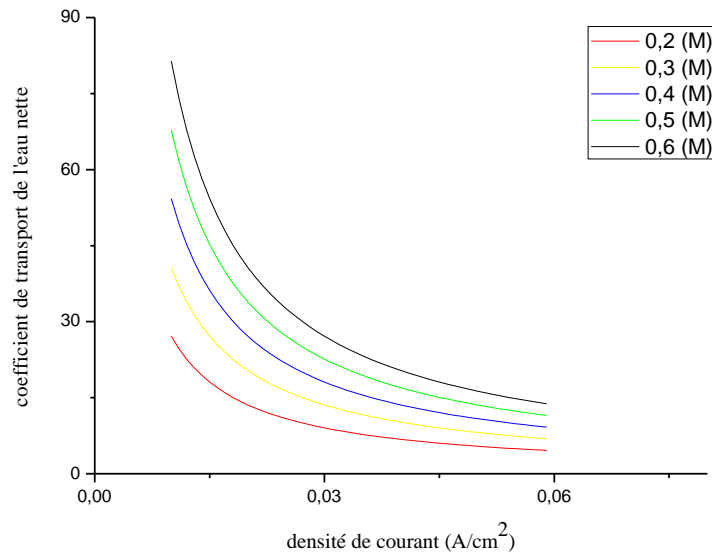


**Fig.4.3— profils prédites de concentration en méthanol dans la cellule pour une densité de courant de  $I_{cell} = 0.065 (mA / cm^2)$  avec une solution de méthanol 0.44 M.**

Les prédictions du modèle présenté dans ce travail concernant le transport de méthanol à travers la membrane sont conformes au travail déjà accompli par Abdelkareem et al. [54], Zhao et al. [56], Kho et al. [57] et Chen et al [49].

Au cours des dernières années, beaucoup d'efforts ont été déployés sur la réduction de coefficient de transport d'eau nette ( $\alpha$ ), [42-58,45-49] mais la plus basse valeur de ( $\alpha$ ) qui peut être obtenue expérimentalement est de 0,6 à 60 ( $C^0$ ), à pression atmosphérique, Wang et co-workers [42]. Cette faible valeur de ( $\alpha$ ) a été réalisé en utilisant un MEA développé par Lim et Wang basée sur Nafion 112 membranes [46].





**Fig.4.4— Les prédictions du modèle pour le coefficient de transport de l'eau nette ( $\alpha$ ), à des différentes concentrations de méthanol.**

Les prédictions du modèle du coefficient de transport de l'eau nette ( $\alpha$ ), en fonction de la densité de courant pour les différentes concentrations de méthanol (voir Fig.4.4). Comme on peut le voir à partir des emplacements, la concentration en méthanol a une grande influence sur le croisement de l'eau (valeurs de ( $\alpha$ )). Il convient de noter que ( $\alpha$ ) positive correspond à un flux d'eau net de l'anode à la cathode tout en ( $\alpha$ ) négatif indique que le flux net produit dans le côté opposé.

Pour l'ensemble des valeurs de concentration en méthanol en  $0.20(M)$ ,  $0.30(M)$ ,  $0.40(M)$ ,  $0.50(M)$ ,  $0.60(M)$  testé, montre que les valeurs de ( $\alpha$ ) sont positifs, bien que des faibles valeurs de ( $\alpha$ ) sont obtenus en utilisant des concentrations élevées de méthanol. Cela peut s'expliquer par le fait que les concentrations d'alimentation en méthanol inférieure aboutissent à des concentrations en eau plus élevées sur le côté de l'anode. Le gradient de concentration d'eau entre le côté de l'anode et le côté de la cathode est plus élevé, de sorte que le transport de l'eau vers la cathode est dominant (voir Fig.4.4).

Pour des concentrations plus élevées de méthanol la quantité d'eau présentée sur le côté de l'anode est plus petit et la production d'eau dans le côté de la cathode donne des concentrations en eau supérieures à ce côté. Dans ce cas, le transport de l'eau de l'anode à la cathode est encore dominant ( $\alpha$  positif), mais, étant donné que le gradient de concentration d'eau est inférieure de moins d'eau est transporté de l'anode vers le côté de la cathode correspondant à des valeurs plus petites de ( $\alpha$ ).

Alors il est évident que la concentration de méthanol a un grand impact sur les valeurs de ( $\alpha$ ) L'effet de la concentration en méthanol sur le coefficient de transport de l'eau net a été étudié expérimentalement par Abdelkareem et al. [54], Zhao et al. [56], et Xu et al. [42]. Les tendances de l'influence de la concentration de méthanol sur le coefficient de transport de l'eau nette prédite par le modèle présenté dans cet article sont conformes à celles proposées par ces auteurs.

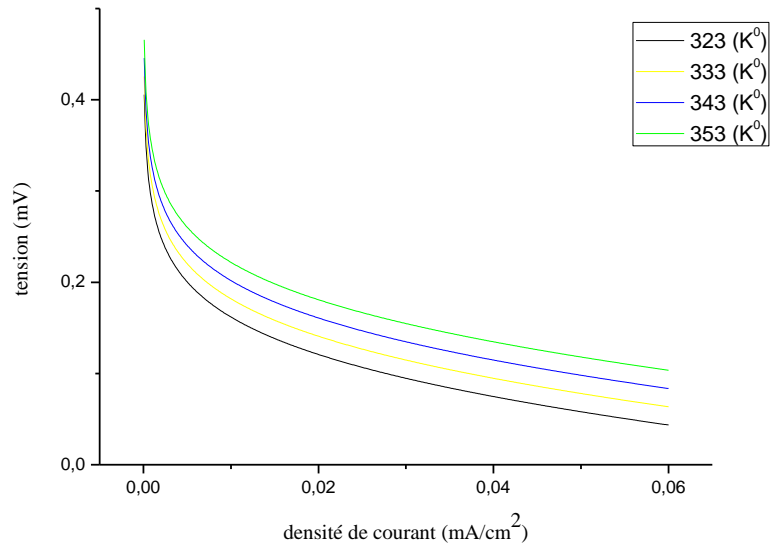
#### 4.2 Les courbes de polarisation

La température influence fortement sur le rendement de la pile à combustible. Les figures (4.5, 4.6, 4.7, 4.8) montrent l'effet de cette température sur une DMFC utilisant une membrane composite AME fabriqués à partir de Poly-vinylidene fluoride-hexafluoropropylène (PVdF-HFP) /Nafion ionomer/aluminium oxy hydroxide, et des concentrations (0.5 (M), 1 (M), 1.5 (M), 2 (M) de méthanol à différentes températures 323 (K°), 333 (K°), 343(K°), 353(K°).

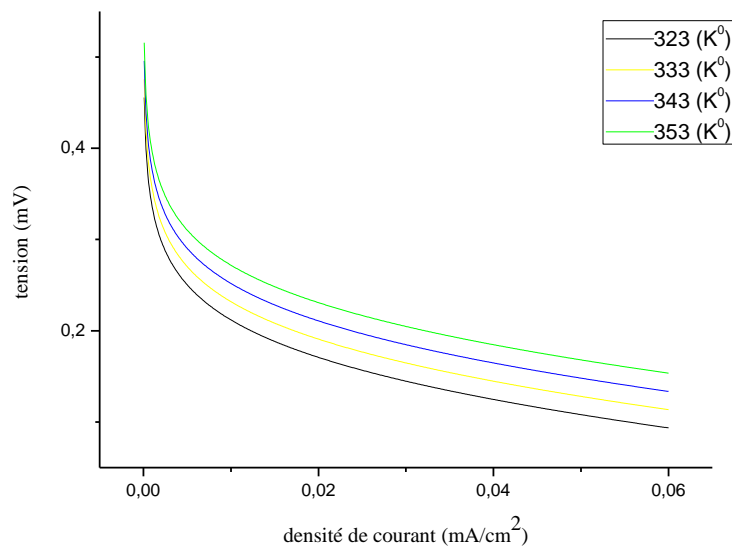
L'augmentation de la température en raison de la cinétique chimique des réactifs de la pile à combustible a montré une augmentation importante de la performance globale.

La courbe de polarisation d'une membrane Poly-vinylidene fluoride-hexafluoropropylène (PVdF-HFP)/Nafion ionomer/ aluminium oxy hydroxide avec 0.5 (M) de méthanol et aussi avec l'augmentation des températures. Bien que les performances s'améliorent de plus en plus et montrent des résultats similaires (voir Fig.4.5).

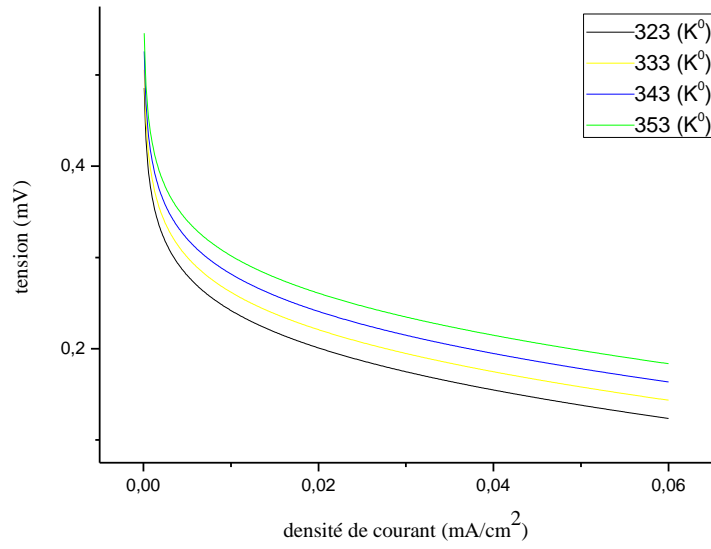
Les figures (4.6, 4.7, 4.8) montrent que comme la température de fonctionnement augmente, il permet d'augmenter les réactions de méthanol avec des concentrations plus élevées. Ceci implique que le croisement de méthanol est plus important à des concentrations plus élevées de méthanol et de température. L'augmentation de la température permet de plus de protonation dans le catalyseur qui permet d'augmenter les performances, mais en même temps, permet une plus grande chance d'avoir l'accroissement de méthanol. Ces résultats montrent qu'il existe un rendement plus constant lorsqu'il existe un équilibre entre la concentration en méthanol et la température à laquelle la pile à combustible est en fonctionnement.



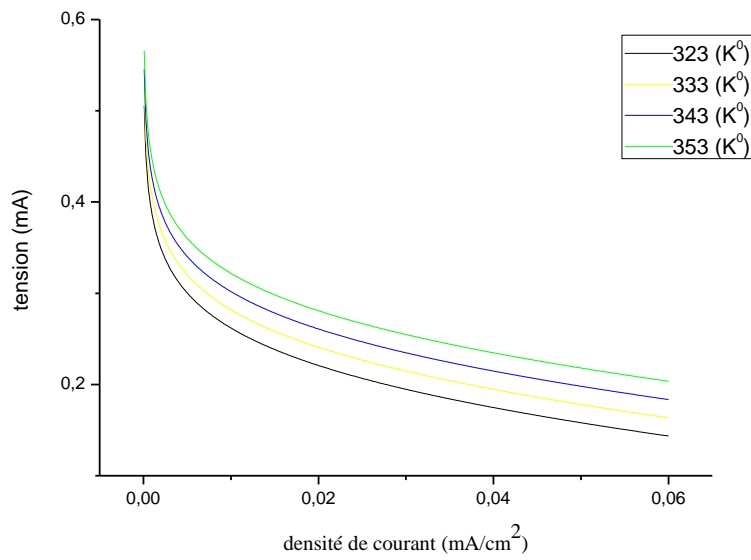
**Fig.4.5— Différentes températures de fonctionnement à 0,5 mole.**



**Fig.4.6— Différentes températures de fonctionnement à 1 mole.**



**Fig.4.7— Différentes températures de fonctionnement à 1.5 mole.**



**Fig.4.8— Différentes températures de fonctionnement à 2 moles.**

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les profils prédites la concentration en méthanol dans la cellule pour différentes densités de courant avec une solution de méthanol 0.5M, les profils prédites la concentration en méthanol dans la cellule pour différentes densités de courant avec une solution de méthanol 0.44 M, les profils prédites la concentration en méthanol dans la cellule pour une densité de courant de  $I_{cell} = 0.065 (mA / cm^2)$  avec une solution de méthanol 0.44 M, Les prédictions du modèle pour le coefficient de transport de l'eau nette ( $\alpha$ ), à des différentes concentrations de méthanol. La courbe de polarisation avec 0.5 (M) de méthanol et aussi avec l'augmentation des températures.

## Conclusions général

Sur la base de l'effort de plus en plus sur le développement d'un système de DMFC passive efficace et afin d'aider à comprendre le fonctionnement d'une DMFC passive et les paramètres clés qui influent sur les performances de la cellule et qui nous permettent de définir les meilleures conditions de fonctionnement un modèle mathématique uni-dimensionnelle, semi-empirique est présenté, dans ce document.

Le modèle prédit l'effet des conditions de fonctionnement (telles que la concentration en méthanol et la température de la pile à combustible) et la densité de courant sur la performance des piles à combustible et sur le croisement de l'eau et de méthanol. Il nous résulte que dans un intervalle de  $(C_{meth} < 0.44 (M))$  et  $(I_{cell} = 0.55 (A/cm^2))$  on aura les meilleures conditions de fonction idéale d'une pile à combustible type DMFC.

Pour une valeur de  $(C_{meth} < 0.44 (M))$  on pourra éviter l'apparition du phénomène l'accroissement de méthanol la plus part de temps de fonctionnement le courant de fuite et ce dernier diminue la performance idéale de DMFC. Mais notons bien que la grande diminution de concentration de méthanol  $(C_{meth} \lll 0.44 (M))$  permette d'avoir l'inondation de la membrane ce qui entrave la transmission des protons et en conséquence il conduit à une mauvaise performance de DMFC, c'est pour ça qu'on peut considérer que la valeur de  $(C_{meth} < 0.44 (M))$  et la valeur la plus correct qu'on peut prendre.

Et comme il a été vu dans les sections précédentes la valeur du coefficient de transport d'eau nette ( $\alpha$ ) augmente avec la diminution de la concentration de méthanol, et pour que ( $\alpha$ ) reste une valeur positif c'est-à-dire que l'eau sera transporté de l'anode vers la cathode on a défini l'intervalle de cette valeur comme suivant  $\alpha \in [0.40, 0.45]$  ou on a constaté que  $(C_{meth} < 0.44 (M))$  et limité dans cette intervalle.

L'augmentation de la température signifie que la concentration de méthanol est dans la plus grande valeur, alors que cette température permette le bon fonctionnement de DMFC lorsque elle vaporise l'eau c'est-à-dire elle diminue la valeur de  $\alpha$  et d'un autre côté avec l'existence d'une concentration supérieure de méthanol on aura une autre fois l'apparition de phénomène de l'accroissement, alors on est obligé de définir l'intervalle de cette température ou la pile DMFC peut avoir le plus grand rendement sans l'accroissement de méthanol et pour  $(C_{meth} < 0.5 (M))$  qui est  $[353(K), 343(K)]$

Le présent simulateur sera utilisé pour la recherche et le développement des membranes. En dehors de cela, les futurs travaux de recherche seront axés sur une étude critique sur les propriétés PEM pour les applications DMFC, en tenant compte de la relation entre la perméabilité et la

diffusion de l'eau et de la température dans le côté de la cathode (couche catalyseur) en deux et trois dimension.

## Bibliographique

- [1] Jung, M., Kenji, M., Hiroyuki, U., Masahiro, W., 2006. Investigation of direct methanol fuel cell performance of sulfonated polyimide membrane a Interdisciplinary. *Int. J. Acta* 51 pp .4497–4504,
- [2] Kjeang, E., Goldak, J., Golriz, M.R., Gu, J., James, D., Kordesch, K., 2005. A parametric study of methanol crossover in a flowing electrolyte-direct methanol fuel cell. *Int. J. of Power Sources* 153, pp. 89–99, Austria;
- [3] Tao, Z., Qing-Ming, W., 2005. Performance of miniaturized direct methanol fuel cell (DMFC) devices using micropump for fuel delivery. *Int. J.* 158, pp.169–176;
- [4] Thorsten, S., Kai, S., 2005. Charge and energy transport phenomena in a polymer electrolyte membrane (PEM) used in a direct methanol fuel cell DMFC. *Int. J.* 276, pp .272–285;
- [5] Ryszard, W., Jane, Ch., Jeong, L., Jun Lin, Peter, N., 2006. Pintauro direct methanol fuel cell membranes from Nafion–polybenzimidazole blends. *Int. J. of Power Sources* 163, pp. 9–17, USA;
- [6] Ho-Young, J., Ki-Yun, Ch., Kyung, A., Wan-Keun, K., Jung-Ki, P., 2006. The effect of sulfonated poly (ether ether ketone) as an electrode binder for direct methanol fuel cell (DMFC). *Int. J. of Power Sources* 163, pp.56–59;
- [7] Shuang, G., Gaohong, H., Xuemei, W., Chennan, L., Hongjing, L., Chang, L., Xiangcun, L., 2006. Synthèse et caractéristiques des sulfonated poly (phthalazinone ether sulfone ketone) (SPPEK) pour pile à combustible à methanol direct (DMFC). *Int. J. of Membrane Science* 281, pp .121–129, China;
- [8] Sang Hoon, J., Chanho, P., Dae Jong, Y., Seol-Ah, L., Hyung Ik, L., Ji Man, K., Hyuk, Ch., 2006. Doyoung Seng Ordered mesoporous carbons (OMC) as supports of electrocatalysts for direct methanol fuel cells (DMFC): Effect of carbon precursors of OMC on DMFC performances. *Int. J. Of Korea Electrochimica Acta* 52, pp.1618–1626;
- [9] Liang, Z.X., Zhao, T.S., Prabhuram, J., 2006. A glue method for fabricating membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells. *Int. J. China Electrochimica Acta* 51, pp .6412–6418;
- [10] Suzhen, R., Gongquan, S., Chennan, L., Zhenxing, L., Zhimou, W., Wei Jin, a., Xin, Q., Xuefeng, Y., 2006. Organic silica/Nafion® composite membrane for direct methanol fuel cells Direct Alcohol Fuel Cells. *Int. J. of Membrane Science* 282, pp. 450–455;
- [11] Kin, T.H., Shieh, W.Y., Yang, G., 2006. Estimating the methanol crossover rate of PEM and the efficiency of DMFC. *Int. J. of Power Sources* 161, pp.1183–1186;
- [12] James, S., Cooper, P., J., McGinn, L., 2006. Combinatorial screening of thin film electrocatalysts for a direct methanol fuel cell anode. *Int. J. of Power Sources* 163, pp.330–338;
- [13] Jiahua, H., Hongtan, L., 2006. Real time measurements of methanol crossover in a DMFC. *Int. J. of Power Sources* 164, pp.166–173;
- [14] Du, C.Y., Zhao, T.S., Yang, W.W., 2007. Effect of methanol crossover on the cathode behavior of a DMFC. *Int. J. China Electrochimica Acta*, pp. 5266–5271;
- [15] Yan, T.Z., Tien-Chien, J., 2007. Two-phase flow modeling of liquid-feed direct methanol fuel cell of. *Int. J. Heat and Mass Transfer* 51, pp.1192–1204;
- [16] Chang Hyun, L., Kyung, A., Mina, H., Young Taik, H., Byung, J., d., Young Moo, L., 2007 Sulfonated poly(arylene ether sulfone)–silica nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell (DMFC). *Int. J. of Membrane Science* 303, pp.258–266;
- [17] Chan, Y.H., Zhao, T.S., Chen, R., Xu, C., 2007. A self-regulated passive fuel-feed system for passive direct methanol fuel cells. *Int. J. of Power Sources* 176, pp .183–190;
- [18] Alfred, L., David, P., Wilkinson, J., 2008. Novel approach to membraneless direct methanol fuel cells using advanced 3D anodes. *Int. J. Electrochimica Acta* 53, pp.690–6898;
- [19] Tae Jung, H., Jong-Ho, K., Han-Ik, J., Soo-Kil, K., Go-Young, M., Tae-Hoon, L., Chonghun, H., Heung Yong, H., 2008. Sensor-less control of methanol concentration based on estimation of methanol consumption rates for direct methanol fuel cell systems a Fuel cell, South Korea journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he);



- [20] Tongtao, W., Caishun, L., Feng, Y., Yong, F., Jingjing, L., Xindong, W., 2008. MEA with double-layered catalyst cathode to mitigate methanol crossover, China journal homepage: [www.elsevier.com/locate/elecom](http://www.elsevier.com/locate/elecom);
- [21] Tae Jung, H., Jong-Ho, K., Han-Ik, J., Soo-Kil, K., Go-Young, M., Tae-Hoon, L., Chonghun, H., Heung Yong, H., 2008. Sensor-less control of methanol concentration based on estimation of methanol consumption rates for direct methanol fuel cell systems a Fuel, journal homepage: [www.elsevier.com/locate/hel](http://www.elsevier.com/locate/hel);
- [22] Rashidi, R., Dincer, I., Naterer, P., 2008. Berg Performance evaluation of direct methanol fuel cells;
- [23] Chun-Chen, Y., Ying-Jeng, L., Jen Ming, Y., 2008. Pile à combustible à méthanol dirigée (DMFC) basée sur les membranes polymères composites PVA / PAH;
- [24] Ismail, A.F., Othman, N.H., Mustafa, A., 2008. sulfonation polyether ether ketone de la membrane composite en utilisant acid tungstosilicic supporté sur oxide de silica-aluminium pour pile à combustible à méthanol direct (DMFC), Malaysia journal homepage: [www.elsevier.com/locate/memsci](http://www.elsevier.com/locate/memsci);
- [25] Chun-Chen, Y., Ying-Jeng, L., 2009. Préparation de la membrane de polymère nanocomposite acide PVA /MMT pour la pile à combustible à méthanol direct (DMFC), Taiwan, ROC journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jpowsour](http://www.elsevier.com/locate/jpowsour);
- [26] Hou-Chin, Ch., Charn-Ying, Ch., Jr-Yuan, S., 2009. Investigation on the durability of direct methanol fuel, Taiwan journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jpowsour](http://www.elsevier.com/locate/jpowsour);
- [27] Jin Seok, Y., Jung Ho, P., Seong-II, K., Yong Tae, K., Young Hwan, K., 2009. Characteristics of a methanol concentration sensor for direct methanol fuel cell (DMFC) by using catalyst electrode of Pt dots, Republic of Korea journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cap](http://www.elsevier.com/locate/cap);
- [28] Suk Joo, B., Seong-Joon, K., Sukkee, U., Jun-Young, P., Jin-Hwa, L., Hyejung, Ch., 2009. A prediction model of degradation rate for membrane electrode assemblies in direct methanol fuel, South Korea journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he);
- [29] Pérez, G., Pastor, E., Zinola, C.F., 2009. A novel Pt/Cr/Ru/C cathode catalyst for direct methanol fuel cells (DMFC) with simultaneous methanol tolerance and oxygen, Tenerife, Spain journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he);
- [30] Basri, S., Kamarudin, S.K., Daud, W.R.W., Ahmad, M.M., 2009. Non-linear optimization of passive direct methanol fuel cell (DMFC) Institute of Fuel Cell, Malaysia journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he);
- [31] Ryszard, W., Jane, Ch., Jeong, L., Jun, L., Peter, N., 2006. Pintauro direct methanol fuel cell membranes from Nafion-polybenzimidazole. Int. J. of Power Sources, pp. 9-17;
- [32] Jie-Cheng, T., Jen-Feng, K., Chuh-Yung, Chen., 2009. Nafion®/nitrated sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel ;
- [33] Yuming, S., Xiaofeng, X., Hao, J., Jianwei, G., Yaowu, W., Shaoguang, F., Shubo, W., Jingming, X., 12 September 2006. Synthesis and characterization of novel sulfonated naphthalenic polyimides as proton conductive membrane for DMFC applications a Institute of Nuclear and New Energy Technology;
- [34] Suzhen, R., Gongquan, S., Chennan, L., Shuqin, S., Qin, X., Xuefeng, Y., 2006. Sulfated zirconia-Nafion composite membranes for higher temperature direct methanol fuel cells a Direct Alcohol Fuel Cells, China Received 30 September 2005 ;
- [35] Tomoya, H., Kazuya, M., Mitsuru, U., 2009. Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel, Tokyo 152-8552, Japan Elsevier Ltd. All rights reserved ;
- [36] Zhiming, Z., 2010. Modélisation mécanique des interfaces multi-contacts dans une pile à combustible Thèse de doctorat d'Université D'evry-Val D'essonne ;
- [37] Alexandra, M., 2009. Transport Phenomena in Direct Méthanol Fuel Cells: Modelling and Expérimental studies. Thèse de Doctorat. University of Porto, Portugal ;
- [38] BELKHIRI, Z., 2010. Etude et analyse de la gestion de l'eau dans une pile à Combustible A Membrane Echangeuse De Protons (PEMFC). Thèse Magistère en physique. Université HADJ LAKHDAR, BATNA ;

- [39] Oliveira, V.B., Falcão, D.S., Rangel, C.M., Pinto, A., Modeling and experimental studies on a Direct Methanol Fuel Cell working under low methanol crossover and high methanol concentrations, *International Journal of Hydrogen Energy* 34, pp. 6443-6451;
- [40] Hietala, S., Koel, K., Skou, E., Elomaa, M., Sundholm, F., 1998. Thermal stability of styrene grafted and sulfonated proton conducting membranes based on poly(vinylidene fluoride). *Int. J. Mater Chem.* 8, pp. 1127;
- [41] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K., 1977. *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill International. *Int. J. of Power Sources*, 76, 332-336;
- [42] Chan, Y.H., Zhao, T.S., Chen R., Xu, C., 2008. A self-regulated passive fuel-feed system for passive direct methanol fuel cells, *Int. J. of Power Sources* 176, pp. 183-190;
- [43] Broka, K., Ekdunge, P., 1997. Oxygen and hydrogen permeation properties and water Uptake of Nafion 117 membrane and recast film for PEM fuel cell. *Int. J. of Applied Electrochemistry* 27, pp. 281-289;
- [44] Zou, J., He, Y., Miao, Z., Li, X., 2010. Non-isothermal modeling of direct methanol fuel cell. *Int. J. of Hydrogen Energy* 35, pp. 7206-7216;
- [45] Xiao, B., Faghri, A., 2008. Transient modelling and analysis of a passive liquid-feed DMFC, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51, pp. 3127-3143;
- [46] Liu, J., Zhao, T.S., Chen, R., Wong, C.W., 2005. Effect of methanol concentration on passive DMFC performance, *Fuel Cells Bulletin*, pp. 12-17;
- [47] Jewett, G., Faghri, A., Xiao, B., 2009. Optimization of water and air management systems for a Passive direct methanol fuel cell. *Int. J. of Heat and Mass Transfer* 52, pp. 3564-3575;
- [48] Xiao, B., Bahrami, H., Faghri, A., 2010. Analysis of heat and mass transport in a miniature Passive and semi passive liquid-feed direct methanol fuel cell. *Int. J. of Power Sources* 195, pp. 2248-2259;
- [49] Chen, R., Zhao, T.S., Liu, J.G., 2006. Effect of cell orientation on the performance of passive direct methanol fuel cells. *Int. J. of Power Sources*, pp. 351-357;
- [50] Vera, M., 2007. A single-phase model for liquid-feed DMFCs with non-Tafel kinetics. *Int. J. of Power Sources*, 2(171), pp. 763-777;
- [51] Chiu, Y., 2010. An algebraic semi-empirical model for evaluating fuel crossover fluxes of a DMFC under various operating conditions. *Int. J. of Hydrogen Energy* 35, pp. 6418-6430;
- [52] Basri, S., Kamarudin, S. K., 2011. Process system engineering in direct methanol fuel cell. *Int. J. of Hydrogen Energy*, pp. 1-18;
- [53] Ko, J., Chippar, P., Ju, H., 2010. A one-dimensional, two-phase model for direct methanol fuel cells - Part I: Model development and parametric study. *Int. J. of Power Sources* pp. 2149-2159;
- [54] Abdelkareem, M.A., Nakagawa, N., 2006. DMFC employing a porous plate for an efficient operation at high methanol concentrations, *Journal of Power Sources* 162, pp. 114-123;
- [55] Xiao, B., Faghri, A., 2009. Numerical analysis for a vapor feed miniature direct methanol fuel cell system. *Int. J. of Heat and Mass Transfer* 52, pp. 3525-3533;
- [56] Zhao, T.S., Chen, R., Yang, W.W., Xu, C., 2009. Small direct methanol fuel cells with passive supply of reactants. *Int. J. of Power Sources* 191, pp. 185-202;
- [57] Kho, B. K., Bae, B., Scibioh, M.A., Lee, J., Ha, H.Y., 2005. On the consequences of methanol Crossover in passive air-breathing direct methanol fuel cells. *Int. J.* 142, pp. 50-55;
- [58] Liu, J. G., Zhao, T. S., Liang, Z.X., Chen, R., 2006. Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive direct methanol fuel cells. *Int. J. of Power Sources* 153, pp. 61-67;

# **Annexe**

## Annexe A

## Annexe A

DOUBLE PRECISION

Co\_meth,Co\_eau,Icelle,F,qaf,qcf,As,sigma\_m,sigma\_ad,sigma\_ac,sigma\_cd,ksix,kcinq,kquatre,ks  
even,Co\_oxy

DOUBLE PRECISION

T,zeat\_meth,epsilon\_cc,epsilon\_ad,epsilon\_cd,p,x4,x55,x5,x87,x6,x7,C1244,C1255,C1266,C1234  
5,C12346,C6677,C5577

DOUBLE PRECISION

const\_un,const\_deux,const\_trois,const\_quatre,const\_cinq,const\_six,const\_seven,const\_higt,Cun,Io  
xygén\_0\_ref

DOUBLE PRECISION const\_neuf, const\_dix, const\_onz,

const\_douz,Icellee,AA,cerclecinque,caro,Rcelle,deltaT,Ccc\_oxygene

DOUBLE PRECISION Deffe\_m\_meth, Deffe\_ad\_meth, Deffe\_ac\_meth,

Deffe\_cc\_meth,Deffe\_m\_eau,Deffe\_ad\_eau,Deffe\_ac\_eau,Deffe\_cd\_oxy,

visco\_meth,visco\_eau,Ctrois

DOUBLE PRECISION

Cac\_six\_meth,Cm\_seven\_meth,k,Cac\_meth\_moy,landa,conimpo,alphaanod,nua,Tac,BB,DD,Tcc,a  
lphacathode

DOUBLE PRECISION

khuit\_eau,ksept\_eau,kneuf\_eau,Imeth\_0\_ref,deltax,cercle,cercleun,cercledeux,cercletrois,cerclequa  
tre

DOUBLE PRECISION

Cm\_six\_eau,Cm\_seven\_eau,Deffe\_cd\_eau,Cquatre,C1,C2,C3,C11,C22,C33,Imeth,nd,alpha,Caf\_e  
au,CC1236,nuc

DOUBLE PRECISION

Cad\_meth,Caf\_meth,Nm\_meth,C111,C222,C333,C44,C55,C981,C982,C125,C126,C147,C258,C3  
69,C9,C8,C4477,C5977,CC1245

DOUBLE PRECISION

Cac\_cinq\_meth,C66,C77,C999,Cad\_meth\_limite,Cac\_cinq\_eau,Cac\_eau,Cm\_meth,Cac\_six\_eau,C  
ad\_eau,Ccc\_oxy,Ccc\_huit\_oxy,Deffe\_cc\_oxy

DOUBLE PRECISION

Ccc\_seven\_meth,Deffe\_cc\_eau,Ccc\_seven\_eau,Ccc\_huit\_eau,C546,C547,C987,Ccd\_oxy,khuit\_ox  
y,C127,C128,C321,C654,C984

kquatre=0.8

kcinq=0.8

ksix=0.8

kseven=1.0

khuit\_oxy=1.25

khuit\_eau=0.8

ksept\_eau=0.001

kneuf\_eau=0.8

Co\_meth=0.49

Co\_eau=55

Co\_oxy=50

Co\_cf\_eau=50

Icelle=0.05

F=96500

qaf=0.33

qcf=1.67

As=15\*0.20\*5

sigma\_ad=0.0023

sigma\_ac=0.0023

sigma\_m=0.018  
sigma\_cc=0.0023  
sigma\_cd=0.71  
epsilon\_ad=0.71  
epsilon\_cc=0.86  
epsilon\_cd=0.71  
p=1  
T=343  
zeta\_meth=0.05  
x4=0.2  
x55=0.22  
x5=0.217  
x87=0.22  
x6=0.24  
x7=0.25  
x8=0.26  
x9=0.28  
x10=0.30  
a=1000  
R=8.314  
k=0.00075  
landa=0.0000000028  
alphaanod=0.52  
Tac=313  
deltax=2  
Cac\_meth\_moy=0.24  
Ccc\_oxygene=0.002  
Tcc=293  
alphacathode=1.55  
deltaT=4

open (unit = 1, file = "Caf\_meth.dat")  
open (unit = 2, file = "Caf\_eau.dat")  
open (unit = 6, file = "Ccc\_oxy.dat")  
open (unit = 9, file = "Concentrationmethanol.dat")  
open (unit = 5, file = "C111+C222+C333+cad\_meth.dat")  
open (unit = 55, file = "cm\_meth.dat")  
open (unit = 10, file = "Concentrationeau.dat")  
open (unit = 11, file = "Concentrationeauacathode.dat")  
open (unit = 145, file = "tension.dat")  
open (unit = 1459, file = "Vcelle\_Icelle.dat")  
open (unit = 1455, file = "Icelle\_alpha.dat")  
const\_un=kcinq\*kquatre\*Co\_meth  
visco\_meth=0.001\*exp(-39.350+(4826/T)+(0.1091\*T)-(1.127\*0.0001\*(T\*\*2)))  
write(\*,\*)'visco\_meth='  
write(\*,\*)visco\_meth

Deffe\_ad\_meth=(epsilon\_ad\*\*2.5)\*((7.608\*0.0000001\*T)/(visco\_meth\*9.485))

write(\*,\*)'Deffe\_ad\_meth='  
write(\*,\*)Deffe\_ad\_meth  
const\_six=(sigma\_ad\*kcinq)/Deffe\_ad\_meth  
Deffe\_ac\_meth=Deffe\_ad\_meth  
const\_seven=sigma\_ac/Deffe\_ac\_meth

```

const_higt=As*kquatre*kcinq/qaf
Cun=const_six*const_seven*const_higt
const_deux=(Icelle*Cun)/6*F
const_troix=(zeta_meth*Icelle*Cun)/F
Deffe_m_meth=4.9*0.000001*exp(2436*((1/333)-(1/T)))
write(*,*)'Deffe_m_meth='
write(*,*)Deffe_m_meth
Deffe_cc_meth=(epsilon_cc**2.5)*(((T**1.75)*5.8*0.0001)/(33.904*p))
write(*,*)'Deffe_cc_meth='

write(*,*)Deffe_cc_meth

const_neuf=(Icelle*sigma_cc)/(6*F*Deffe_cc_meth*kseven)

const_dix=(zeta_meth*Icelle*sigma_cc)/(Deffe_cc_meth*F*kseven)

const_onz=(Deffe_m_meth*sigma_cc*ksix)/(sigma_m*Deffe_cc_meth*kseven)

const_douze=(Deffe_m_meth*sigma_cc)/(sigma_m*Deffe_cc_meth*kseven)
Cm_seven_meth=(-const_neuf + const_dix + const_onz)/(1 + const_douze)
write(*,*)'Cm_seven_meth='
write(*,*)Cm_seven_meth
const_quatre=(Deffe_m_meth*Cun*Cm_seven_meth)/(sigma_m)
const_cinq=(Deffe_m_meth*ksix*Cun)/(sigma_m)
Cac_six_meth=(const_un - const_deux - const_troix + const_quatre)/(1 + const_cinq)
write(*,*)'Cac_six_meth='
write(*,*)Cac_six_meth
Nm_meth=(Deffe_m_meth/sigma_m)*((ksix*Cac_six_meth)-
Cm_seven_meth)+(zeta_meth*Icelle)/F
write(*,*)'Nm_meth='
write(*,*)Nm_meth
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!
!calcul de la concentration de methanol dans AF
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!
Caf_meth=Co_meth - (As/qaf)*((Icelle/(6*F))+Nm_meth)
!write(1,*) "Caf_meth "
!write(1,*)Caf_meth
do x=0.0,21,1
Caf_meth=Co_meth - (As/qaf)*((Icelle/(6*F))+Nm_meth)
write(1,*)x,Caf_meth
write(9,*)x,Caf_meth
end do
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!
!calcul de la concentration de l'eau dans AF
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!
C11=(ksix*kcinq*kquatre*As)/qaf
visco_eau=(0.001)*exp(-24.7+(4209/T)+(0.04527*T)-(3.376*0.00001*(T**2)))
Deffe_ad_eau=(epsilon_ad**2.5)*((6.295*0.0000001*T)/(visco_eau*5.833))
Deffe_ac_eau=Deffe_ad_eau
C22=(ksix*kcinq*sigma_ad)/Deffe_ad_eau
C33=(kcinq*sigma_ad)/Deffe_ac_eau
Ctrois=C11+C22+C33
Cm_six_eau=((kquatre*kcinq*ksix)*Co_eau)-((Ctrois*Icelle)/(6*F))
Deffe_cd_eau=(epsilon_cd**2.5)*(((T**1.75)*(6.2*0.0001))/(25.523*P))

```

```

C1=sigma_cd/(khuit_eau*ksept_eau*Deffe_cd_eau)
C2=sigma_cc/(ksept_eau*Deffe_cc_meth)
C3=As/(qcf*khuit_eau*ksept_eau*kneuf_eau)
Cquatre=C1+C2+C3
Imeth=6*F*Nm_meth
Cm_seven_eau=(Co_eau/(khuit_eau*ksept_eau*kneuf_eau))+(((Icelle/(2*F)))+(Imeth/(3*F)))*Cquatre)
Deffe_m_eau=(2*0.000001)*(exp(2060*((1/303)-(1/T))))
nd=2.9**exp(1029*((1/333)-(1/T)))
alpha((((-6*F*Deffe_m_eau)/Icelle)*((Cm_seven_eau-Cm_six_eau)/(sigma_m)))+(6*nd)
Caf_eau=Co_eau - ((As*Icelle)/(qaf*6*F))*(alpha+1)
write(*,*)'Caf_eau'
write(*,*)Caf_eau
do x=0.0,0.021,0.001
Caf_eau=Co_eau - ((As*Icelle)/(qaf*6*F))*(alpha+1)
write(2,*)x,Caf_eau
write(10,*)x,Caf_eau
end do
C111=kquatre*Caf_meth
!C111=Caf_meth
C222=Icelle/(6*F*Deffe_ad_meth)
C333=Nm_meth/(Deffe_ad_meth)
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!calcul de la concentration de methanol dans AD
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
Cad_meth_limite=C111 +((C222+C333)*(x4-x55))
write(*,*)'Cad_meth_limite'
write(*,*)Cad_meth_limite
do x=21,240,1
Cad_meth=C111 +((C222+C333)*(x))
write(*,*)'Cad_meth'
write(*,*)C111'
write(*,*)C111
write(*,*)'C222+C333'
write(*,*)C222+C333
write(*,*)'C111+C222+C333'
write(*,*)C111,C222,C333
write(5,*)C111,C222,Cad_meth
write(9,*)x,Cad_meth
write(*,*)x,Cad_meth
write(1,*)x,Cad_meth
end do
C44=kquatre*Caf_eau
C55=(Icelle*(alpha+1))/(6*F*Deffe_ad_eau)
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!calcul de la concentration de l'eau dans AD
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
Cad_eau_limite=C44+(C55*(x4-x87))
do x=0.02,0.04,0.001
Cad_eau=C44 +(C55*(x))
write(*,*)'Cad_eau'
write(2,*)x,Cad_eau
write(10,*)x,Cad_eau
end do

```

```

C66=(Icelle)/(6*F*Deffe_ac_meth)
C77=(Nm_meth)/(Deffe_ac_meth)
Cac_cinq_meth=kcinq*Cad_meth_limite
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!calcul de la concentration de methanol dans AC
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
do x=240,290,1
Cac_meth=Cac_cinq_meth+(C66+C77)*(x)
write(*,*)'Cac_meth'
write(1,*)x,Cac_meth
write(9,*)x,Cac_meth
end do
C99=(Icelle*(alpha+1))/(6*F*Deffe_ac_eau)
Cac_cinq_eau=kcinq*Cad_eau_limite
write(*,*)'Cac_cinq_eau'
write(*,*)Cac_cinq_eau
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!calcul de la concentration de eau dans AC
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
do x=0.039,0.06,0.001
Cac_eau=Cac_cinq_eau+C99*(x)
write(*,*)'Cac_eau'
write(2,*)x,Cac_eau
write(10,*)x,Cac_eau
end do
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!calcul de la concentration de methanole dans M
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
C999=(Nm_meth-((zeta_meth*Icelle)/(F)))/(Deffe_m_meth)
write(*,*)'C999'
write(*,*)C999
do x=290,400,1
Cm_meth=ksix*Cac_meth + C999*(x)*0.0000001
write(*,*)'Cm_meth'
write(1,*)x,Cm_meth
!write(55,*)x,ksix*Cac_six_meth,C999*(x),Cm_meth
!write(55,*)x,C999*(x)
write(55,*)ksix*Cac_meth,C999*(x)*0.0000001,Cm_meth
write(9,*)x,Cm_meth
end do
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!calcul de la concentration de l'eau dans M
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!$$$$$$$$$$$$$$$$ ma zale
C981=(Icelle)/(6*F*Deffe_m_eau)
C982=(2.5*Icelle)/(6*F*Deffe_m_eau)
Cac_six_eau=Cac_eau
do x=0.059,0.08,0.001
Cm_eau=(ksix*Cac_six_eau)+(C981-C982)*(x)
write(*,*)'Cm_eau'
write(2,*)x,Cm_eau
write(10,*)x,Cm_eau
end do
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

```



```

!calcul de la concentration de methanol dans CC
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
Ccc_seven_meth=kseven*Cm_seven_meth
C546=(Icelle)/(6*F*Deffe_cc_meth)
C547=Nm_meth/Deffe_cc_meth
do x=0.24,0.25,0.001
Ccc_meth=Ccc_seven_meth+(-C546+C547)*(x7-x)
write(*,*)'Ccc_meth'
write(1,*)x,Ccc_meth
end do
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!calcul de la concentration d'eau dans CC
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
Deffe_cc_eau=Deffe_cd_eau
write(*,*)'Deffe_cc_eau'
write(*,*)Deffe_cc_eau
Ccc_seven_eau=kseven*Cm_seven_eau
write(*,*)'Ccc_seven_eau'
write(*,*)Ccc_seven_eau
C987=1/Deffe_cc_eau
write(*,*)'C987'
write(*,*)C987
do x=0.24,0.25,0.001
!Ccc_eau=Ccc_seven_eau
+(1/Deffe_cc_eau)*((alpha*Icelle)/(6*F)+((Icelle*0.5)/(F))+(Imeth)/(3*F))*(x)
Ccc_eau=(((Ccc_seven_eau)/(2))*(0.00001))-(0.1)
write(*,*)'Ccc_eau'
write(2,*)Ccc_eau
write(11,*)x,Ccc_eau
end do
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!calcul de la concentration d'oxygène dans CC
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
Ccc_huit_oxy=0
Deffe_cc_oxy=epsilon_cc*((T**1.75)*(5.8*0.0001)/(27.772*P))
C126=(3/2)*((Nm_meth)/(Deffe_cc_oxy))
write(*,*)'C126'
write(*,*)C126
C125=(Icelle)/(4*F*Deffe_cc_oxy)
write(*,*)'C125'
write(*,*)C125
do x=0.24,0.25,0.001
Ccc_oxy=Ccc_huit_oxy+(C125+C126)*(x8-x)
write(*,*)'Ccc_oxy'
write(6,*)x,Ccc_oxy
end do
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!calcul de la concentration d'oxygène dans CD
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
Deffe_cd_oxy=epsilon_cd*((T**1.75)*(5.8*0.0001)/(27.772*P))
C127=(3/2)*((Nm_meth)/(Deffe_cd_oxy))
write(*,*)'C127'
write(*,*)C127
C128=(Icelle)/(4*F*Deffe_cd_oxy)

```





end do

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

!coefficient de transport de l'eau nette

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!-----!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

stop

end

## Résumé

Un modèle mathématique uni- dimensionnelle, semi-empirique qui permet la prédiction de la performance d'une pile à combustible à méthanol direct (DMFC) à différentes températures pour une membrane d'échange de proton par l'intermédiaire des paramètres obtenus à partir des méthodes de caractérisation classique est présenté. Les méthodes de caractérisation classique utilisées sont: le spectroscope d'impédance (conductivité des protons), l'absorption d'eau (absorption d'eau), la perévaporation (perméabilité de méthanol et d'eau) et les expériences de perméation des gaz (perméabilité à l'oxygène, l'azote et le dioxyde de carbone). Ce modèle a été validée expérimentalement en utilisant les résultats obtenus avec des membranes en Poly- (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP)/Nafion ionomer/ aluminium oxy hydroxide (Le PVdF-HFP est principalement utilisé dans des applications critiques qui nécessitent une excellente résistance chimique, une haute pureté et d'excellentes propriétés mécaniques. PVdF-HFP a une très bonne résistance à la reptation, supérieure à celle des autres polymères fluorés) préparés par la technique d'inversion de phase [1]. Le modèle prédit avec précision les courbes de polarisation DMFC et les performances en termes de tension de circuit ouvert et la densité de courant, la concentration de méthanol et d'eau selon les propriétés de la membrane de manière efficace. Ces faits confirment que le simulateur peut prédire avec succès les performances DMFC, en utilisant les données de caractérisation classique comme paramètres d'entrée du modèle.

**Mots clés :** la modélisation, L'accroissement de méthanol, L'accroissement de l'eau

### Abstract

A one-dimensional mathematical model, which allows semi-empirical prediction of the performance of a direct methanol fuel cell (DMFC), has different temperatures for a proton exchange membrane by using parameters obtained from the classical characterization methods is presented. The methods conventionally used are characterized as follows: the impedance spectroscopy (proton conductivity), water absorption (water absorption), the preevaporation (methanol permeability and water) and gas permeation experiments (permeability to oxygen, nitrogen and carbon dioxide). This model was validated experimentally using the results obtained with membranes Poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) / Nafion ionomer / aluminum oxy hydroxide prepared by phase inversion technique [1]. The model accurately predicted the polarization curves and DMFC performance in terms of open circuit voltage and the current density, the concentration of methanol and water according to the properties of the membrane effective. These facts confirm that the simulator can successfully predict the DMFC performance, using the classic characterization data as model input parameters.

**Key words:** modeling, methanol crossover, water crossover.

قمنا بتحرير برنامج فورترون 90 لخلية وقود الميثانول ( DMFC ) المباشر في درجات حرارة مختلفة لغشاء الموبران باستخدام إعدادات كل من النفاذية و الناقلية البروت نية التي تم الحصول عليها من التجارب السابقة و بالطرق الكلاسيكية و نذكر منها المطياف و امتصاص الميثامول و الماء و كذلك النفاذية.

و قد تم التحقق من صحة هذا البرنامج بالمقارنة مع نتائج أخرى و المحصل عليها في المقال [14] , يسمح هذا البرنامج بالتنبؤ بدقة أداء منحنيات الاستقطاب و شدة التيار و التركيز الخاص بالميثانول وفقا لخصائص الغشاء .