



**École Nationale d'Ingénieurs
de Monastir**



THESE

présentée à

L'École Nationale d'Ingénieurs de Monastir
En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité : Génie Energétique

par

Khemili Faycel

Ingénieur en Génie Energétique

Etude des transferts de chaleur et de masse dans les piles à combustible PEMFC

Soutenue le 24 Novembre 2011 devant le jury constitué de :

Mr. Habib BEN AISSIA

Université de Monastir, ENIM

Président du jury

Mr. Kamel HALOUANI

Université de Sfax, IPEIS

Rapporteur

Mr. Noureddine BOUKADIDA

Université de Sousse, ESST

Rapporteur

Mr. Sassi BEN NASRALLAH

Université de Monastir, ENIM

Directeur de thèse

Mr. Mustapha NAJJARI

Université de Gabès, FSG

Examineur

Je dédie ce travail

A la mémoire de ma mère :

Je l'aime toujours et je ne l'oublierais jamais

A mon père :

Pour sa patience, son amour et sa confiance en moi, qu'il trouve dans ce modeste travail la preuve de mon amour infini.

A ma fille ISRAA

A ma femme

A mes frères et mes sœurs

Qui me sont très chers

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans cette mémoire à été effectué au Laboratoire d'Etudes des Systèmes Thermiques et Energétiques (LESTE) de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir, sous la direction du Professeur Sassi Ben Nasrallah.

J'adresse mes remerciement les plus vifs et chaleureux à mon directeur de thèse monsieur Sassi Ben Nasrallah professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir pour son soutien scientifique et moral et pour ses précieux conseils.

Je désire exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance à mon co-encadreur de thèse Monsieur Mustapha Najjari, maitre de conférences à la faculté des sciences de Gabès. La pertinence de ses remarques, de ses conseils, des échanges que nous avons pu avoir, a éclairé mon chemin durant les années de thèse. Je le remercie également pour ses grandes qualités humaines.

Je tiens à exprimer mon profond respect à Monsieur Habib Ben Aissia, professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir, qui me fait un grand honneur de présider le jury.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur Kamel Halouani Professeur à l'Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Sfax (IPEIS), et à Monsieur Nouredine Boukadida professeur à l'Ecole supérieure des sciences et de la technologie de hammam Sousse (ESST), pour avoir acceptés d'être rapporteurs et pour les différentes remarques constructives dont ils ont fait preuve dans leur rapport.

Je remercie également Monsieur Abdelmajid JEMNI, Professeur à l'École Nationale d'Ingénieurs de Monastir (ENIM) et directeur du LESTE et Monsieur Abdallah Mhimid, maitre de conférences à l'École Nationale d'Ingénieurs de Monastir (ENIM), pour leur soutien moral et leur conseils.

Avec beaucoup d'égard, je ne manquerais pas de remercier mes amis, Nidhal Ben Khadher et Abdelaziz Nasr qui tout le long de l'élaboration de ce travail, n'ont pas cessés de me prodiguer ses conseils et ses aides.

Je n'oublie pas de remercier les chercheurs du LESTE (Rafika, houssine, Imed, sofiene), qui ont joué un rôle important pour me donner du bon moral.

SOMMAIRE

Nomenclature	
Introduction générale	1

Chapitre 1

Aperçu sur les piles à combustible

1.1. Historique et enjeux	5
1.2. Principe	7
1.3. Les différents types de piles à combustible	9
1.3.1. Piles basse température	9
1.3.1.1. Piles alcalines ou AFC (Alkaline Fuel Cells)	9
1.3.1.2. Piles à membrane polymère ou PEMFC	10
1.3.2. Piles haute température	11
1.3.2.1. La pile à acide phosphorique ou PAFC	11
1.3.2.1. La pile à oxyde solide ou SOFC	12
1.3.2.3. La pile à carbonates fondus ou MCFC	13
1.4. Domaines d'applications	14
1.4.1. Applications stationnaires	14
1.4.2. Application automobile	15
1.4.2.1. Véhicules légers	16
1.4.2.2. Véhicules lourds	16
1.4.3. Application portable	17
1.5. Coût	17
1.6. Etude de la pile à combustible de type PEMFC	18
1.6.1. Principe de fonctionnement	18
1.6.2. Description détaillée des éléments du cœur de la pile	20

1.6.2.1. La membrane	21
1.6.2.2. Les électrodes	21
1.6.2.3. Les plaques bipolaires	22
1.6.3. Phénomènes électrochimiques dans la pile	22
1.6.3.1. Diffusion des gaz	23
1.6.3.2. Phénomènes électrochimiques	24
1.6.3.3. Phénomènes ohmiques : circulation de protons	24
1.6.3.4. Transport de l'eau	24
1.6.3.5. Phénomènes thermiques	25
1.6.4. Caractéristique statique	26
1.6.4.1. Enthalpie libre de réaction	26
1.6.4.2. Tension à vide	26
1.6.4.3. Tension de fonctionnement	28
1.6.5. Rendement	32
1.6.5.1. Rendement thermodynamique	32
1.6.5.2. Rendement faradique	32
1.6.5.3. Rendement voltaïque	32
1.6.5.4. Rendement total de la pile	32
1.6.5.5. Rendement de matière	33
1.6.5.6. Rendement du système	33
1.6.5.7. Rendement total du système électrogène pile à combustible	34
1.6.6. Consommation et débit des gaz	34
1.6.6.1. Débit d'oxygène et d'air	34
1.6.6.2. Débit d'air sec en sortie de la pile	35
1.6.6.3. Débit d'hydrogène	35
1.6.6.4. Production d'eau	35
1.7. Conclusion	36

Chapitre 2

Revue bibliographique des études concernant les transferts de chaleur et de masse dans les piles PEMFC

2.1. Introduction	37
2.2. Revue bibliographique	37
2.2.1. Etudes expérimentale	37
2.2.1.1. Détermination des propriétés physiques et de transport	38
2.2.1.2. Description des phénomènes de transport	39
2.2.2. Etudes numériques	48
2.2.2.1. Modèles macroscopique	48
2.2.2.2. Modèles mésoscopiques	53
2.2.2.3. Modèle de type réseaux de pores	55
2.2.2.4. Modèle d'agglomérats	58
2.2.2.5. Méthode de suivi volumétrique (VOF)	61
2.3. Étude des transferts couplés de chaleur et de masse dans l'Assemblage Anode Membrane Cathode	63
2.3.1. Transport dans les électrodes poreuses	64
2.3.1.1. Description des électrodes	64
2.3.1.2. Transport de matière dans les électrodes en régime monophasique	64
2.3.1.3. Flux de matière	65
2.3.1.4. Diffusion des espèces	66
2.3.2. Étude du transport dans la membrane	70
2.3.2.1. Sorption de l'eau – Isotherme de sorption	71
2.3.2.2. Transport dans la membrane	72

2.3.3. Description du transport de masse	77
2.3.4. Transferts couplés de chaleur et de masse	80
2.3.4.1. Revue bibliographique sur les transferts thermiques dans une pile à combustible de type PEMFC	80
2.3.4.2. Sources de chaleur dans la pile à combustible	81
2.3.4.3. Modélisation des transferts thermiques dans l'assemblage Anode-Membrane-Cathode	88
4.6. Conclusion	93

Chapitre 3

Modélisation des transferts de chaleur et de masse dans les domaines poreux de la pile PEMFC

3.1. Introduction	94
3.2. Revue bibliographique sur les milieux poreux	95
3.2.1. Définition	95
3.2.2. Grandeurs caractéristiques d'un milieu poreux	95
3.2.2.1. Porosité	95
3.2.2.2. Teneurs et saturation en liquide	96
3.2.2.3. Fraction massique en vapeur	96
3.2.2.4. Tortuosité	96
3.2.2.5. Perméabilité – Lois de Darcy	97
3.2.2.6. Concept de tension superficielle	98
3.2.2.7. Mouillage	98
3.2.2.8. Pression capillaire	100
3.2.2.9. Pression de vapeur dans le gaz	100
3.2.2.10. Conductivité thermique effective	101
3.2.2.11. Diffusion	101
3.3. Approche continue	102
3.3.1. Grandeurs moyennes sur le Volume Élémentaire Représentatif	103
3.3.1.1. Moyenne d'une grandeur	103
3.3.1.2. Théorème de Slattery	104
3.3.1.2. Théorème de transport (Whitaker)	104
3.3.2. Equations de conservation à l'échelle microscopique	105
3.3.2.1. Équations de conservation de la masse des phases	105
3.3.2.3. Équations de conservation de la masse des espèces	105
3.3.2.2. Équations de conservation de la quantité de mouvement	106
3.3.2.4. Équations de conservation de la charge	106
3.3.2.5. Équations de conservation de l'énergie	107

3.3.3. Equations de conservation à l'échelle macroscopique	109
3.3.3.1. Equations de conservation de la masse	109
3.3.3.2. Equations de conservation de l'espèce	111
3.3.3.3. Equations de conservation de la quantité de mouvement	112
3.3.3.4. Equation de conservation de la charge	115
3.3.3.5. Equations de conservation de l'énergie	116
3.4. Récapitulatif	120
3.5. Méthodes de résolution	121
3.5.1. Méthode du mélange homogène	122
3.5.1.1. Equation de conservation de la masse	122
3.5.1.2. Equations de conservation de l'espèce	122
3.5.1.3. Equation de conservation de la quantité de mouvement	124
3.5.1.4. Equation de conservation de l'énergie	126
3.5.2. La méthode des phases séparées	127
3.5.2.1. Système d'équations	128
3.6. Conclusion	128

Chapitre 4

Etude des transferts bidimensionnels de masse lors des écoulements diphasiques dans la cathode poreuse d'une pile PEMFC

4.1. Introduction	129
4.2. Formulation du problème	129
4.2.1. Conditions aux limites	132
4.3. Résolution numérique	135
4.3.1. Principe de la MVCEF	135
4.3.2. Formulation mathématique de la MVCEF	136
4.3.2.1. Intégration sur un volume de contrôle	136
4.3.2.2. Fonctions d'interpolation	137
4.3.2.3. Discrétisation temporelle	140
4.3.2.4. Equation discrétisée	146
4.4. Résultats et discussions	147
4.4.1 Description des phénomènes en régime transitoire	148
4.4.2 Effet de l'augmentation de la densité de courant	152
4.4.3. Etude de l'influence de la porosité	154
4.4.4. Étude de l'effet de la perméabilité	155
4.4.5. Étude de l'effet du coefficient de diffusion de l'oxygène	157
4.4.6. Effet de l'épaisseur de la cathode	158
4.4.7. Effet de la Pression capillaire	159
4.4.8. Effet de la température sur l'évolution de la concentration de l'oxygène et de la saturation de l'eau liquide	160
4.4.9. Étude de la Surtension cathodique	162
4.4.9.1. Effet de l'augmentation de la densité du courant sur la surtension cathodique	162
4.4.9.2. Effet de la température sur la surtension cathodique	165
4.5. Conclusion	168
Conclusion générale	169
ANNEXES	171
REFERENCES	

Nomenclature

A_{act}	Pente de la droite de Tafel (V)
C	Concentration massique
D	Coefficient de diffusion ($m^2 \cdot s^{-1}$)
E	Tension de Nernst en circuit ouvert (f.é.m) (V)
F	Constante de Faraday (96493 C/mol)
I	Densité de courant (A/m^2)
i	Courant (A)
j	Densité de flux de masse ($kg/m^2 \cdot s$)
g	Champ de pesanteur ($m \cdot s^{-2}$)
k	Perméabilité (m^2)
k_r	Perméabilité relative
l	Épaisseur de la couche poreuse (m)
L	Longueur de la couche poreuse (m)
\dot{m}	Terme source massique ($kg/m^3 \cdot s$)
$\dot{m}_{\text{évaporation}}$	Taux de changement de phase ($kg/m^3 \cdot s$)
\dot{m}_{O_2}	Taux de consommation d'oxygène ($kg/m^3 \cdot s$)
\dot{m}_{H_2O}	Taux de production d'eau ($kg/m^3 \cdot s$)
m_{H_2Oel}	Masse de l'eau produite par la réaction électrochimique (kg)
m_{H_2Oin}	Masse de l'eau introduite par l'humidification des gaz (kg)
m_{H_2Os}	Masse d'eau évacuée par convection à la sortie du canal gazeux (kg)
P	Pression (Pa)
S	Saturation en liquide
p_c	Pression capillaire (Pa)
M	Masse molaire (kg/mol)
n	Nombre d'électrons
t	Temps (s)

R	Constante des gaz parfait ($J/mol\ K$)
R_m	Résistance de la membrane ($\Omega.m^2$)
W_e	Travail électrique (J)
T	Température (K)
u	Vitesse ($m.s^{-1}$)
x, y	Abscisse et ordonnée (m)

Symboles grecs

α	Coefficient de transport d'eau net
ΔG	Variation de l'énergie de Gibbs ($J.mol^{-1}$)
ΔH	Variation de l'enthalpie de la réaction ($J.mol^{-1}$)
ΔS^0	Variation de l'entropie standard ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
η_{act}	Pertes d'activation (V)
η_{conc}	Pertes par concentration (V)
η_{ohm}	Pertes ohmiques (V)
σ_m	Conductivité ionique de la membrane ($S.m^{-1}$)
ε	Porosité
Γ	Diffusivité massique ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)
μ	Viscosité dynamique ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)
ν	Viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$)
ρ	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)
λ	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
σ	Tension superficielle ($N.m^{-1}$)

Indices

c	Capillaire
g	Gaz
l	Liquide

eff Effective

in Interne

k Espèce *k*

V Vapeur

α Phase *α*

sat Régime saturé

Abréviations

PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cells

AME Assemblage Membrane-Electrodes (cœur de la pile)

GDL Gas Diffusion Layer (couche de diffusion poreuse)

VER Volume Élémentaire Représentatif

MVCEF Méthode des Volumes de Contrôle à base d'Eléments Finis

Introduction générale

Les piles à combustible connaissent, depuis quelques années, un regain d'intérêt de la part des laboratoires de recherche et d'un nombre croissant d'industriels. Leurs qualités intrinsèques semblent pouvoir apporter un certain nombre de réponses aux deux problématiques énergétiques essentielles qui sont les émissions de gaz à effet de serre et l'évolution de la demande énergétique.

Une pile à combustible est un convertisseur électrochimique fonctionnant selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau. Elle assure la conversion de l'énergie chimique des gaz consommés en énergie électrique. Contrairement aux batteries, qui sont des dispositifs de stockage d'énergie, les piles à combustible fonctionnent tant qu'elles sont alimentées en réactifs. Plusieurs avantages sont attribués à cette technologie, nous citons l'absence de polluants rejetés, la large gamme de puissances et rendement théorique très élevé et non limité par le rendement de Carnot contrairement aux machines thermiques.

L'hydrogène, principal combustible de cette technologie, n'existe pas sous forme naturelle et doit être produit. La production de l'hydrogène nécessite une source d'énergie fossile (nucléaire, pétrole) ou renouvelable (solaire, éolienne, biologique). Malgré les efforts de recherche, le stockage et le transport de l'énergie sont encore à l'origine de pertes non négligeables.

Bien que le principe des piles à combustible a été découvert en 1839, les recherches n'ont débuté que depuis le début des années 1990. De nombreuses sociétés développent des piles ou leurs composants. Les centres de recherche, universités et gouvernements s'impliquent dans les projets de recherche sur cette technologie. Plusieurs types de piles à combustibles ont été développés. Des programmes sont mis en place pour les tester dans des applications quotidiennes.

Les piles à combustible sont généralement classées par le type d'électrolyte utilisé et par la température de fonctionnement.

Deux types de piles sont qualifiés de piles basse température car elles fonctionnent à des températures qui ne dépassent pas généralement $100^{\circ}C$. Il s'agit des piles à électrolyte alcalin et des piles à membrane échangeuse de proton.

Il y'a aussi des piles haute température qui fonctionnent à des températures qui dépassent $100^{\circ}C$ et peuvent atteindre $1000^{\circ}C$.

L'étude de la pile à membrane échangeuse de proton appelée PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) fait l'objet de cette thèse.

Lors de l'étude des PEMFC, les problèmes les plus rencontrés sont la gestion de l'eau et la gestion thermique dans la pile. En effet, lorsque la pile fonctionne et lorsque le courant débité par la pile dépasse une valeur seuil, la quantité de vapeur d'eau générée par la réaction électrochimique devient suffisante pour que la pression de la vapeur dépasse celle de la vapeur saturante, l'eau liquide apparaît dans la cathode poreuse et peut causer l'inondation de la cathode à des densités de courant élevées. La présence de la phase liquide peut bloquer les pores de la cathode et rendent les surfaces électrochimiques inactives.

La gestion de l'eau est un point crucial concernant les performances de la pile à combustible.

La gestion thermique est aussi nécessaire pour le bon fonctionnement de la pile à combustible. La température de fonctionnement d'une pile à combustible est un paramètre important qui peut influencer les mécanismes de transport dans la pile et par conséquent ses performances. Bien qu'une augmentation de la température d'une pile à combustible augmente l'activation des

réactions électrochimiques et diminue la quantité d'eau liquide dans la cathode de la pile, elle peut causer l'assèchement de la membrane.

L'objet de ce travail est la compréhension et la description des phénomènes de transfert dans la pile. Les modèles présentés dans cette thèse ont pour objectifs de décrire d'une part, l'effet de la présence de l'eau liquide dans la cathode poreuse (le phénomène de l'inondation de la cathode poreuse) sur les mécanismes de transport dans la pile et son influence sur ses performances, et d'autre part, de donner une description des transferts thermiques dans la pile.

Le premier chapitre est une présentation générale des piles à combustibles. Un aperçu historique sur le développement de cette technologie et les différents types et de leurs applications est présenté. La pile à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel cells) étant l'objet de cette thèse, une description détaillée de chaque élément constituant une cellule élémentaire de la pile ainsi que les phénomènes électrochimiques et les caractéristiques statiques de la pile sont présentés.

Le deuxième chapitre présente dans une première partie une synthèse bibliographique sur les travaux concernant l'étude des piles à combustible de type PEMFC. La deuxième partie de ce chapitre est consacré à l'étude des transferts de chaleur et de masse dans l'assemblage Anode-Membrane-Cathode en régime stationnaire. On présente dans un premier temps un modèle numérique décrivant les transports de masse dans l'assemblage Anode-Membrane-Cathode de la pile, ce modèle utilise les équations de Séfan-Maxwell pour décrire le transport des espèces dans les électrodes. Ensuite, un deuxième modèle complet décrivant les phénomènes de transferts de chaleur et de masse dans l'assemblage Anode-Membrane-Cathode de la pile est développé. Dans ce cadre choisi, la quantification et la localisation des sources internes de chaleur dans l'assemblage Anode-Membrane-Cathode sont étudiées et présentées.

Le troisième chapitre propose une formulation mathématique des phénomènes de transport de chaleur et de masse en régime diphasique dans les domaines poreux de la pile. D'abord, une revue bibliographique sur les milieux poreux a été présentée. Ensuite, vu la complexité géométrique du milieu poreux, une technique de changement d'échelle pour contourner le problème a été appliquée. En fin, une formulation mathématique des écoulements diphasiques dans les domaines poreux de la pile, a été présentée.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons l'application de la Méthode des Volumes de Contrôle à base d'Eléments Finis (MVCEF) pour la résolution du système d'équations de

conservation. Des résultats concernant l'évolution et la distribution des concentrations de l'oxygène et de l'eau liquide sont présentés et interprétés. Le modèle présenté est utilisé pour tester l'effet de la présence de l'eau liquide sur les mécanismes de transports dans la pile. A la fin de ce chapitre une étude concernant l'effet de la variation de la température sur les mécanismes de transport dans la cathode poreuse et sur les performances de la pile a été présentée.

Chapitre 1

Aperçu sur les piles à combustible

1.1. Historique et enjeux

Sir Henry David énonce en 1802 le principe de l'électrolyse inverse, il montre la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction électrochimique entre l'hydrogène et l'oxygène. En 1839 Sir William Groove, expérimenta la première pile à combustible qui fonctionne avec l'hydrogène (figure 1.1) produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau [1].

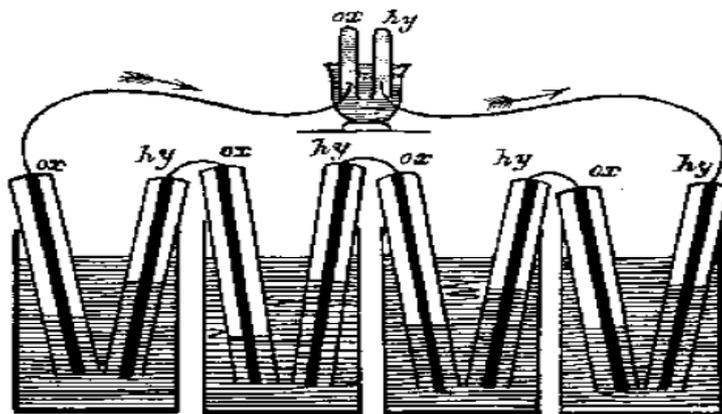


Figure 1.1. Schéma historique représentant le fonctionnement des piles à combustible

Pendant un siècle environ, la pile à combustible est restée dans l'oubli. Les raisons principales résident dans la difficulté de la réalisation des électrodes convenables, les coûts élevés et dans le développement plus rapide d'autres types de générateurs d'énergie qui ont réussi à s'imposer, compte tenu de leurs grandes puissances massiques et de leur faible prix.

Depuis le début des années 1990, les piles à combustible revêtent un important intérêt et attirent actuellement les centres de recherches, laboratoires, sociétés et gouvernements. Les facteurs déterminants de cette évolution viennent des problèmes climatiques et de la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre (notamment de CO_2). On cherche des moyens de production d'énergie moins polluants. En 2003, 10513 millions de tonnes de CO_2 , en grande majorité d'origine fossile, ont été émis dans l'atmosphère (figure 1.2), qui s'ajoutent au capital du cycle naturel du carbone.

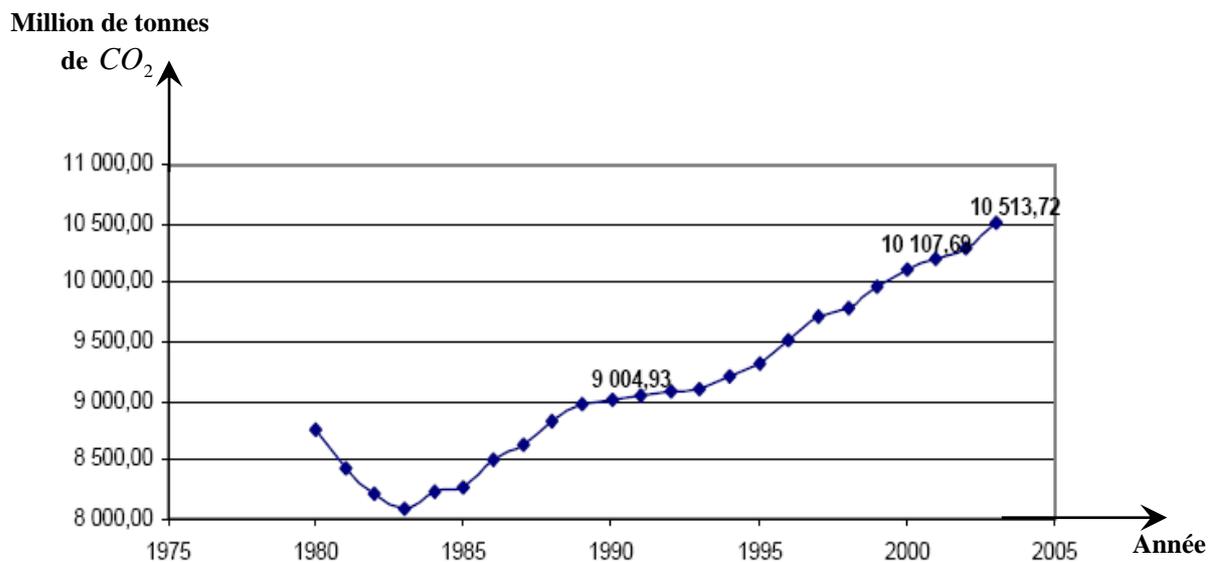


Figure 1.2. Émission mondiale de CO₂

Un autre facteur clef vient des réserves limitées en énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) (tableau 1.1) et des incertitudes liées à leur approvisionnement. Ces énergies fossiles sont pour la plupart des pays industrialisés un facteur de dépendance énergétique important. Depuis 2004, le monde est passé dans un univers où l'énergie est trop chère (le baril de pétrole a dépassé 130 dollars en 2008).

	Réserves mondiales en (Gtep)	Consommation annuelle (Gtep)	Durée
Pétrole	140	3.9	40 ans
Gaz naturel	160	2.4	60 ans
Charbon	600	2.8	200 ans

Tableau 1.1. Réserves d'énergies primaires fossiles

Enfin, l'accroissement de la population mondiale et l'industrialisation des pays en voie de développement ont entraîné une augmentation des besoins énergétiques. Dans le domaine automobile, malgré les progrès des moteurs en termes de consommation, les besoins globaux en pétrole sont en augmentation du fait de la croissance du nombre des véhicules au niveau mondial.

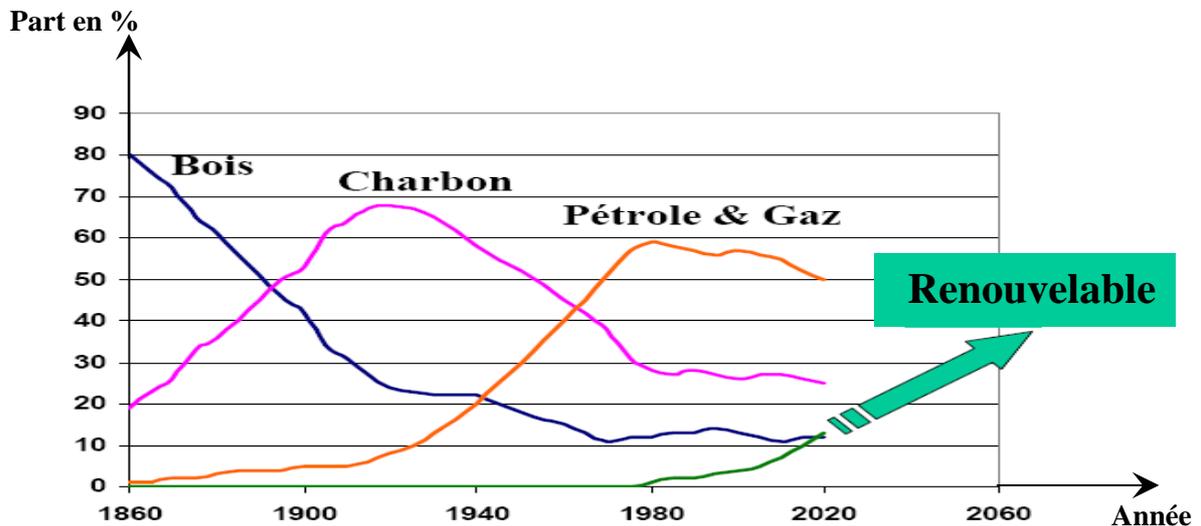


Figure 1.3. Evolution de la demande énergétique mondiale

Les coupures d'électricité en Italie, à Londres et aux Etats Unis en 2003 montrent les faiblesses du réseau électrique et de la production centralisée et mettent en valeur un moyen de production plus délocalisé.

Dans ce contexte la pile à combustible peut être une solution efficace.

1.2. Principe

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit directement et en continu l'énergie d'une réaction chimique en énergie électrique sans rejet de polluants [2-4].

Il s'agit d'une combustion électrochimique d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon la réaction globale:



Généralement, 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 un « stack » (ou module) comme illustré à la figure 1.4.

Dans la pratique, la pile à combustible est formée d'un grand nombre de ces modules qui sont raccordés électriquement en série ou en parallèle. Les gaz (carburant et comburant) doivent être alors distribués à chacun de ces modules selon le schéma de principe montré sur la figure 1.5.

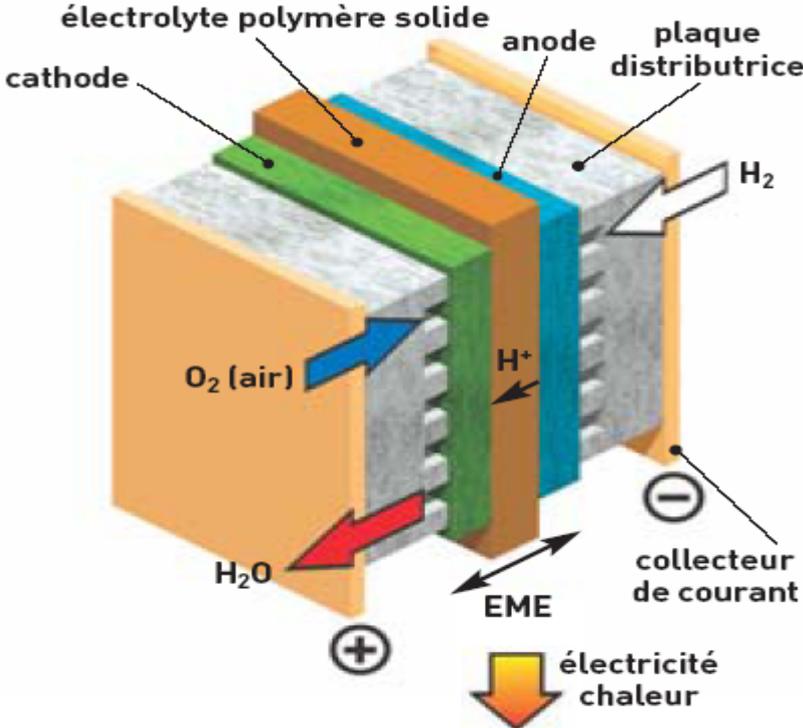


Figure.1.4. Principe de fonctionnement de la pile à combustible
EME représente l'ensemble électrodes membrane

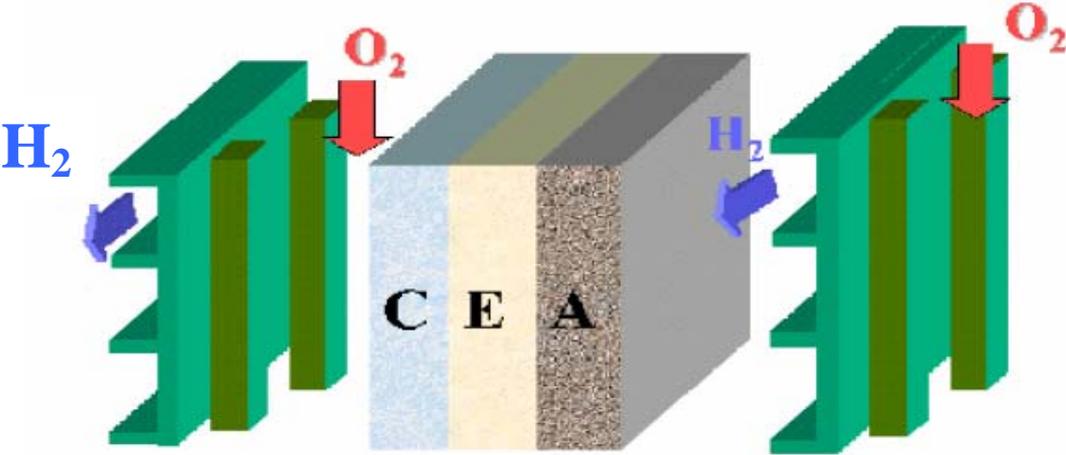


Figure 1.5. Schéma de principe d'un assemblage de cellules élémentaire
Cathode/Electrolyte/Anode et inter connecteur

1.3. Les différents types de piles à combustible

Les piles à combustible sont généralement classées par le type d'électrolyte utilisé et par la température de fonctionnement.

Deux types de piles sont qualifiés de piles **basse température** car elles fonctionnent à des températures qui ne dépassent pas généralement $100^{\circ}C$. Il s'agit des piles à électrolyte alcalin et des piles à membrane échangeuse de proton.

Il y'a aussi des piles **haute température** qui fonctionnent à des températures qui dépassent $100^{\circ}C$ et peuvent atteindre $1000^{\circ}C$.

1.3.1. Piles basse température

1.3.1.1. Piles alcalines ou AFC (Alkaline Fuel Cells)

Les piles AFC ont été utilisées dans les missions Apollo dans les années 60 pour produire de l'électricité à bord du véhicule spatial. Actuellement, ces piles sont encore utilisées dans la navette pour fournir de l'énergie électrique pour une gamme de puissances de 2kW à 16kW et une tension comprise entre 28V et 32V [5].

Type d'électrolyte

Ces piles utilisent un électrolyte liquide constitué d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH).

Les réactions mises en jeu sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur au nickel ou au platine, on a la réaction:



À la cathode, avec un catalyseur à l'oxyde de nickel, à argent ou au platine-or, on a la réaction:



Les catalyseurs utilisés sont une combinaison de nickel et d'un métal inactif, comme l'aluminium, permettant ainsi de réduire le coût du système. Le magnésium métallique ou des composés de graphite sont utilisés pour les plaques bipolaires qui sont les connecteurs permettant de construire un assemblage (ou stack) en reliant plusieurs piles en série.

Température de fonctionnement

Au voisinage de la pression atmosphérique, la température de fonctionnement est limitée à environ $80-90^{\circ}C$. Cette température peut dépasser $250^{\circ}C$ dans le cas d'un fonctionnement sous pression et avec un électrolyte très concentré.

Avantages et inconvénients

Bien que les piles alcalines ont comme avantage de permettre l'utilisation de catalyseurs non précieux et donc moins coûteux, elles sont très sensibles au gaz carbonique. En effet, la formation des carbonates lors de la réaction entre les ions hydroxyde de l'électrolyte et le dioxyde de carbone, bouchent les pores des électrodes et bloquent la circulation à travers l'électrolyte.

1.3.1.2. Piles à membrane polymère ou PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)

Les piles PEMFC sont les plus utilisées pour les applications automobiles et pour les installations fixes de petite et moyenne tailles. Les puissances mises en jeu varient entre quelques dizaines de watts et quelques dizaines de mégawatts.

Type d'électrolyte

L'électrolyte est une membrane polymérique mince qui permet le passage des protons (H^+) et non les électrons (e^-). Compte tenu de l'acidité du milieu, un catalyseur à base de platine est utilisé aux électrodes. Les réactions électrochimiques suivantes se produisent:

À l'anode, on a:



À la cathode, on a:



Température de fonctionnement

La technologie PEMFC fonctionne à une température inférieure à 100°C. Cette faible température de fonctionnement laisse envisager une technologie simplifiée et leur offre la possibilité d'un démarrage plus rapide.

Avantages et inconvénients

La PEMFC possède plusieurs avantages:

- Elle fonctionne à basse température et peut démarrer à la température ambiante.
- Elle possède un électrolyte solide, cela permet de maintenir une différence de pression importante à travers l'électrolyte et augmente sa durée de vie.

Comme inconvénients, cette technologie possède des électrodes en platine très sensibles à la présence du CO . En plus, la fabrication de la membrane est très coûteuse.

Nous verrons les caractéristiques de cette pile plus en détail dans la section 1.6.

1.3.2. Piles haute température

1.3.2.1. La pile à acide phosphorique ou PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)

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 avec des puissances pouvant atteindre 50MW, en tant que générateur électrique. Cette technologie est utilisée principalement dans la cogénération.

Type d'électrolyte

Ces piles utilisent un électrolyte liquide constitué d'une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4), maintenu dans une matrice solide constituée d'une poudre de carbure de silicium liée par du polytétrafluéthylène (PTFE).

La pile à combustible PAFC a le même porteur de charges et les mêmes demi-réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode que la pile PEMFC:

À l'anode



À la cathode:



Les constituants de ces deux dernières piles à combustible (PAFC et PEMFC) sont très semblables, sauf pour ce qui est de l'électrolyte.

Comme dans le cas des PEMFCs, cette pile utilise des électrodes de carbone, avec un catalyseur à base de platine, qui permettent la diffusion des gaz.

Température de fonctionnement

La pile PAFC fonctionne avec une température comprise entre 150°C et 220°C. L'électrolyte de cette pile se solidifie à une température de 40°C.

Avantages et inconvénients

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

Toutefois ces piles présentent quelques inconvénients:

- La forte corrosion de l'acide peut provoquer des détériorations des électrodes;

- La température de solidification de l'électrolyte est de l'ordre de 40°C, il faut maintenir en permanence la pile à une température supérieure pour éviter d'endommager les électrodes.

1.3.2.1. La pile à oxyde solide ou SOFC (Solide Oxide Fuel Cells)

Le développement des piles SOFC a débuté depuis les années 50. Les domaines d'applications de cette technologie se situent principalement dans le stationnaire avec une large gamme de puissance allant de 1kW à une dizaine de MW [6]. Compte tenu de son fort rendement et sa capacité potentielle à fonctionner directement avec des hydrocarbures liquides, elle trouvera également un débouché dans la propulsion navale et terrestre (trains, camion...).

Type d'électrolyte

L'une des particularités de cette pile est son électrolyte solide, du Zirconium (Zr_2) dopé d'ytterbium (Y_3^+) jouant le rôle de conducteur pour l'anion oxygène (O_2^-).

Le principe de fonctionnement de la pile 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 pour former de l'eau et libérer des électrons. Les réactions mises en jeu sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur au cermet de zirconium et nickel on a la réaction:



À la cathode, à l'aide d'un catalyseur au manganite de luthane dopé au strontium, on a la réaction:



Température de fonctionnement

La caractéristique principale des SOFCs réside dans leur haute température de fonctionnement (600 à 1000°C) [7] nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique.

Avantages et inconvénients

La température élevée des piles SOFC 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 quelques inconvénients, d'une part, la mise en température est longue et complique

toute utilisation à cycles courts et répétitifs (comme dans le cas des transports). D'autre part, ce type de pile implique, à cause de la haute température de fonctionnement, la résolution de problèmes thermomécaniques de tenue de matériaux assez complexes, ainsi que d'assemblage et d'étanchéité.

1.3.2.2. La pile à carbonates fondus ou MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)

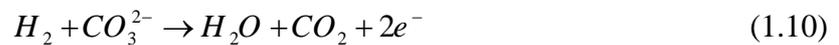
Comme les piles SOFC, les domaines d'applications des piles MCFC se situent principalement dans le stationnaire. Cette technologie a été utilisée aux Etats-Unis dans une centrale au gaz naturel d'une puissance de 2MW. La gamme de puissance de ces piles se situe entre 500KW et 10MW.

Type d'électrolyte

L'électrolyte est un mélange de carbonates de métaux alcalins (carbonates de lithium, de potassium et de sodium) retenus par une matrice céramique d'oxyde d'aluminium et de lithium ($LiAlO_2$). Le matériau utilisé pour les plaques bipolaires est l'acier inoxydable recouvert de nickel du côté de l'anode. En raison de la nature hautement corrosive de l'électrolyte et de la température de fonctionnement très élevée, le choix des matériaux est important.

Les réactions ayant lieu dans ce type de piles sont les suivantes:

À l'anode, avec un catalyseur fait d'un alliage nickel chrome / nickel aluminium, on a les réactions [8]:



À la cathode, avec un catalyseur d'oxyde de nickel, on a :



Température de fonctionnement

La température de fonctionnement d'une pile MCFC est comprise entre 600°C et 700°C. Dans cet intervalle de températures, les carbonates sont fondus et sont maintenus dans la matrice solide par capillarité.

Avantages et inconvénients

Les avantages et les inconvénients de ce type de pile sont semblables que dans le cas des piles SOFCs. La température élevée favorise une amélioration importante de la cinétique de la

réaction de réduction de l'oxygène ce qui rend inutile l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs.

Les systèmes utilisant les piles MCFC peuvent atteindre des rendements supérieurs à 50%. Ces piles peuvent utiliser une large gamme de carburant (grâce au reformage interne), et ne sont pas sensibles à la contamination par CO ou CO_2 contrairement aux piles basses températures.

Les inconvénients des piles MCFC sont la corrosion de l'oxyde de nickel par l'électrolyte et la gestion du CO_2 prélevé à l'anode et réinjecté à la cathode.

1.4. Domaines d'applications

Les espoirs de commercialisation rapide des piles à combustibles sont fondés sur les différents avantages présentés par cette technologie pour la production délocalisée d'électricité. Les piles ont de multiples applications que l'on classe en diverses catégories.

1.4.1. Applications stationnaires

Les piles à combustibles peuvent constituer d'excellentes sources d'énergies délocalisées. Parmi les applications stationnaires, on peut distinguer la production centralisée d'électricité pour l'industrie et la production décentralisée, avec en particulier les applications stationnaires de faibles puissances et la cogénération de moyennes puissances pour le résidentiel. Plusieurs prototypes sont en cours d'essai dans le cadre du projet *EPACOP* (Expérimentation de Petites Piles A Combustible sur site Opérationnelles) (figure 1.6).



Figure 1.6. Photographie de la pile à combustible de type PEMFC qui est située à Limoges dans le cadre du projet EPACOP

Pour la production centralisée d'électricité, certaines études envisagent de remplacer les centrales thermiques trop polluantes par des systèmes de piles à combustibles.

Pour ces applications importantes, la cogénération, qui permet une valorisation de la chaleur produite, est souvent utilisée afin d'améliorer le rendement électrique global de l'installation.

Les puissances mises en jeu peuvent atteindre quelques dizaines de MW.

Pour la production décentralisée, les puissances types sont de l'ordre du kW. En plus de l'électricité, la chaleur produite par les piles à combustibles peut être utilisée pour la production d'eau chaude, le chauffage ou la réfrigération... Ainsi, ces dispositifs sont particulièrement adaptés aux applications domestiques et industrielles légères.

De plus, la production délocalisée permet d'envisager ces applications pour des lieux isolés ou l'acheminement de l'électricité peut être difficile et très coûteux. Enfin, les systèmes de secours ou de sécurité peuvent être alimentés par une pile à combustible indépendamment du réseau électrique.

Après les premiers essais réalisés avec des piles à acide phosphorique (PAFC) dans les années 1990, le marché s'est orienté vers les piles MCFC, SOFC et PEMFC. Les piles hautes températures, c'est-à-dire les MCFC et SOFC, sont plus particulièrement adaptées aux applications de moyennes ou fortes puissances. Leur température de fonctionnement élevée (supérieure à 600°C) permet une conversion de la chaleur produite en électricité à l'aide d'une turbine à vapeur ou à gaz.

1.4.2. Application automobile

La pile à hydrogène apparaît comme une solution très intéressante pour les utilisateurs et les constructeurs automobiles : la technologie rend envisageable l'idée d'une voiture totalement non polluante. Seules les PEMFC sont pressenties. Leur température de fonctionnement relativement faible (proche de 80°C) permet d'assurer une plus grande souplesse de fonctionnement. La montée en température de la pile est plus facile et plus rapide pour les piles basses températures que pour les piles hautes températures nécessitant un système de préchauffe important. Un démarrage rapide à froid est alors envisageable.

Au niveau environnemental, les nuisances sonores sont faibles car les applications envisagées ne possèdent pas de pièces mobiles. Seuls les différents auxiliaires du système peuvent être source de bruit. Les produits de réaction des piles sont non polluants et par conséquent les émissions de gaz nocifs de la pile seule sont nulles.

Il faut distinguer s'il s'agit d'équiper un véhicule lourd ou léger car il est demandé au véhicule léger environ 3000h de fonctionnement pour une durée de vie d'une dizaine d'années alors que le véhicule lourd exige une durée de fonctionnement cent fois plus longue.

1.4.2.1. Véhicules légers

Depuis l'année 90 plusieurs constructeurs américains, japonais, allemands, français..., ont exposé plusieurs prototypes de véhicule utilisant les piles à combustible (figure 1.7). Les puissances mises en jeu sont autour de 50 kW.



Figure 1.7. *Le prototype Honda FCX-V3 équipé d'un réservoir d'hydrogène sous pression*

1.4.2.1. Véhicules lourds

La compagnie canadienne Ballard Power Systems a construit six autobus utilisant des piles PEMFC, les tests sont achevés et ils annoncent la commercialisation. La compagnie allemande DaimlerChrysler, sur la base de la même technologie que Ballard, a annoncé le lancement d'une présérie de 30 bus (figure 1.8), en vue d'une mise en service dans plusieurs villes d'Europe. Les puissances mises en jeu peuvent atteindre le 120kW.

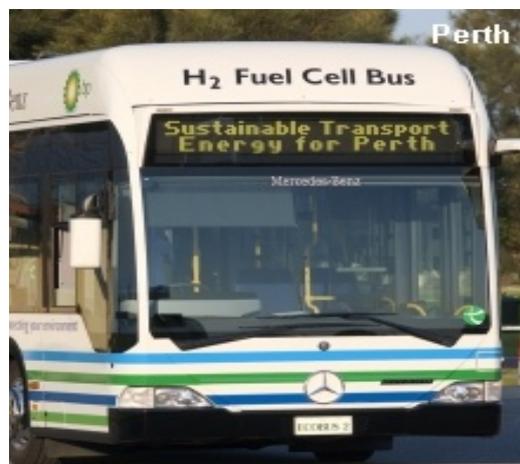


Figure 1.8. *Bus à hydrogène*

1.4.3. Application portable

Les piles à combustible sont aussi utilisées dans les appareils électroniques portatifs (téléphones, ordinateurs, caméscopes, agendas électroniques...). Les puissances sont comprises entre 0.1 et 20W. Ces appareils souffrent actuellement de leur faible autonomie. En revanche, avec une pile à combustible, l'autonomie ne dépend que de la taille du réservoir de carburant (hydrogène ou méthanol).

La grande modularité des piles permet de créer des piles de petites puissances ne comportant que quelques cellules de faibles surfaces. Toutefois, la miniaturisation du système pour obtenir des puissances inférieures au W semble avoir ses limites. La création de micro piles passe par la miniaturisation de l'ensemble des composants.

1.5. Coût

Le principal frein à la commercialisation des piles est le coût de fabrication. Les différents éléments d'un tel système requièrent des matériaux dont la fabrication est complexe. Trois éléments en particulier sont responsables du coût important :

- La **membrane** est un polymère aux caractéristiques complexes : bon conducteur protonique, isolant électronique, non perméable aux gaz et ayant une bonne tenue mécanique. Ces différents critères expliquent le prix élevé d'un tel composant qui n'est commercialisée que par quelques rares sociétés (Dupont de Nemours, Dow Chemical, Asahi Chemical et, plus récemment, Gore). Le coût actuel d'une membrane est compris entre 300 et 500 euros par mètre carré. Pour être viable économiquement, il faudrait diminuer ce coût d'un facteur 10.
- Le **catalyseur** couramment employé au niveau des électrodes est le platine (Pt). Bien que de nombreux progrès aient été réalisés dans ce domaine (réduction d'un rapport 20 de la quantité utilisée), l'utilisation de cet élément chimique reste très coûteuse. Actuellement, la teneur en platine dans les électrodes reste de l'ordre de 0.2 mg par cm^2 . Des recherches sur de nouveaux catalyseurs pouvant remplacer le platine, sont également en cours.
- Les **plaques bipolaires** assurant l'alimentation en gaz et le refroidissement de la pile, sont généralement réalisées à partir de plaques de graphite. Elles doivent présenter une bonne conductivité électronique et une bonne résistance aux corrosions, acide de la membrane et oxydante du milieu réactionnel. Leur perméabilité aux gaz (notamment à l'hydrogène) doit être faible pour limiter les fuites de gaz et leur poids et

encombrement doivent être limités. De plus, le réseau de micro canaux gravé dans la plaque qui permet l'alimentation en gaz doit être réalisé avec soin. De cette fabrication délicate résultent des prix élevés.

1.6. Etude de la pile à combustible de type PEMFC

Actuellement le type de pile le plus étudié, est celui dont l'électrolyte est un « acide à polymère solide », généralement appelé PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells). Elle intéresse les industriels pour des applications mobiles, stationnaires (centaines de kW), portables (jusqu'à $100W$) et transportables (de l'ordre de $100kW$).

Cette technologie PEMFC retient l'attention pour trois raisons essentielles.

- 1) Sa température de fonctionnement relativement basse laisse envisager une technologie simplifiée pour assurer un démarrage rapide et une évacuation aisée de la chaleur produite à la température ambiante.
- 2) Elle est, ensuite, insensible à la présence du CO_2 dans l'air, contrairement à la filière alcaline.
- 3) Enfin elle est de technologie « tout solide » et donc peut prétendre à des durées de vie supérieures aux piles à électrolyte liquide (pas de pièces mobiles au sein du convertisseur).

La pile à combustible met en jeu la réaction d'oxydoréduction entre l'hydrogène et l'oxygène pour donner de l'eau, de l'électricité et de la chaleur (réaction exothermique). Outre cette chaleur de réaction, de nombreux autres phénomènes viennent malheureusement altérer le rendement électrique : phénomènes d'activation, phénomènes de diffusion, phénomènes ohmiques et surtout le transport involontaire de l'eau.

Le but de cette partie est de présenter les différents organes d'une pile à combustible et de décrire les phénomènes physicochimiques et de transport dans le cœur de la pile à combustible PEMFC.

1.6.1. Principe de fonctionnement

Une pile à combustible de type PEM est constituée d'un empilement de cellules électrochimiques en série reliées par l'intermédiaire d'inter connecteurs (ou plaques bipolaires) formant ainsi un « stack » (ou module) comme illustré dans la figure 1.9.

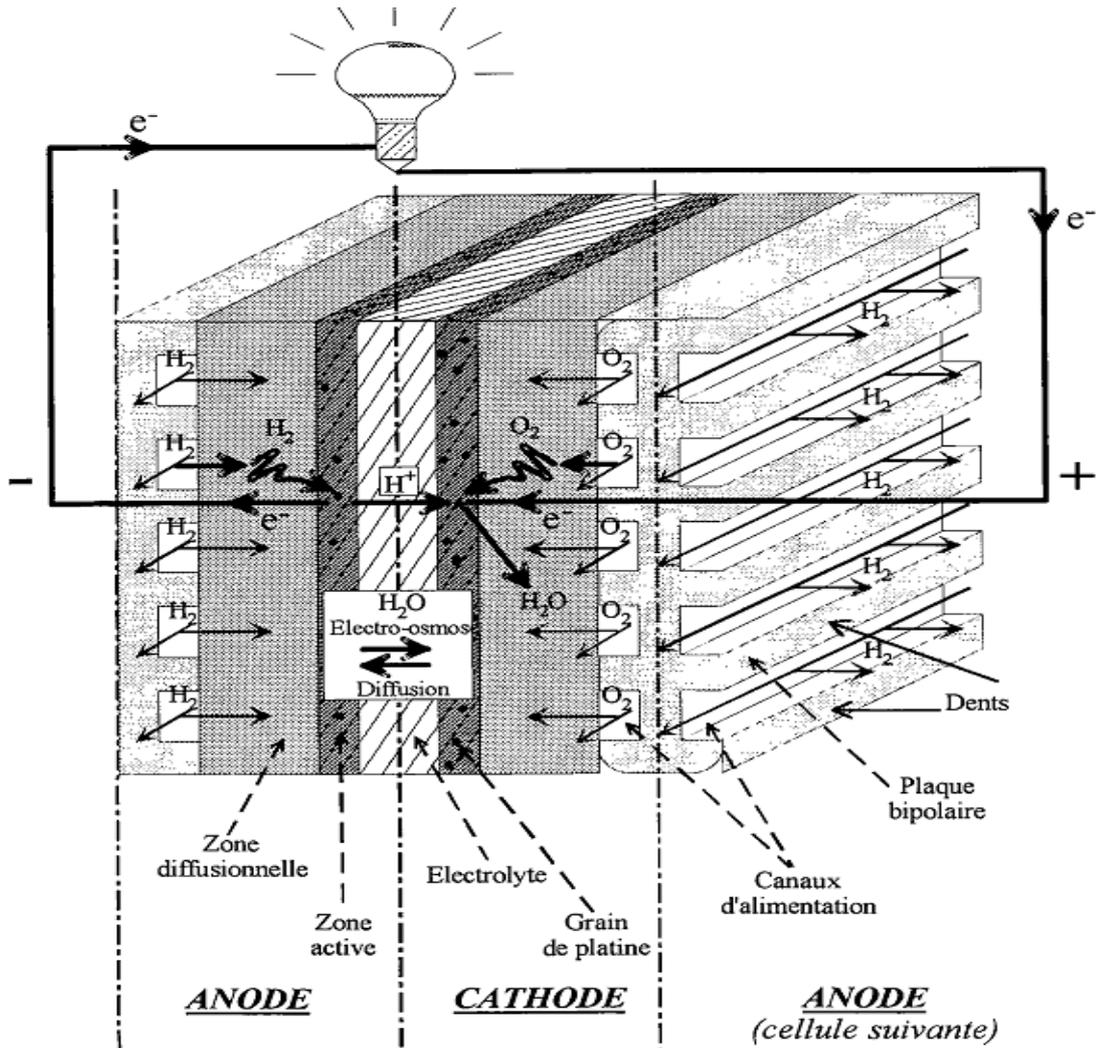


Figure 1.9. Description d'une pile à combustible [9]

Chaque cellule est le siège d'une réaction électrochimique : inverse de l'électrolyse de l'eau, la réaction d'oxydoréduction (en présence de platine) fait réagir l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'eau, de l'électricité et de la chaleur selon les équations suivantes :

L'hydrogène est oxydé à l'anode selon la réaction:



A la cathode, l'oxygène est réduit selon la réaction:



Les électrons circulent par le circuit externe durant ces réactions. Une fois arrivés à la cathode, les protons se recombinaient avec les ions oxygène pour former de l'eau selon la réaction:



Cette réaction crée une différence de potentiel entre les électrodes de l'ordre du Volt, différence de potentiel qui est propre au couple redox que forment H_2 et O_2 . Du fait de ce caractère très basse tension, les constructeurs assemblent plusieurs cellules électrochimiques en série afin d'obtenir une tension suffisamment élevée.

Chaque cellule est constituée par un Assemblage Membrane Electrodes (figure 1.10, en anglais MEA). Une cellule électrochimique PEM met en oeuvre une membrane conductrice de protons, et théoriquement imperméable aux gaz H_2 et O_2 . La membrane est prise entre deux électrodes, sur lesquelles ont été déposées des petites quantités de catalyseur (Platine), afin de créer les zones de catalyse.

Les empilements d'éléments anode-électrolyte-cathode sont reliés par l'intermédiaire d'interconnecteurs (ou plaques bipolaires).

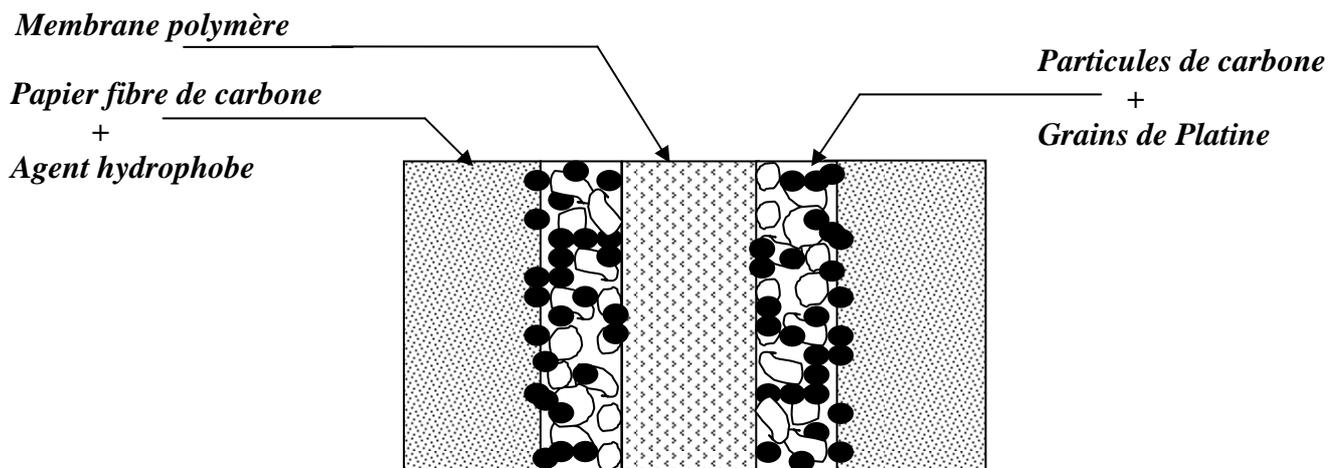


Figure 1.10. Constitution d'une MEA

1.6.2. Description détaillée des éléments du cœur de la pile

Les différents éléments utilisés pour former une cellule élémentaire d'une pile PEMFC sont très spécifiques. En effet chaque élément a un rôle précis et doit satisfaire à certaines exigences.

Dans cette partie, on présentera le rôle et les différentes caractéristiques de chaque élément formant le cœur de la pile.

1.6.2.1. La membrane

La membrane, constitue un élément très important de la pile. Elle a pour rôle de permettre la migration des ions sous l'effet du champ électrique créé et assure la séparation des deux compartiments cathodique et anodique. Les performances de la pile son fortement liées à ses caractéristiques mécaniques, électriques et chimiques.

L'électrolyte se présente sous la forme d'une membrane poreuse solide d'une épaisseur typique d'une centaine de micromètres (100µm). Cette membrane doit posséder les propriétés suivantes :

- être un bon conducteur ionique pour la circulation des protons H^+ ;
- être un bon isolant électronique ;
- être imperméable pour l'hydrogène et l'oxygène gazeux ;
- avoir une bonne tenue mécanique face aux contraintes thermiques, d'hydratation et de différences de pression entre l'hydrogène de l'anode et l'oxygène de la cathode.

Rappelons que si cette membrane était perméable ou venait de se rompre, l'hydrogène et l'oxygène seraient directement mis en contact et leur réaction pourrait alors être très exothermique.

La conductivité de la membrane dépend essentiellement de sa température et de son taux d'hydratation. Ce dernier aspect est primordial dans la mise en oeuvre d'une pile à combustible.

Les matériaux candidats pour cette membrane sont actuellement le Nafion, le Dow, l'Aciplex, le Gore.... Le Nafion est le plus utilisé à ce jour mais il impose une gestion fine de son hydratation. Signalons que le fonctionnement d'une pile PEM avec des membranes en Nafion vers 80°C se justifie par une bonne conductivité du Nafion à cette température.

Des recherches sont en cours pour le choix de nouveaux matériaux pour remplacer le Nafion.

1.6.2.2. Les électrodes

Les électrodes, d'une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de micromètres (400µm), sont le siège de la réaction chimique. La réaction met en jeu à la fois de l'oxygène, des protons en solutions (H^+) et du platine (catalyseur solide). Pour favoriser la création de ce triple contact, les électrodes doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- être poreuses afin de permettre la diffusion des gaz jusqu'aux sites de réaction. Elles sont généralement réalisées en feutre de carbone ou en papier carbone ;
- être imprégnées de catalyseur (pâte avec du carbone platiné) et de particules de la membrane d'électrolyte ;

- présenter un caractère hydrophobe pour faciliter l'évacuation de l'eau. Un matériau de type PTFE (Téflon) est généralement ajouté. L'évacuation de l'eau est primordiale pour une pile à combustible afin d'éviter les noyages;
- être bonnes conductrices électroniques (collecte d'électrons et conduction vers les plaques bipolaires) ;
- être flexibles pour augmenter la surface de contact avec l'électrolyte.

1.6.2.3. Les plaques bipolaires

Les plaques servent à amener les gaz, à l'évacuation de l'eau formée et de la chaleur produite et enfin au maintien mécanique de l'ensemble.

Les exigences pour le matériau constitutif de ces plaques bipolaires sont élevées :

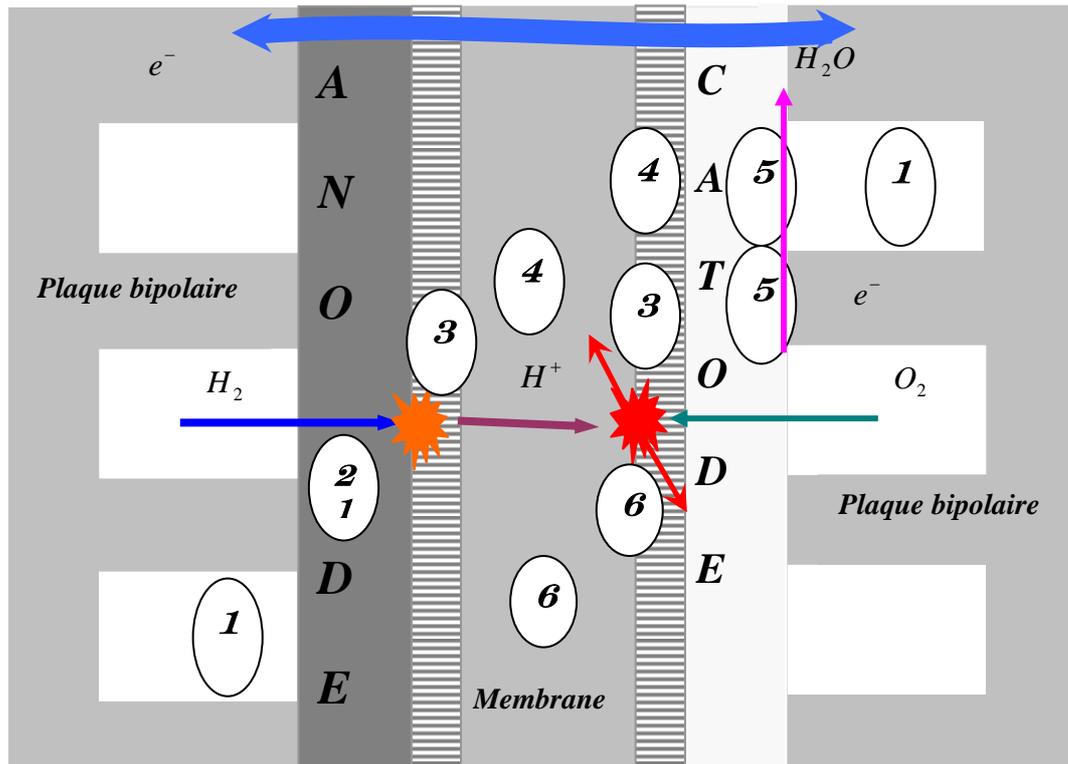
- être inerte chimiquement pour résister à la corrosion favorisée par une concentration d'oxygène
- être un bon séparateur entre l'hydrogène et l'oxygène car chaque côté de la plaque véhicule un gaz.
- être un bon conducteur thermique pour évacuer la chaleur de réaction
- être usinable pour permettre la création des canaux d'alimentation en gaz aux formes plus ou moins complexes mais en restant mécaniquement rigide.

A l'heure actuelle, le graphite répond le mieux à tous ces critères avec une réalisation économiquement viable. Mais le coût reste malgré tout assez élevé et d'autres solutions prometteuses sont recherchées (composites ou métalliques par exemple) avec des structures à canaux ou à plots.

Les voies de développement actuelles, sont la diminution du coût, du volume et de la masse de ces plaques bipolaires.

1.6.3. Phénomènes électrochimiques dans la pile

Ils existent plusieurs phénomènes électrochimiques dans la pile à combustible, la figure 1.11 présente un schéma d'une cellule électrochimique qui permet de localiser les différents phénomènes électrochimiques au sein d'une pile à combustible.



- 1** Phénomènes fluidiques : flux gazeux
- 2** Diffusion des gaz
- 3** Phénomènes électrochimiques + diffusion
- 4** Phénomènes ohmiques : transport des protons
- 5** Transport d'eau
- 6** Phénomènes thermiques : flux thermiques

Figure 1.11. Description générale des phénomènes électrochimiques au sein d'une pile

Les gaz circulent dans les canaux, qui sont généralement gravés dans les plaques bipolaires, pour atteindre le coeur de la cellule électrochimique. La conception des canaux est particulièrement importante pour assurer une répartition homogène des gaz sur toute la surface de l'électrode en minimisant les pertes de charge. Les gaz sont en général humidifiés avant d'être injectés dans les canaux, mais peuvent être également humidifiés de façon interne grâce à la présence de l'eau.

1.6.3.1. Diffusion des gaz

Les gaz sortant des canaux diffusent à travers une première partie de l'électrode, appelée «zone de diffusion». Le matériau de l'électrode est un milieu poreux. Les pores de ce matériau sont partiellement remplis d'eau et présentent une résistance à la diffusion des gaz. En effet, même si cette couche de l'électrode est hydrophobe, la présence d'eau à l'état

liquide est très probable en pratique, particulièrement coté cathode où l'eau est produite. Notons que la présence de cette eau peut être vue comme un noyage de la couche de diffusion de l'électrode. Elle réduit l'espace disponible pour une diffusion rapide des gaz, et augmente ainsi la résistance au transport des gaz. Ces phénomènes de diffusion ont pour conséquence de diminuer et limiter la concentration des gaz au niveau des sites réactifs de l'électrode.

1.6.3.2. Phénomènes électrochimiques

Les gaz ayant diffusé à travers la couche de diffusion atteignent alors la «zone active», ou encore « zone de catalyse », ou s'applique le mécanisme réactionnel des deux demi réactions d'oxydoréduction. C'est ici que se produit la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. Des pertes dues à la cinétique chimique des réactions se manifestent malheureusement. La condition nécessaire à ce mécanisme réactionnel est la mise en présence au même point du gaz réactif, du proton, des électrons et du catalyseur (cas de la cathode). Ce lieu est appelé le lieu du « triple contact ». Cette condition est satisfaite si le catalyseur est recouvert d'électrolyte et si le gaz peut diffuser à travers ce dernier pour atteindre lui même le catalyseur. Notons que cette partie de l'électrode, « la couche active », présente peu de caractère hydrophobe, et est généralement considérée comme noyée, ce qui offre une résistance à la progression du gaz comme dans la couche de diffusion.

1.6.3.3. Phénomènes ohmiques : circulation de protons

Ces phénomènes sont liés à la circulation des protons de l'anode vers la cathode qui s'effectue par migration dans l'eau contenue dans l'électrolyte sous l'action du champ électrique anode cathode. Les pertes sont liées à la conductivité protonique de l'électrolyte.

Dans notre cas nous ne considérons que les électrolytes constitués d'une membrane en Nafion. La conductivité du Nafion dépend essentiellement de deux paramètres: la température et son taux d'hydratation. Le Nafion a une base de Téflon, qui est un polymère fait de longues connexions carbone fluor. Le Téflon est alors associé à des chaînes se terminant par des ions sulfonâtes qui donnent un caractère hydrophile à la structure.

1.6.3.4. Transport d'eau

L'eau liquide est produite par la réduction de l'oxygène (coté cathode) et migre de part et d'autre de la zone de catalyse : à travers la zone de diffusion cathodique et à travers la membrane. La figure 1.11 présente un schéma des principaux phénomènes de transport d'eau. Deux phénomènes antagonistes coexistent au niveau d'une membrane en Nafion, influençant l'hydratation :

- ❖ L'electro-osmose, phénomène qui se définit par un entraînement des molécules d'eau qui se trouvent autour des sites sulfonâtes, dans le sillage des protons migrant sous

l'effet du champ électrique. Ce phénomène entraîne les molécules d'eau de l'anode à la cathode, et à tendance à dessécher la membrane coté anode.

- ❖ Le transport du au gradient de concentration de molécules d'eau qui est plus importante coté cathode lieu de la production d'eau. Ce phénomène entraîne les molécules de la cathode vers l'anode.

1.6.3.5. Phénomènes thermiques

Outre la chaleur de la réaction (réaction exothermique), différents phénomènes participent à l'échauffement interne de la pile à combustible qui sont les pertes thermodynamiques, les pertes électrochimiques et les pertes ohmiques.

Deux moyens classiques de refroidissement sont actuellement envisagés :

- ❖ Par voie naturelle, la chaleur est évacuée par rayonnement et convection au niveau des surfaces externes et par la circulation des gaz en excès à la cathode. La convection peut être améliorée par l'adjonction d'un refroidissement par air pulsé (ventilateurs) pour des piles à combustible de faible puissance.
- ❖ Circuit de refroidissement interne

1.6.4. Caractéristique statique

1.6.4.1. Enthalpie libre de réaction

Pour estimer l'énergie apportée au système pile à combustible, qui est un système thermodynamique, on peut définir, une grandeur nommée enthalpie et notée H pour une pression et une température données. La variation de cette grandeur ΔH caractérise la variation de l'énergie chimique du système. La seconde loi de la thermodynamique implique que l'on ne peut espérer recueillir du système que la variation d'enthalpie libre:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.16)$$

La variation d'enthalpie libre ΔG caractérise l'énergie chimique susceptible d'être transformée en énergie électrique. Le reste de cette énergie est libérée sous forme de chaleur, représentée ici par le terme $T\Delta S$. Le terme ΔS représentant la variation d'entropie du système.

Pour une réaction de la forme :



La variation de l'énergie libre s'exprime par :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad (1.18)$$

À température et à pression constantes l'équilibre chimique s'exprime par :

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad (1.19)$$

1.6.4.2. Tension à vide

Pour décrire la conversion de l'énergie chimique des réactifs en énergie électrique ou thermique dans la pile, on considère que la pile est un système thermodynamique avec comme entrées les énergies chimiques des composants de la réaction et comme sorties celles des produits (dans notre cas l'eau), la puissance électrique produite et l'énergie dégradée en chaleur. Cette approche peut être représentée sur la figure 1.12.

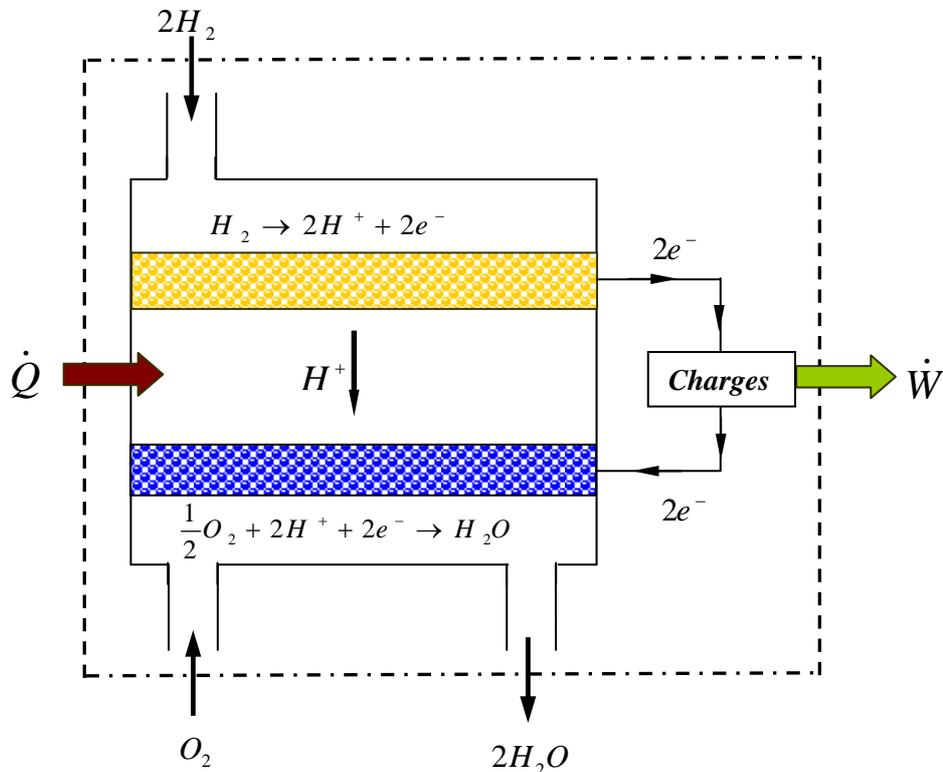


Figure 1.12. Approche thermodynamique pour une PEMFC

La réaction globale dans la pile à combustible PEMFC est donnée par l'équation suivante:



Dans le cas théorique d'une réaction réversible, le travail maximal électrique fourni par la pile correspond au produit de la charge par la tension (annexe A):

$$W_e = -n F E = -\Delta G \quad (1.21)$$

Où n est le nombre d'électrons participant à la réaction, F est la constante de Faraday, charge d'une mole d'électrons, E est la force électromotrice de la pile et ΔG est la variation de l'enthalpie libre de réaction.

Influence des conditions expérimentales de la réaction

La variation d'enthalpie libre ΔG dépend des conditions de la réaction, et plus précisément des activités des espèces (annexe B):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln\left(\prod (a_i)^{\nu_i}\right) \quad (1.22)$$

ΔG^0 : Variation d'enthalpie libre standard de la réaction à la température T, c'est-à-dire définie par rapport à la pression de référence de 1 bar.

$RT \ln\left(\prod (a_i)^{\nu_i}\right)$: Influence de l'activité des produits et des réactifs notés a_i , suivant les coefficients stoechiométriques ν_i . Dans le cas de la réaction d'oxydoréduction entre H_2 et O_2 .

- l'activité du produit est celle de l'eau et égale à 1 si l'eau est liquide,
- l'activité des réactifs est celle de H_2 et O_2 ; les coefficients stoechiométriques sont respectivement 1 et 1/2 pour H_2 et O_2 .

La pression partielle est le produit de la pression totale du mélange de gaz par la fraction molaire du gaz considéré.

En fait, ce terme prend en compte l'écart entre la pression réelle et la pression standard de 1 bar. On obtient alors :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (1.23)$$

Dans le cas où l'eau est obtenue à l'état liquide, l'expression précédente prend la forme suivante:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{1}{P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (1.24)$$

Le terme ΔG^0 permet de définir un potentiel standard à l'équilibre thermodynamique, qui est le potentiel maximal théoriquement atteignable E^0 dans les conditions standards de pression et à la température T. Cette différence de potentiel standard, est propre au couple redox O_2/H_2 . La valeur de ΔG^0 peut être déduite de l'équation (1.21),

$$\Delta G^0 = -n F E^0 \quad (1.25)$$

La valeur de E^0 dépend de la température selon la relation suivante [10]:

$$E^0 = E_0^0 + (T - T_0) \left(\frac{\Delta S^0}{n F} \right) \quad (1.26)$$

Où T_0 est la température standard, $T_0 = 298.16K$, ΔS^0 la variation de l'entropie. Sa valeur est généralement considérée comme constante et égale au changement d'entropie dans les conditions standards de température et de pression : $\Delta S^0 = -164J.mol^{-1}.K^{-1}$ et E_0^0 est le potentiel de référence dans les conditions standards de température et de pression et égale à 1.23V.

L'équation (1.26) peut se mettre sous la forme suivante:

$$E^0(T) = 1.23 - 0.85 \times 10^{-3} (T - T_0) \quad (1.27)$$

Equation de Nernst

L'équation de Nernst exprime la force électromotrice E de la pile à intensité de courant nulle.

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{\Delta G^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (1.28)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (1.29)$$

Compte tenu de la relation (1.27) et en remplaçant les constantes par leurs valeurs on a :

$$E = 1.23 - 0.85 \times 10^{-3} (T - T_0) - 4.3085 \times 10^{-5} T \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (1.30)$$

1.6.4.3. Tension de fonctionnement

Pour caractériser le fonctionnement d'une pile à combustible, il faut prendre en compte le moindre détail au niveau de l'architecture des cellules (dimensions, géométrie, type de

matériaux, etc...) et les propriétés physiques qui interviennent dans les phénomènes de transport, de l'électrochimie, etc...

Lorsqu' un courant circule dans le circuit extérieur, le potentiel de la pile est plus faible que le potentiel théorique. Ceci est dû aux différentes chutes de tension appelées aussi polarisations et notés (η). Généralement on distingue 3 types de polarisation : polarisation d'activation η_{act} , polarisation ohmique η_{Ohm} et polarisation de concentration η_{con} .

Polarisation d'activation

La polarisation d'activation est provoquée par la lenteur de la réaction électrochimique, nécessitant une énergie d'activation pour se produire. En effet, pour qu'une réaction chimique puisse se produire, les réactifs doivent franchir une barrière d'activation. La polarisation d'activation est donnée par l'équation de Tafel qui est une relation semi empirique [11]:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (1.31)$$

Où α est le coefficient de transfert de charge qui dépend de la réaction et du matériau de l'électrode. Sa valeur est comprise entre 0 et 1 et dépend de la réaction électrochimique et des matériaux de l'électrode. Pour l'oxygène α est compris entre 0.1 et 0.5 alors que pour l'hydrogène il est pris égale à 0.5. I_0 est la densité du courant d'échange qui est une mesure de la vitesse de la réaction. Plus I_0 est importante, plus la réaction est rapide.

Polarisation Ohmique

La polarisation Ohmique est due à la résistance que rencontre le flux d'ions en traversant la membrane et à la résistance que rencontrent les électrons dans les électrodes. Elle est donnée par [12]:

$$\eta_{Ohm,c} = R_m I + R_c I \quad (1.32)$$

Avec
$$R_m = \frac{l_m}{\sigma_m} \quad \text{et} \quad R_e = \frac{l_e}{\sigma_e}$$

Où l_m, σ_m sont respectivement l'épaisseur et la conductivité ionique de la membrane et l_e, σ_e sont respectivement l'épaisseur et la conductivité ionique de l'électrode.

Polarisation de concentration

Lorsque la demande en courant augmente, le système devient incapable de maintenir la concentration nécessaire des réactifs. Ceci conduit à une chute rapide de la tension aux bornes de la pile.

Plusieurs facteurs contribuent à la polarisation de concentration : la faible diffusion du gaz à travers les électrodes poreuses, la dissolution des réactifs ou produits dans l'électrolyte, la diffusion des réactifs ou des produits du site de la réaction vers l'électrolyte ou l'inverse.

A des densités de courant élevées, la faible vitesse de transport des réactifs ou des produits vers le site de la réaction est la contribution majeure à la polarisation de concentration.

Dans la cathode la concentration de l'oxygène va diminuer au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'arrivée de l'oxygène, entraînant ainsi une diminution de la pression partielle d'oxygène.

Pour exprimer cette chute de tension, on écrit que, pour le courant limite I_L , la pression partielle des réactifs s'annule [13]:

$$p_{O_2} = p_1 \left(1 - \frac{I}{I_L} \right) \quad (1.33)$$

Où p_1 est la pression lorsque le courant est nul.

Dans la littérature [14] on trouve pour l'expression de la perte par concentration la relation empirique suivante :

$$\eta_{conc} = m \exp(n I) \quad (1.34)$$

Où m et n sont des coefficients empiriques.

Bilan des chutes de tension

Les effets combinés de toutes les irréversibilités peuvent être regroupés dans l'équation suivante donnant la variation de la tension réelle de la pile en fonction de la densité de courant :

$$V = E - \eta_{act} - \eta_{conc} - \eta_{ohm} \quad (1.35)$$

Avec E est le potentiel théorique de la pile.

La figure 1.13 présente un exemple de la courbe de polarisation pour trois valeurs de la pression du système pile et pour une température de 80°C. L'équation (1.35) prend la forme suivante (l'eau produite est liquide):

$$V = 1.23 - 0.85 \times 10^{-3} (T - T_0) + 4.3085 \times 10^{-5} T \ln \left(P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}} \right) - A_{act} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) - r I - m \exp(n I) \quad (1.36)$$

Les différentes constantes sont regroupées dans le tableau suivant:

Paramètres	Unités	Valeurs
A_{act}	V	2.89×10^{-2}
I_0	$A.m^{-2}$	0.4
r	$\Omega.m^{-2}$	2.114×10^{-5}
m	V	1.4×10^{-5}
n	$m^2.A^{-1}$	8×10^{-4}

Tableau 1.2. Paramètres utilisés pour le traçage de la courbe de polarisation [14]

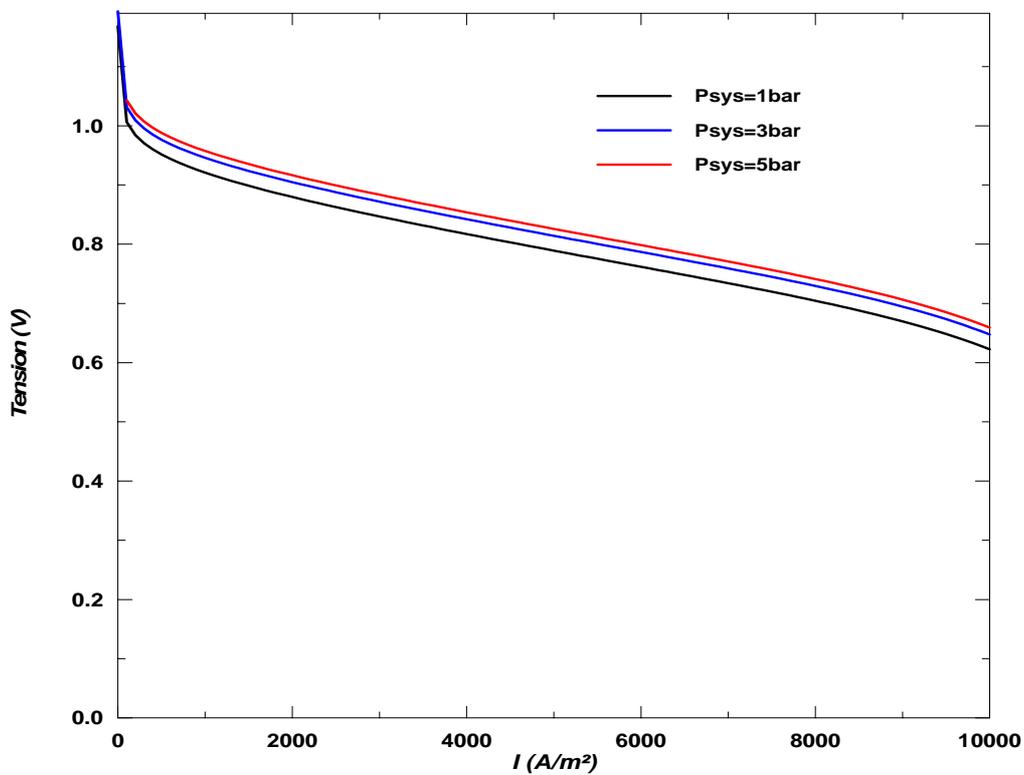


Figure 1.13. Courbe de polarisation pour trois valeurs de la pression du système

Pour analyser l'effet de la présence de la phase liquide sur les performances de la pile à combustible, l'expression de la densité de courant est fonction de la saturation de l'eau liquide. En effet, la cinétique électrochimique à l'interface cathode/membrane est décrite par l'équation de Butler-Volmer. Cette équation exprime la variation du courant en fonction de la différence de potentiel de la cathode par rapport à sa valeur d'équilibre et elle est donnée par [15]:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{C_{g,ref}}{I_{ref}} \frac{I}{(1-S)C_{g/y=H}^{O_2}} \right) \quad (1.37)$$

Avec I_{ref} est la densité du courant d'échange, α_c le coefficient du transfert cathodique, F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits et η est la surtension. Le terme $(1 - S)$ est utilisé pour tenir compte de la présence de l'eau liquide qui réduit la surface active. On remarque bien que la surtension cathodique est une fonction du courant I , de la saturation S et de la concentration de l'oxygène à l'interface cathode/membrane $C_{g/y=H}^{O_2}$.

1.6.5. Rendement

1.6.5.1. Rendement thermodynamique

Dans un premier temps, on peut définir un rendement thermodynamique théorique maximal (dans les conditions standards). Il est défini comme étant le rapport entre l'énergie électrique créée utilisable et l'enthalpie :

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \quad (1.38)$$

À la réaction de formation de l'eau, lorsque celle-ci est produite à l'état liquide à $25^\circ C$ et $P = 1bar$, correspond une variation d'enthalpie libre standard $\Delta G^0 = -237.2kj/mol$, et une variation d'enthalpie de $\Delta H^0 = -286kj/mol$. On trouve alors un rendement thermodynamique $\eta_{th} = 0.83$.

Pour un fonctionnement à $100^\circ C$, l'eau produite est sous forme gazeuse, $\Delta G^0 = -225.2kj/mol$ et $\Delta H^0 = -241.83kj/mol$. On trouve alors un rendement thermodynamique $\eta_{th} = 0.93$.

1.6.5.2. Rendement faradique

Le rendement faradique est défini par le rapport entre le courant débité I et le courant maximal I_{max} qui correspond à la réaction globale:

$$\eta_{fara} = \frac{I}{I_{max}} = \frac{n_{e,exp}}{n_e} \quad (1.39)$$

Où $n_{e,exp}$ est le nombre d'électrons effectivement échangés.

La valeur de ce rendement est très proche de 1.

1.6.5.3. Rendement voltaïque

La pression et la température modifient la variation d'enthalpie libre. De plus, les pertes irréversibles de la réaction dépendantes de la pression et de la température dans le cas général vont jouer un rôle considérable. On introduit alors un rendement voltaïque défini comme le rapport de la tension réelle de la pile et de la force électromotrice théorique de la pile :

$$\eta_{vol} = \frac{V(I)}{E} \quad (1.40)$$

1.6.5.4. Rendement total de la pile

Le rendement total de la pile sans tenir compte des auxiliaires est le produit de tous les rendements précédents :

$$\eta_{tot} = \eta_{th} \times \eta_{fara} \times \eta_{vol} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \frac{V(I)}{E} \quad (1.41)$$

En utilisant l'équation (1.21) on a :

$$\eta_{tot} = -\frac{nF}{\Delta H} V(I) \eta_{fara} \quad (1.42)$$

La quantité $\frac{\Delta H}{nF}$ (n=2) peut être considérée comme une tension fictive $E_{fictive}$ qui est obtenue

lorsque toute l'énergie fournie par l'hydrogène est transformée en électricité.

La valeur de $E_{fictive}$ varie suivant que l'eau est sous forme liquide ou gazeuse :

$$E_{fictive} = \begin{cases} 1.48V & \text{si l'eau est produite sous forme liquide} \\ 1.25V & \text{si l'eau est produite sous forme gazeuse} \end{cases}$$

1.6.5.5. Rendement de matière

En pratique le gaz fourni n'est pas totalement consommé par la pile, on définit un coefficient d'utilisation des gaz par le rapport entre le combustible effectivement consommé et le combustible fourni:

$$\eta_{mat} = \frac{H_2 \text{ consommé}}{H_2 \text{ fourni}} \quad (1.43)$$

1.6.5.6. Rendement du système

Pour tenir compte de la consommation des auxiliaires de la pile, on définit le rendement du système par le rapport entre la puissance nette délivrée par la pile P_{nette} et la puissance brute délivrée par la pile P_{brute} .

$$\eta_{syst} = \frac{P_{nette}}{P_{brute}} = 1 - \frac{P_{aux}}{P_{brute}} \quad (1.44)$$

Où P_{aux} est la puissance consommée par les auxiliaires.

Le composant le plus consommateur d'énergie dans les systèmes utilisant les piles à combustible est le compresseur d'air pour l'alimentation en oxygène qui consomme plus de 20% de l'énergie produite par la pile.

1.6.5.7. Rendement total du système électrogène pile à combustible

Le rendement global du système est le produit de tous les rendements précédents :

$$\eta_{global} = \eta_{tot} \times \eta_{sys} \times \eta_{mat} \quad (1.45)$$

1.6.6. Consommation et débit des gaz

Dans une pile à combustible, les débits des gaz sont directement liés au courant débité par la pile. Dans cette partie, on présente les relations qui existent entre le courant débité par la pile, le débit des gaz, la consommation des réactants et la production d'eau et de chaleur.

1.6.6.1. Débit d'oxygène et d'air

A la cathode, l'équation décrivant la réaction électrochimique:



montre que quatre électrons sont transférés par mole d'oxygène.

La charge transférée est donnée par :

$$Q = 4F \times \text{quantité de } O_2 \quad (1.47)$$

En divisant par le temps on obtient le débit molaire d'oxygène en fonction du courant i pour une cellule élémentaire :

$$i = \frac{Q}{\Delta t} ; N_{O_2} = \frac{\text{quantité de } O_2}{\Delta t} = \frac{i}{4F} \quad (1.48)$$

Pour une pile à combustible contenant n_c cellules, on multiplie l'équation précédente par n_c :

$$N_{O_2} = \frac{n_c i}{4F} \quad (1.49)$$

Le débit d'oxygène peut être exprimé par la puissance brute P_{brute} de la pile:

$$N_{O_2} = \frac{P_{brute}}{4VF} \quad (1.50)$$

Avec $P_{brute} = n_c V i$.

Parfois on utilise le débit massique défini par :

$$q_{O_2} = \frac{M_{O_2} P_{brute}}{4VF} \quad (1.51)$$

Généralement les piles sont alimentées par l'air, le débit massique de l'air est donné par :

$$q_{air} = \frac{M_{air} P_{brute}}{x_{O_2} 4VF} \quad (1.52)$$

x_{O_2} est la fraction molaire du dioxygène dans l'air.

1.6.6.2. Débit d'air sec à la sortie de la pile

Le débit massique d'air sec $q_{air,s}$ en sortie de la pile est donné par l'expression suivante :

$$q_{air,s} = q_{air,e} - q_{O_2} \quad (1.53)$$

En utilisant les équations (1.49) et (1.50) on obtient :

$$q_{air,s} = \frac{M_{air} P_{brute}}{x_{O_2} 4V F} - \frac{M_{O_2} P_{brute}}{4V F} \quad (1.54)$$

1.6.6.3. Débit d'hydrogène

A l'anode, l'équation décrivant la réaction électrochimique,



Cette équation montre que deux électrons sont transférés par mole d'hydrogène.

Le débit volumique d'hydrogène en fonction du courant pour une cellule élémentaire est donné par:

$$N_{H_2} = \frac{i}{2F} \quad (1.56)$$

Pour une pile à combustible contenant n_c cellules, on multiplie l'équation précédente par n_c :

$$N_{H_2} = \frac{n_c i}{2F} \quad (1.57)$$

Le débit du dihydrogène peut être aussi exprimé par la puissance brute P_{brute} de la pile :

$$N_{H_2} = \frac{P_{brute}}{2V F} \quad (1.58)$$

Le débit massique du dihydrogène est défini par :

$$q_{H_2} = \frac{M_{H_2} P_{brute}}{2V F} \quad (1.59)$$

1.6.6.4. Production d'eau

L'équation (1.14) montre qu'une mole d'eau est produite pour deux électrons. Le débit d'eau produite est donné par :

$$N_{H_2O} = \frac{P_{brute}}{2V F} \quad (1.60)$$

Le débit massique d'eau produite est exprimé par :

$$q_{H_2O} = \frac{M_{H_2O} P_{brute}}{2V F} \quad (1.61)$$

1.7. Conclusion

Ce premier chapitre est une présentation des piles à combustibles. Plusieurs avantages énergétiques et économiques sont attribués à cette technologie. Les contextes énergétiques et économiques et les récentes avancées technologiques laissent espérer une mise sur le marché prochain. Cependant, les coûts élevés présentent une contrainte encore conséquente pour lancer la commercialisation. A cela s'ajoutent encore quelques verrous technologiques, qui empêchent la réduction de ces coûts et l'augmentation de la durée de vie des piles. La pile à combustible de type PEMFC retient l'attention des constructeurs des piles vue leurs avantages et leur large gamme de puissance. Une compréhension plus approfondie des mécanismes de transfert gouvernant les performances électriques de cette pile fait l'objet de nombreuses recherches. Une revue bibliographique des travaux concernant l'étude des phénomènes de transport dans la pile PEMFC est présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

Revue bibliographique des études concernant les transferts de chaleur et de masse dans les piles PEMFC

2.1. Introduction

Dans une pile à combustible de type PEMFC, plusieurs phénomènes physiques couplés se produisent. Les réactions électrochimiques aux interfaces électrode/membrane, génèrent de la chaleur (transferts de chaleur), produisent de l'eau au niveau de la cathode et consomment des réactifs (transport de masse) et imposent un flux de protons à travers la membrane et un transfert d'électrons d'une électrode à l'autre (transport de charge). Ces trois types de transport sont couplés et ont une influence sur les performances de la pile. L'étude de ces phénomènes a fait l'objet de plusieurs travaux expérimentaux et numériques.

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps les principaux travaux concernant l'étude des transferts de chaleur et de masse dans les piles PEMFC. Ensuite, nous présentons un modèle monodimensionnel stationnaire qui est fréquemment utilisé dans la littérature pour décrire les transferts couplés de chaleur et de masse dans une pile PEMFC. Des résultats obtenus avec ce modèle seront présentés et analysés.

2.2. Revue bibliographique

2.2.1. Etudes expérimentales

Plusieurs investigations expérimentales ont été effectuées pour l'étude des piles PEMFC [16-41]. La majorité de ces études se sont concentrées sur la détermination des propriétés physiques et de transport et la description des phénomènes de transport (notamment de l'eau) dans la pile.

2.2.1.1. Détermination des propriétés physiques et de transport

Watanabe et al. [16] ont effectué des mesures de la résistance au transfert de l'eau de la membrane d'une pile PEMFC à l'aide des fils de platine pour étudier l'hydratation de la membrane en fonction de la densité de courant et de l'humidité des gaz. En utilisant la même technique, Büchi et Scherer [17] ont mesuré la résistance de la membrane à l'eau en plaçant des fils d'or de 25 μm . Ils ont étudié la variation de la résistance avec l'épaisseur de la membrane et la densité de courant. Le profil de la résistance a été déterminé en utilisant une membrane composée de plusieurs films minces de Nafion entre lesquels sont insérés les fils d'or.

Williams et al. [18] ont utilisé la porosimétrie à mercure et par pesée pour déterminer la porosité de la cathode de la pile PEMFC. Les résultats sont identiques pour les deux méthodes de mesure.

Benziger et al. [19] ont mesuré la pression nécessaire pour pousser l'eau à travers la couche de diffusion de gaz de la cathode. Ces mesures fournissent des détails sur la taille des pores de la cathode et l'effet de la géométrie des pores sur le transport de l'eau. L'eau liquide est transportée à travers la couche de diffusion gazeuse à travers les plus gros pores (figure 2.1). Seuls quelques pores de la GDL sont nécessaires pour le transport de l'eau liquide et les pores plus petits restent vides pour la diffusion du gaz à partir du canal d'écoulement. L'eau formée à l'interface membrane/cathode doit avoir une pression suffisante pour pénétrer dans les plus gros pores du GDL. Une fois que l'eau pénètre dans les gros pores de la GDL, il peut s'écouler librement à la pression appliquée. La pression minimale nécessaire pour le déplacement de l'eau est déterminée en ajoutant lentement de l'eau dans la GDL et en mesurant le débit d'eau sortant toutes les cinq secondes.

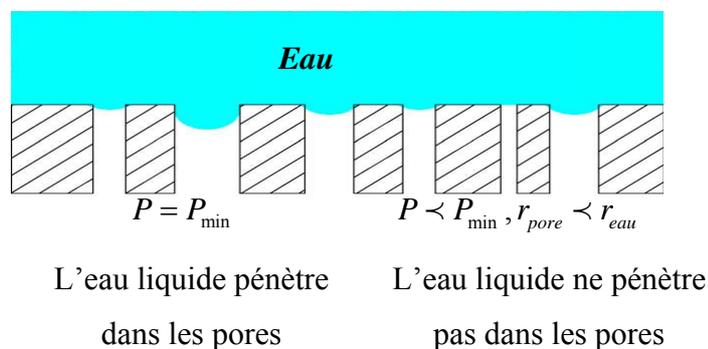


Figure 2.1. Représentation du transport de l'eau dans les pores de la GDL [19] (les pores sont considérés de formes cylindriques)

Feser et al. [20] ont développé une méthode expérimentale pour déterminer la perméabilité de la cathode poreuse. Cette méthode, consiste à placer la cathode dans un écoulement et à mesurer la différence de pression à ses bornes. Pour tenir compte de l'anisotropie du milieu, deux types de perméabilités sont mesurés : la perméabilité longitudinale et la perméabilité transversale.

D'autres chercheurs [21-22] se sont intéressés à la détermination expérimentale de la courbe de saturation de la cathode poreuse. Koido et al. [21] et Nguyen et al. [22] ont utilisé la méthode de la plaque poreuse qui consiste à déplacer un fluide par un autre à travers une plaque poreuse par l'application de paliers de pression. Les auteurs ont déterminé des courbes pour le drainage et le mouillage.

Fairweather et al. [23] ont utilisé cette méthode et ont développé une nouvelle approche basée sur la microfluidique pour déterminer les courbes de pression capillaire.

La méthode d'injection du mercure a été utilisée par Acosta et al. [24]. Le mercure est injecté dans l'échantillon en augmentant progressivement sa pression.

L'échantillon à analyser est placé entre deux matériaux poreux pour lesquels les propriétés capillaires sont connues. La saturation est mesurée pour chaque pression appliquée.

2.2.1.2. Description des phénomènes de transport

Plusieurs dispositifs expérimentaux ont été conçus pour étudier et contrôler les écoulements dans le cœur de la pile PEMFC. Le problème de la gestion de l'eau dans le cœur de la pile a fait l'objet de la plus part de ces études.

Hakenjos et al. [25] ont fabriqué une pile avec une partie de la plaque bipolaire transparente dans le visible pour la visualisation des canaux et aux infrarouges pour les mesures de la température par thermographie. Ce dispositif a permis l'observation de la distribution de la température, de la répartition des phases, de la condensation de l'eau et des zones de noyage des canaux.

Un dispositif similaire à celui de Hakenjos et al. a été conçu par Yang et al. [26]. Une cellule transparente d'une pile PEMFC permettant la visualisation des canaux et de la surface de la cathode (figure 2.2) est présentée. Le développement des gouttes à la surface du GDL et les conditions de leurs arrachements ont été étudiés. Les auteurs ont montré que les gouttes apparaissent dans des endroits préférentiels et elles sont retenues à la surface de la cathode, par la tension de surface, jusqu'à ce qu'elles soient assez grosses pour toucher les bords du

canal plus hydrophile. Ces gouttes peuvent atteindre des tailles importantes, ainsi, un film d'eau liquide peut se former dans le canal gazeux provoquant son inondation.

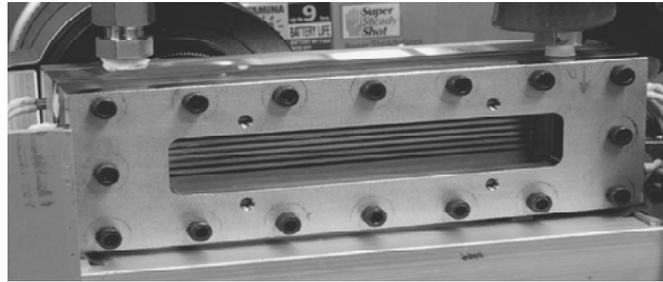


Figure 2.2. Cellule transparente d'une pile PEMFC conçue par Yang et al. [26]

Litster et al. [27] ont utilisé la technique de visualisation de l'eau liquide par microscopie à fluorescence dans le cœur de la pile. Cette technique est basée sur l'injection de la fluorescéine ($C_{20}H_{10}Na_2O_5$ ou 3H-xanthene-3-one) dans les fibres hydrophobes du GDL. Ensuite, la fluorescéine est reflétée avec la microscopie à fluorescence (figure 2.3). Les données d'intensité d'image sont corrélées avec la forme de la phase liquide et sont analysées et présentées sous forme de reconstructions tridimensionnelles de l'interface gaz/liquide à l'intérieur de la structure fibreuse.

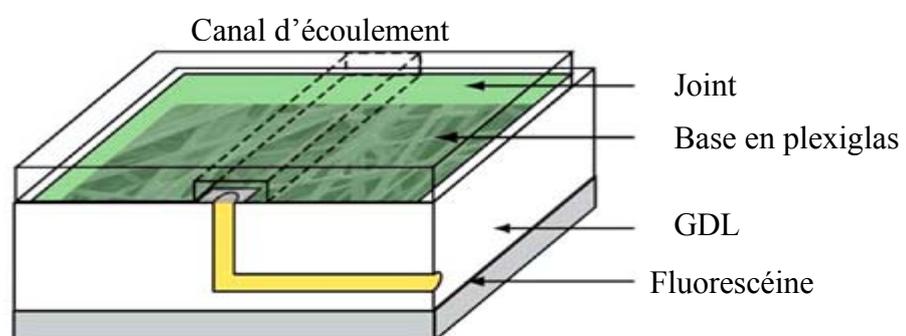
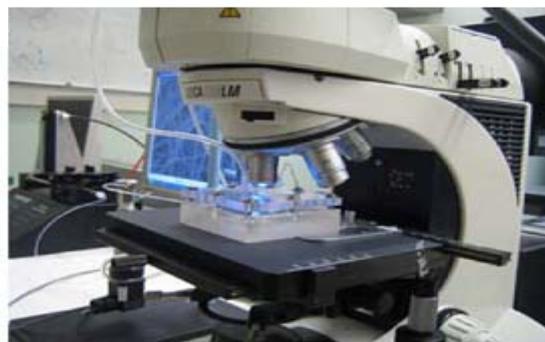


Figure 2.3. Dispositif expérimental de la technique de l'imagerie par microscopie à fluorescence

En se basant sur des observations de l'eau liquide dans la couche de diffusion du gaz de la cathode, les auteurs ont suggéré que l'écoulement de l'eau liquide se fait selon le concept d'écoulement en canaux (Figure 2.4).

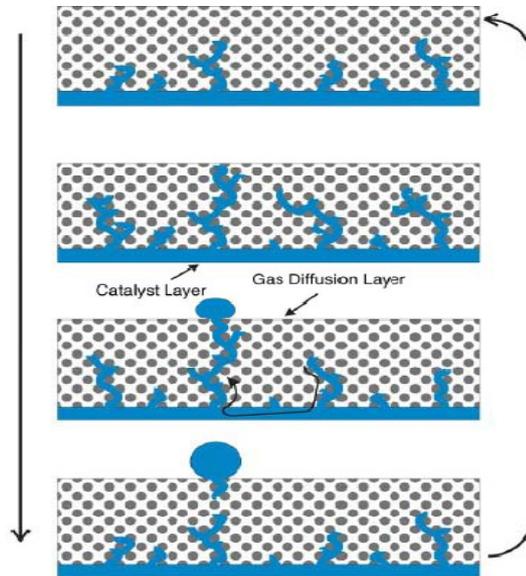


Figure 2.4. Concept d'écoulement en canaux [27]

Les auteurs ont constaté que la structure des fibres a un effet significatif sur le transport de l'eau liquide au sein de la GDL.

Bedet et al. [28] ont employé l'imagerie par résonance magnétique (IRM) pour étudier le comportement de l'eau dans le cœur d'un prototype de pile PEMFC (figure 2.5). Les auteurs ont obtenu l'image d'une pile PEMFC en fonctionnement et le profil de la teneur en eau dans la membrane. Cette étude permet de différencier la mobilité de l'eau dans les différents éléments constituant la pile : la membrane, les électrodes et les canaux d'alimentation en gaz.

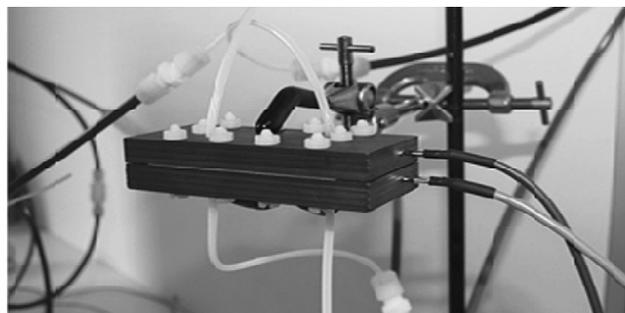


Figure 2.5. Prototype de pile à combustible étudié par Bedet et al. [28]

Plusieurs études expérimentales portent sur la modification de la structure du cœur de la pile pour contrôler la répartition de l'eau liquide. Le but est de garantir une répartition uniforme de l'eau dans la membrane.

Watanabe et al. [29] ont inséré des mèches poreuses à distances régulières (1 mm) entre deux membranes en Nafion (figure 2.6). Ces mèches poreuses assurent une répartition uniforme de l'eau dans la membrane. Cette technique permet d'assurer une humidification uniforme de la membrane au démarrage avant l'arrivée des gaz réactifs.

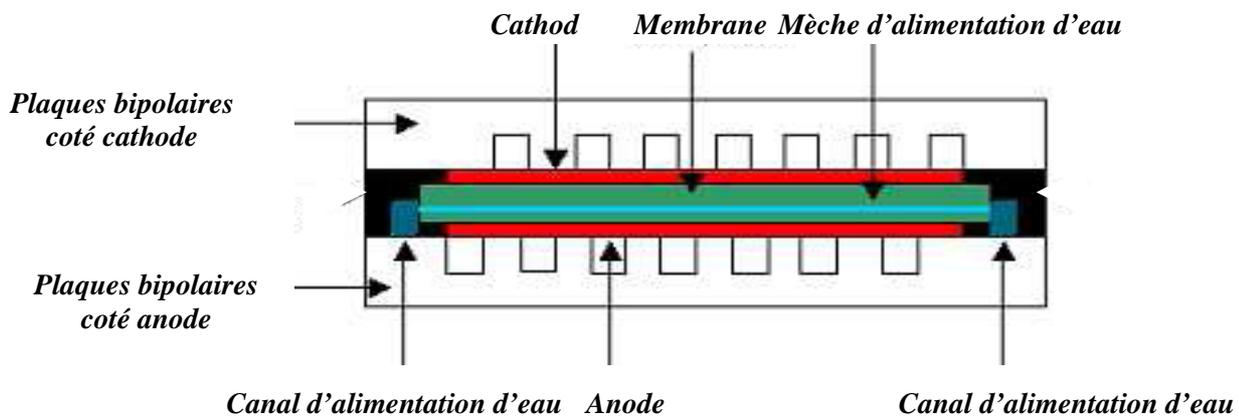


Figure 2.6. Insertion d'une mèche poreuse dans la membrane [29]

Gu et al. [30] ont proposé d'insérer un élément poreux dans les canaux de distribution des gaz de la plaque bipolaire (figure 2.7). Cet élément poreux permet une répartition uniforme de l'eau grâce à la remontée capillaire le long des capillaires. Suivant la nature de l'écoulement diphasique et de la zone d'accumulation de l'eau liquide (électrodes ou canaux), le milieu poreux de drainage peut être inséré soit sur les dents, soit au fond des canaux.

Ce dispositif, présenté comme un complément à des systèmes de gestion de l'eau situés en amont de la pile, est utile surtout lorsque la vitesse des gaz dans les canaux de distribution est insuffisante pour entraîner l'eau liquide produite à la cathode lors du démarrage et en fonctionnement transitoire de la pile.

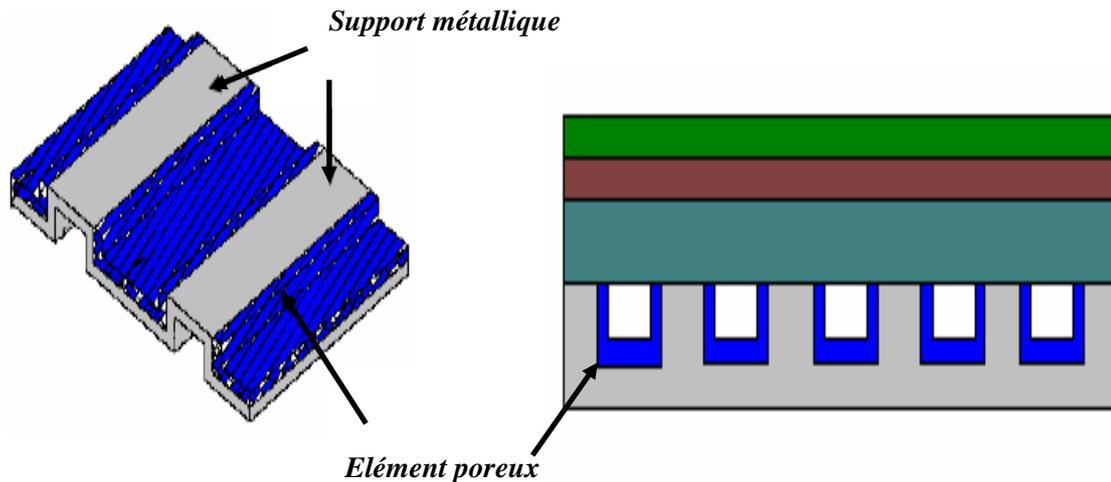
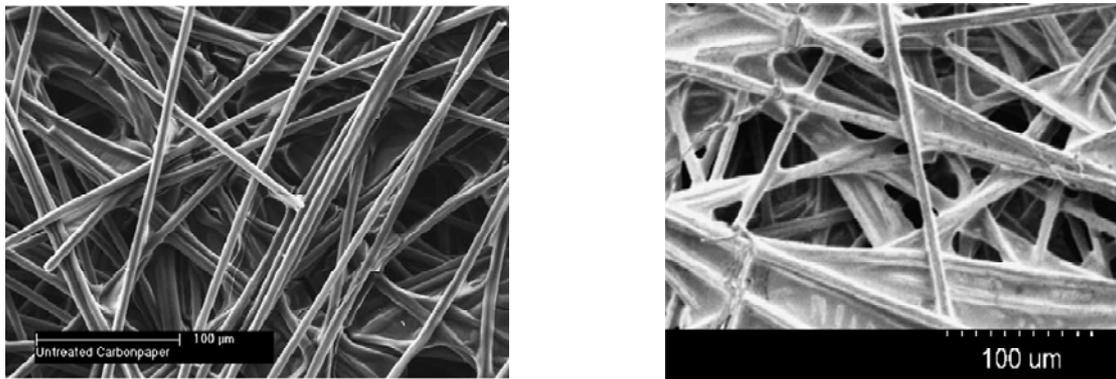


Figure 2.7. Insertion d'un élément poreux dans les canaux de distribution [30]

L'insertion d'une couche poreuse réalisée généralement en papier carbone est très utilisée pour la gestion de l'eau dans la cathode de la pile. Cette couche présente de très bonnes propriétés mécaniques, électriques et thermiques. Une des principales caractéristiques critiques pour la gestion de l'eau est la faible porosité de cette couche. Ainsi, des pores de faibles diamètres présentent une capillarité importante et facilitent le transport de l'eau mais réduisent la perméabilité aux gaz. Pour augmenter la capacité de cette couche à évacuer l'eau, le papier carbone est généralement recouvert d'un polymère hydrophobe PTFE (Polytetrafluoroéthylène). Différentes méthodes sont utilisées : soit la feuille de carbone est directement plongée dans une solution contenant du PTFE, soit un mélange de poudre de carbone et de PTFE est déposé sur la feuille de carbone. L'ajout de PTFE conduit à une augmentation de l'hydrophobicité de la couche mais aussi à une diminution de la conductivité électrique. De plus, la présence d'un excès de PTFE dans la couche de diffusion réduit le volume des pores et diminue la perméabilité aux gaz. Une quantité de PTFE optimale peut être déterminée expérimentalement. Plusieurs travaux [31-33] ont été effectués concernant l'influence de la quantité de PTFE dans la couche de diffusion. La quantité optimale de PTFE généralement utilisée est comprise entre 10% et 30% de la masse de carbone. Lim et al. [33] se sont intéressés à un autre polymère hydrophobe le FEP (fluorinated ethylene propylene) présentant des caractéristiques similaires au PTFE. Ils ont déterminé expérimentalement une quantité optimale de FEP égale à 10% massique. Au delà de cette proportion de nombreux pores de la surface se trouvent bloqués par le polymère et que seuls quelques larges pores restent ouverts réduisant fortement l'approvisionnement en gaz. Les auteurs ont comparé des

photos obtenus à l'aide d'un Microscope à Balayage Electronique (MBE) d'un papier carbone avec et sans ce polymère (figure 2.8).



(a) Papier carbone sans polymère FEP

(b) Papier carbone avec 20% FEP

Figure 2.8. Comparaison au MEB d'un papier carbone avant (a) et après (b) traitement

Chen et al. [34] ont ajouté une solution constituée d'un mélange de PTFE et de carbone sur la couche de gestion de l'eau (CGE) traditionnelle. Ils ont démontré expérimentalement qu'aux fortes densités de courant les performances obtenues avec une pile comportant ce type de couche sont nettement supérieures à celle obtenues avec une pile classique. Des résultats obtenus pour deux conditions opératoires sont présentés sur la figure 2.9. Ces résultats montrent que plus la température de fonctionnement de la pile est faible, plus l'efficacité de cette couche est importante.

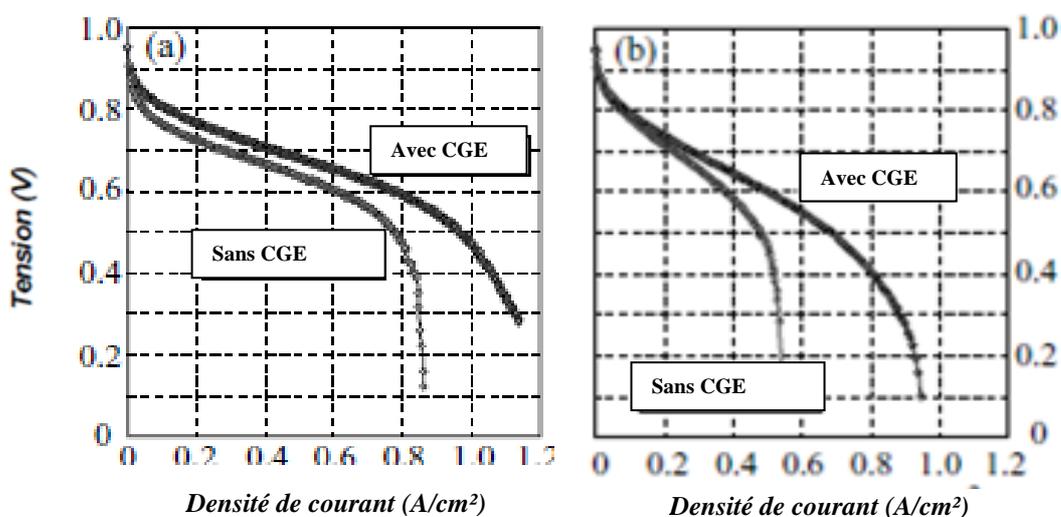


Figure 2.9. Comparaison des performances d'une pile avec et sans couche de gestion de l'eau à différentes températures (a) 70 °C et (b) 40 °C

Ge et al. [35] ont également intégré des bandes absorbantes dans une pile à combustible aux extrémités des plaques distributrices de gaz (figure 2.10). Les bandes absorbantes en PVA (polyvinyl alcohol) assurent par capillarité le transport de l'eau produite vers les canaux des gaz, permettant ainsi une humidification des gaz secs et l'hydratation optimale de la membrane.

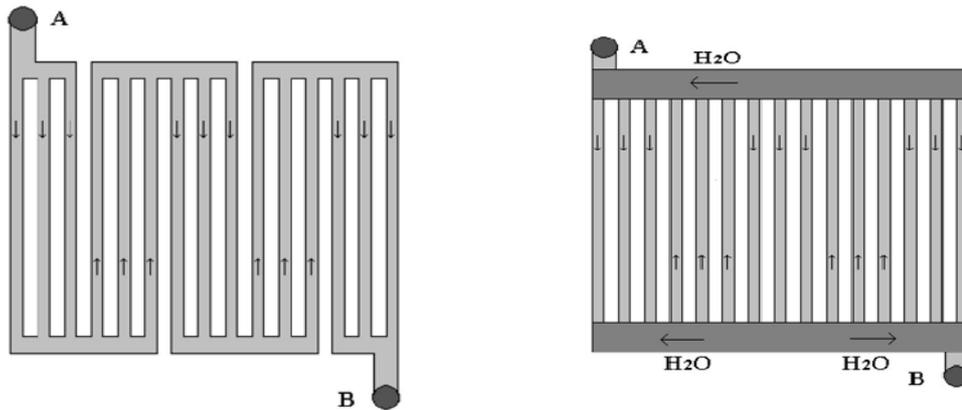


Figure 2.10. *Schéma des plaques distributrices de gaz : (a) sans mèches absorbantes et (b) avec mèches*

Cette étude a montré que les performances d'une pile fonctionnant avec de l'hydrogène saturée en eau étaient similaires à celles obtenues pour une pile avec des mèches absorbantes fonctionnant avec de l'hydrogène totalement sec (figure 2.11).

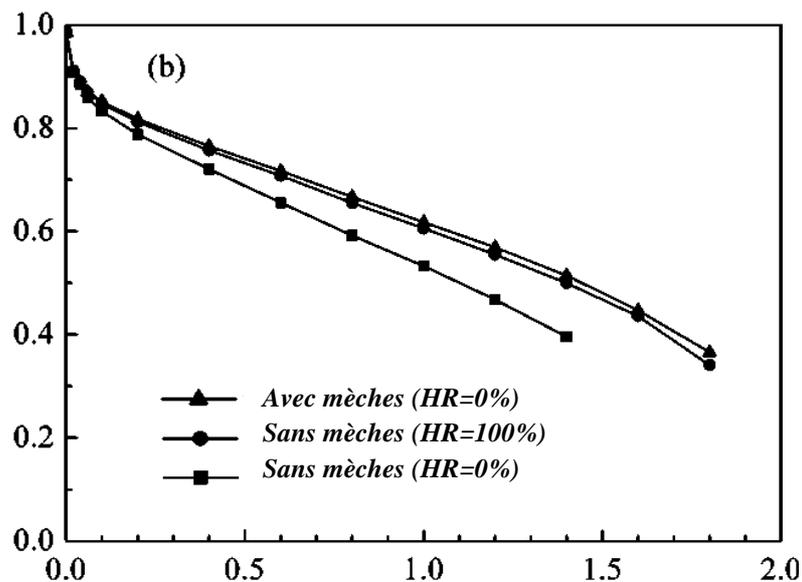


Figure 2.11. *Comparaison des performances d'une pile à combustible avec et sans mèches absorbantes*

Metz et al. [36] ont proposé une gestion passive de l'eau en utilisant les forces capillaires pour entraîner l'eau. Ils ont montré numériquement que l'utilisation de canaux de formes coniques permet un apport en gaz même lorsque une grande quantité d'eau est produite. Les canaux sont conçus de sorte à forcer l'eau à remonter le long des parois hydrophiles puis à s'étendre dans un second canal situé au sommet de la section conique (figure 2.12). Un matériau absorbant à la fin de chaque canal supérieur est placé pour évacuer l'eau grâce aux forces capillaires.

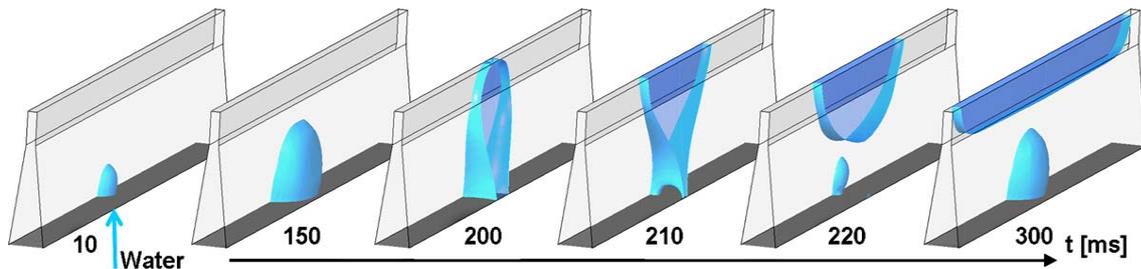


Figure 2.12. *Simulation du déplacement d'une goutte au sein d'un canal*

Les résultats expérimentaux montrent l'efficacité de cette technique de gestion de l'eau en comparant une pile utilisant des canaux coniques à une pile classique (figure 2.13).

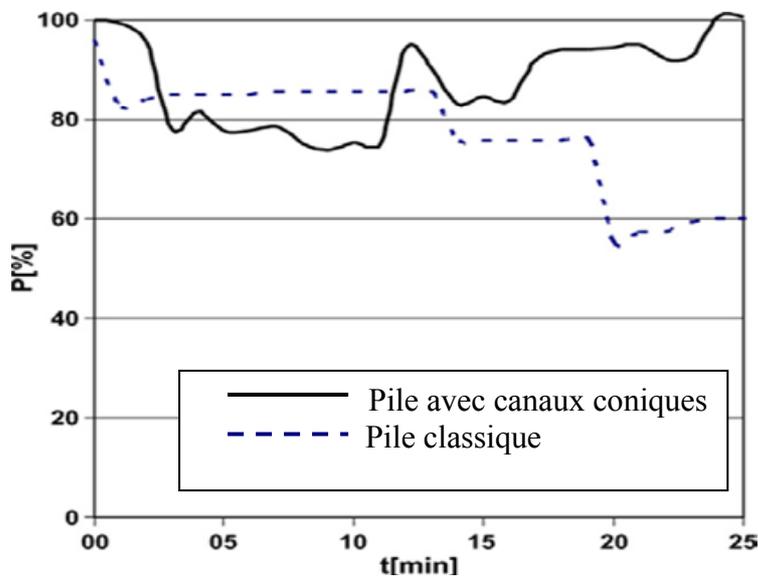


Figure 2.13. *Comparaison des performances des piles avec différentes configurations de canaux de distribution de gaz*

Wang et al. [37] ont ajouté “une région de transfert d’eau” permettant à l’eau produite à la cathode de diffuser jusqu’à l’anode de façon à hydrater l’hydrogène sec. L’inconvénient est que la surface occupée par la région de transfert d’eau est relativement élevée (28 % de la surface totale de la PEMFC) ce qui engendre une perte de surface active non négligeable.

Watanabe et al. [38] ont proposé d'ajouter des cristallites de Pt de très faibles diamètres (entre 1 et 2 nm) au sein d'une membrane Nafion. Lorsqu'une membrane s'assèche, sa perméabilité à l'hydrogène augmente. Dans ce cas, quelques molécules d'hydrogène traversent la membrane et réagissent avec l'oxygène sur les particules de Pt pour former de l'eau, entraînant ainsi l'hydratation progressive de la membrane. L'eau générée par cette réaction est suffisante pour maintenir une bonne hydratation de la membrane et par conséquent il n'est plus nécessaire d'humidifier les gaz avant de les injecter dans la pile. Zhu et al. [39] ont amélioré cette technique en développant une membrane Nafion composite structurée en « sandwich » formée d'une couche centrale et de deux couches latérales. La couche centrale a été préparée par imprégnation du Nafion dans un film poreux de PTFE et les couches latérales sont composées d'une encre de Pt-SiO₂ dispensée de chaque côté de la couche centrale. Ainsi ces particules hygroscopiques de Pt-SiO₂ permettent la régulation de l'humidification de la membrane en adsorbant l'eau aux faibles densités de courant et en la relâchant aux fortes densités de courant. Une représentation schématique de ce type de structure est présentée sur la figure 2.14.

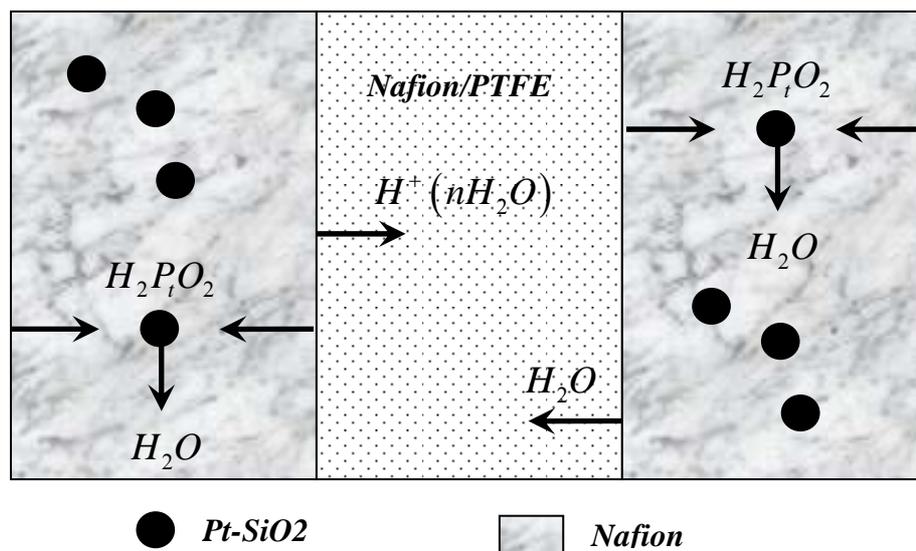


Figure 2.14. Schéma d'une membrane Pt-SiO₂

2.2.2. Etudes numériques

Si on se réfère aux modèles théoriques développés au cours des dernières années, on peut faire le classement suivant :

- ❖ Modèles macroscopiques
- ❖ Modèles mésoscopiques
- ❖ Modèles microscopiques

2.2.2.1 Modèles macroscopiques

Modèles monodimensionnels

Springer et al. [40] ont développé un modèle monodimensionnel stationnaire et isotherme traitant le transport d'eau liquide à travers la membrane et ses conséquences. L'intensité du courant dans la pile est considérée constante. La couche active est traitée comme une interface, dans laquelle la cinétique de la réaction électrochimique est régie par l'équation de Butler-Volmer et le transport du gaz se fait uniquement par diffusion.

Ce modèle ne tient pas compte de la présence de l'eau liquide dans la cathode. La pile est découpée en cinq régions : deux pour les canaux, deux pour les électrodes et une pour la membrane. Les plaques bipolaires sont réduites aux canaux,

En 1993 Springer et al. [41] ont étudié le flux net de l'eau par proton à travers la membrane. Ils ont validé leurs résultats numériques par comparaison avec des résultats expérimentaux en supposant que l'existence de l'eau liquide modifie uniquement la porosité effective de la membrane.

Bernardi et Verbugge [42,43] ont présenté un modèle isotherme qui tient compte du transport d'eau dans la couche active. Dans ce modèle, l'étude du transport d'eau liquide dans la cathode poreuse a été effectuée, en supposant qu'il n'y a pas d'interaction entre les phases liquide et gaz.

Djilali et al. [44] ont développé un modèle monodimensionnel stationnaire décrivant les transferts dans l'assemblage Anode-Membrane-Electrode. Le modèle présenté utilise les équations de Stefan-Maxwell pour décrire le transport dans les électrodes poreuses. L'effet de la température sur les performances de la pile a été considéré.

Un modèle similaire à celui de Djilali et al. [44] a été proposé par Ramousse et al. [45]. Ce modèle basé sur les équations de Stefan-Maxwell, fournit une description détaillée du transport des espèces dans les électrodes et de l'eau dans la membrane. Des résultats concernant les profils de la teneur en eau dans la membrane et de la composition des gaz dans

les électrodes sont présentés. Cette étude a montré l'importance de l'humidification de la membrane.

Nam et Kaviany [46] ont présenté un modèle monodimensionnel stationnaire décrivant la distribution de l'eau liquide dans une couche de diffusion gazeuse de la pile PEMFC. Pour ces auteurs, des microgouttes d'eau se forment près de la couche catalytique. Ces gouttes s'agglomèrent, deviennent plus grosses et remplissent des pores. Dès qu'un seuil de saturation est atteint, l'eau s'écoule vers les canaux à travers les grands pores (l'eau est le fluide non-mouillant) (Figure 2.15). Cette vision est différente de celle de Litster et al. [27].

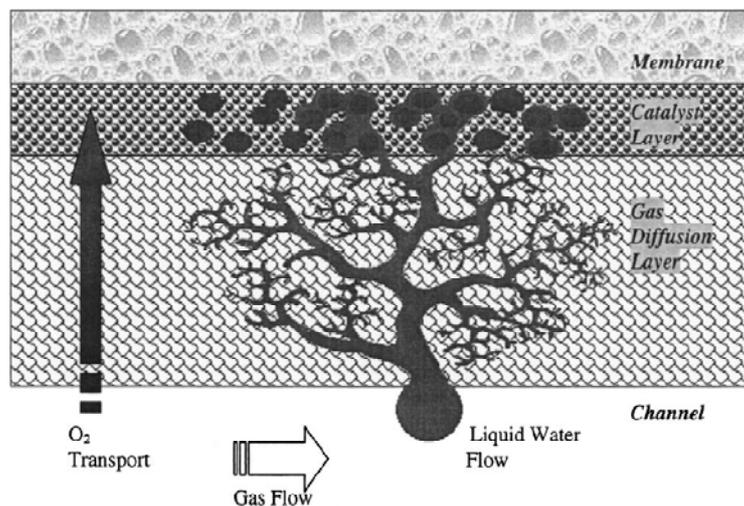


Figure 2.15. Concept d'écoulement selon Kaviany et al. [48]

Ces modèles monodimensionnels sont utiles pour comprendre les phénomènes de base du fonctionnement de la pile PEMFC.

Modèle bidimensionnels

De nombreux chercheurs [47-55] se sont intéressés à développer des modèles décrivant les transferts bidimensionnels de chaleur et de masse dans les piles PEMFC.

Fuller et Newman [47], ont présenté un modèle bidimensionnel pour l'assemblage Anode-Membrane-cathode. Ces équations sont résolues en suivant une seule direction et en faisant varier les solutions selon l'autre direction.

Tous les modèles présentés supposent que l'écoulement dans les canaux gazeux et les diffuseurs est monodimensionnel. Ceci n'est valable qu'en absence de l'eau liquide. Durant le

fonctionnement des cellules et surtout à des hautes densités de courant, l'eau liquide apparaît surtout au niveau de la cathode, résultat d'un phénomène de transport diphasique.

Nguyen et White [48] ont développé un modèle bidimensionnel traitant l'évolution de la composition des gaz et la température. L'approche bidimensionnelle est appliquée à une série de piles élémentaires. Dans cette étude, l'effet de l'humidification des gaz a été analysé.

Une nouvelle approche utilisée par Gurau et al. [49] a permis de considérer les canaux, les électrodes et la membrane comme un seul domaine (approche mono-domaine). Cette approche élimine la nécessité d'écrire les conditions d'interfaces. Dans les différentes régions, les équations ont la même forme. Les propriétés physiques et les termes sources diffèrent selon les régions.

En utilisant l'approche mono-domaine, Yi et Nguyen [50] ont analysé le transport multiconstituant et l'hydrodynamique dans une cathode interdigitée en 2D.

K.T. Jeng, et al. [51] ont présenté un modèle bidimensionnel simple traitant le transfert de masse dans la cellule d'une pile à combustible de type PEMFC. Dans ce modèle la couche catalytique est considérée comme un film infiniment fin. Le transfert de l'oxygène dans la couche de diffusion est décrit en utilisant l'équation de la diffusion de l'oxygène.

Cette étude montre que lorsque la porosité est faible les performances de la cellule de la pile diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de diffusion du gaz.

C.R. Tsai et al. [52] ont développé un modèle théorique bidimensionnel pour étudier le transport de l'oxygène dans la couche de diffusion du gaz de la cathode d'une pile PEMFC. Ce modèle est basé sur la solution analytique de l'équation de conservation des espèces. Le modèle simplifié est utilisé pour analyser l'influence de quelques paramètres tels que l'épaisseur du GDL, la porosité, la température, la pression sur les performances de la pile.

Ces modèles ne tiennent pas compte de la présence de l'eau liquide ni du changement de phase dans la cathode poreuse. Dans beaucoup de cas, le transport de l'eau liquide par capillarité, l'interaction entre les zones monophasiques et diphasiques lors de l'évaporation ou la condensation, ainsi que l'effet de la répartition des phases sur le transport de gaz doivent être pris en considération. Dans cet objectif, l'écoulement diphasique et le transport des réactants dans la cathode d'une pile à combustible de type PEMFC, ont été étudiés par Wang et al. [53]. Ils ont défini une densité de courant seuil correspondant à l'apparition de l'eau liquide à l'interface membrane/cathode. Quand la cellule fonctionne au dessus de la densité du courant seuil, l'eau liquide apparaît et deux zones se forment dans la cathode poreuse. Dans cette étude, les auteurs ont utilisé le modèle de mélange homogène de Wang et Cheng [54] pour simuler les transports de masse dans la cathode en régime diphasique. Ce modèle

peut être utilisé dans le cas où les régions monophasiques et diphasiques coexistent dans la cathode poreuse. Dans cette étude, des courbes de polarisation et de distributions des concentrations de l'oxygène et de l'eau ont été présentées pour la première fois.

You et Liu [55] ont proposé un modèle bidimensionnel isotherme utilisant la méthode de mélange homogène pour simuler les écoulements diphasique dans le cœur de la pile. Le modèle est appliqué dans les électrodes poreuses, la membrane, les canaux d'écoulement des gaz et les couches catalytiques. Des résultats concernant la composition du gaz, la saturation de l'eau liquide dans la cathode et dans la membrane et la densité de courant sont présentés.

On peut citer aussi les travaux de Meng et Wang [56], Chang et al. [57] utilisant la méthode de mélange homogène.

Hung Son et al. [58] ont utilisé un modèle de mélange diphasique similaire à celui de Wang et al [53]. Ce modèle traite les couches catalytiques comme étant des parties intégrantes des domaines où les réactions électrochimiques sont considérées comme des termes sources. Le modèle d'écoulement du mélange diphasique est aussi appliqué à la partie anode et les deux canaux pour les gaz.

Najjari et al. [59] ont développé un modèle numérique décrivant l'évolution de la densité de courant, en régime transitoire, en présence d'une inondation partielle de la cathode poreuse.

Ce modèle permet de décrire la diffusion d'oxygène en régime transitoire dans une couche de diffusion cathodique poreuse. Initialement, la pression de la vapeur d'eau dans la GDL dépasse la pression saturante de la vapeur. Ainsi, l'eau produite est sous forme liquide et elle est supposée uniformément répartie dans la GDL. La présence de l'eau liquide dans la GDL modifie la porosité efficace pour le transport des gaz. Des simulations numériques bidimensionnelles basées sur la résolution de l'équation de diffusion de l'oxygène ont permis d'examiner les effets de certains paramètres importants sur le fonctionnement transitoire de la pile PEMFC.

Modèles tridimensionnels

Plusieurs travaux ont été développés pour décrire les transferts tridimensionnels de chaleur et de masse dans les piles à combustible.

Berning et al. [60] ont développé le premier modèle tridimensionnel stationnaire pour décrire les transferts couplés de chaleur, de masse et de charges dans le cœur de la pile PEMFC. Ce modèle utilise les équations de Stefan-Maxwell pour décrire le transport de masse dans la phase gazeuse, les équations de Nerst-Planck pour le transport des protons dans la membrane, les équations de Butler-Volmer pour les transferts de charges et la loi de Darcy pour le

transport de l'eau dans la membrane. Des résultats concernant la composition du gaz dans les canaux gazeux et dans les électrodes, la teneur en eau dans la membrane et la densité de courant sont présentés.

Shimpalee et al. [61] ont présenté un modèle tridimensionnel pour simuler les écoulements dans le cœur de la pile. Ce modèle est résolu par le code FLUENT pour déterminer le champ de vitesse de l'écoulement, les fractions massiques des espèces, la variation du courant local et l'effet de la géométrie des plaques bipolaires qui ne peut pas être analysé par les modèles bidimensionnels.

Mingruo Hu et al. [62] ont présenté un modèle tridimensionnel traitant l'écoulement en régimes monophasique et diphasique, le transport du gaz dans les canaux, la diffusion des espèces dans les électrodes et la résistance membranaire aux écoulements dans la cellule d'une pile à combustible de type PEMFC.

Dans ce modèle, les gaz entrant les canaux gazeux, sont forcés de s'écouler dans la couche de diffusion poreuse avant la sortie de la cellule contrairement aux cas des écoulements conventionnels où l'entrée-sortie des gaz est modélisé par un canal parallèle à la surface de l'électrode (figure 2.13).

Le transport du gaz vers les couches catalytiques est effectué par convection forcée et pas par diffusion.

Comme la convection forcée est plus rapide que la diffusion, la cinétique des réactions électrochimiques aux niveaux des sites catalytiques peut être plus rapide. En plus, l'écoulement forcé aide à déplacer la majorité de l'eau liquide qui est piégée dans la couche interne de l'électrode.

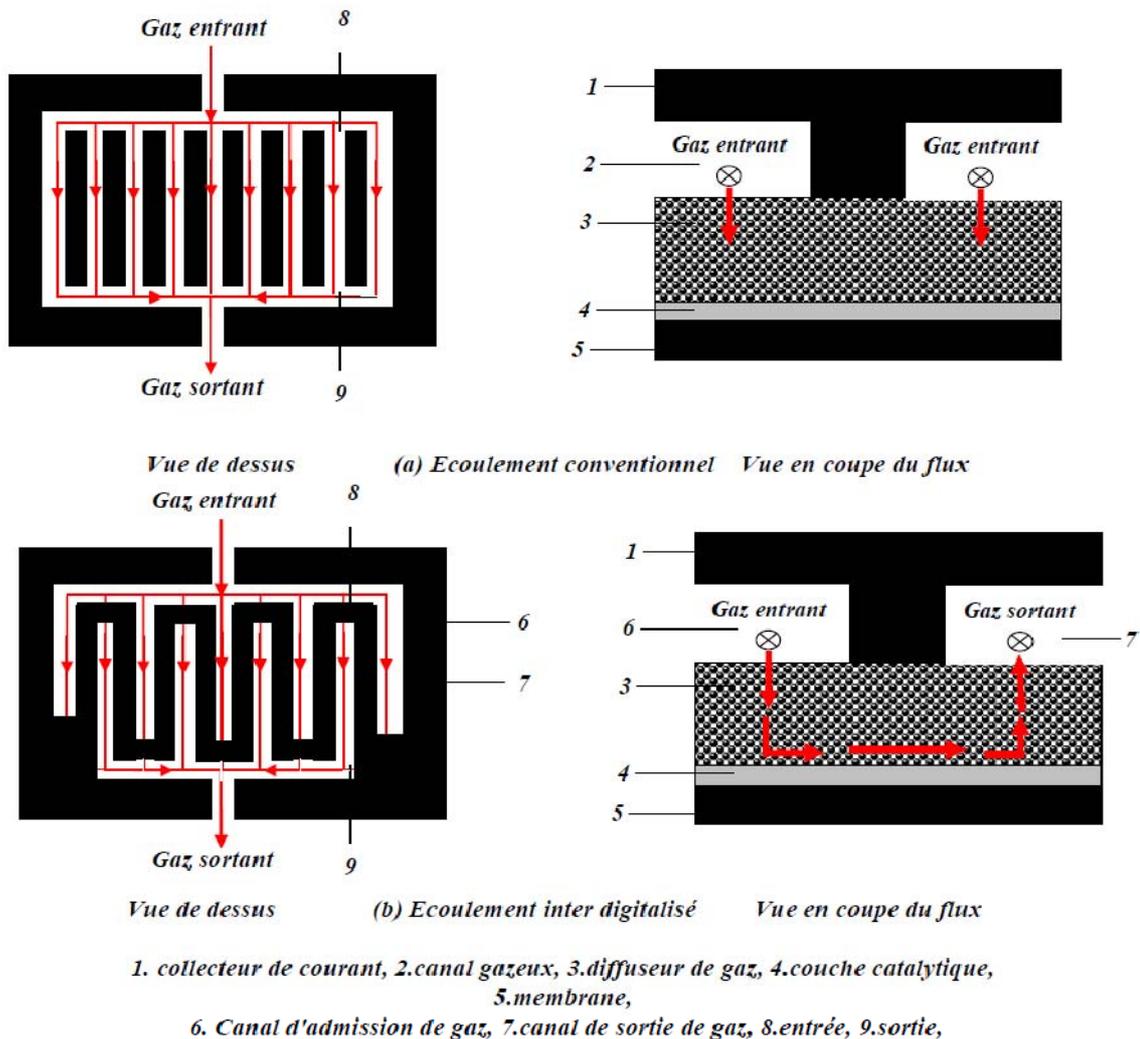


Figure 2.16. Diagramme schématique des écoulements conventionnel et inter digitalisé

Wang Ying et al. [63] ont utilisé aussi le code FLUENT pour résoudre un modèle tridimensionnel stationnaire des transferts couplés de masse et de charge dans la pile PEMFC. Ce modèle tient compte de la géométrie réelle du système et de l'écoulement dans les canaux gazeux. L'effet de la géométrie du canal sur les réponses électrochimiques et sur les profils de la teneur en eau dans la membrane est analysé et discuté. Les résultats de ce modèle sont validés par des données expérimentales.

2.2.2.2. Modèles mésoscopiques

Wang et al. [64] ont appliqué la méthode de Lattice-Boltzmann pour étudier deux types d'écoulements dans la pile PEMFC: l'écoulement dans le canal d'écoulement gazeux et l'écoulement dans l'électrode poreuse de la pile PEMFC.

Selon ces auteurs, l'équation décrivant la fonction de distribution des particules est donnée par :

$$f_i(x + e_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(x, t) = -\frac{1}{\tau} (f_i(x, t) - f_i^{eq}(x, t)) + \Psi_i(x, t)$$

Le terme $\Psi_i(x, t)$ est utilisé pour tenir compte du gradient de pression entre l'entrée et la sortie du canal gazeux.

Dans cette étude, un modèle de réseau D3Q19 est utilisé. La fonction de distribution à l'équilibre est donnée par :

$$f_i^{eq}(x, t) = \omega_i \rho \left[1 + \frac{e_i u}{c_s^2} + \frac{u u (e_i e_i - c_s^2 I)}{2c_s^4} \right]$$

Où ω_i est un coefficient de pondération, e_i est la vitesse dans la direction i , ρ est la masse volumique, u est la vitesse du fluide et c_s est la vitesse du son.

Les auteurs ont montré que la nature de l'écoulement et la distribution de la pression sont fortement liées au nombre de Reynolds. Le passage vers le régime turbulent a été détecté pour des nombres de Reynolds de l'ordre de 1000.

Des résultats concernant la distribution des profils de la vitesse dans le canal d'écoulement et dans la cathode poreuse de la pile sont présentés et discutés.

Hao et al. [65] ont aussi développé un modèle D3Q19 LBM tridimensionnel à 19 vitesses discrètes. Cette étude a permis de déterminer quelques paramètres de la GDL en régime monophasique tels que la porosité, la perméabilité, la tortuosité, ... Les résultats numériques présentent un bon accord avec des résultats expérimentaux et des corrélations empiriques.

Les mêmes auteurs ont présenté une étude récente [66] traitant le transport de l'eau liquide dans la cathode et le canal d'alimentation d'oxygène de la pile PEMFC (figure 2.18). Des résultats concernant la formation et la disparition des gouttelettes d'eau dans le canal d'écoulement d'oxygène ainsi que dans la cathode sont présentés et discutés.

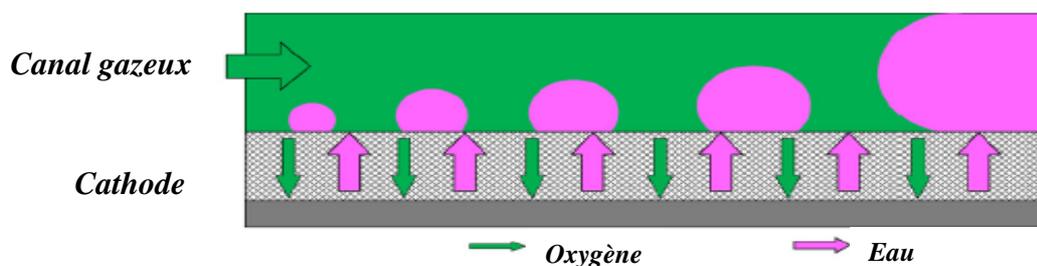


Figure 2.18. Représentation schématique du transport de l'eau dans la cathode [66]

2.2.2.3. Modèles de type réseaux de pores

La plupart des recherches concernant l'optimisation et l'amélioration des performances des piles PEMFC sont basées soit sur des études numériques macroscopiques soit sur des expériences réalisées à l'échelle globale de la pile. Cependant, ces modèles emploient des corrélations (pour la pression capillaire, les perméabilités relatives...) établies pour des milieux granulaires ou des roches, c'est-à-dire des milieux ayant donc des microstructures totalement différentes de celles des piles à combustible. Ceci pose alors la question de la pertinence de ces corrélations pour les piles à combustible, voire de la pertinence des approches macroscopiques elles-mêmes, compte tenu de la faible épaisseur des éléments de la pile.

Ces éléments ont motivé plusieurs chercheurs [67-70] à développer des approches expérimentales et numériques à l'échelle de pores.

L'idée clef est de déduire le comportement des écoulements en milieu poreux directement des équations à l'échelle du pore sans écrire les équations pour l'ensemble du milieu. L'approche par réseau de pores est le modèle discret le plus adopté en écoulements diphasiques dans la couche de diffusion gazeuse de la pile PEMFC.

Le principe du modèle par réseau de pores est de considérer le milieu poreux comme étant constitué d'un ensemble de pores (figure 2.19), remplis par des fluides, séparés les uns des autres par des liaisons, où se concentrent les forces capillaires et la résistance au transfert de quantité de mouvement et de matière. Un pore est donc caractérisé par le volume de fluide qu'il peut contenir et par le nombre de pores auxquels il est directement connecté par des liaisons, appelé degré de coordination.

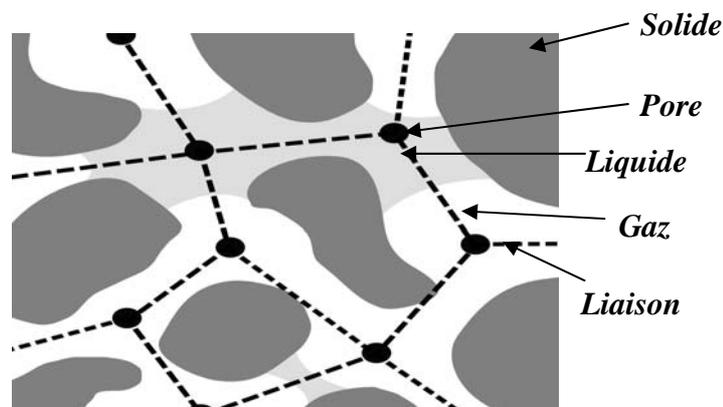


Figure 2.19. Représentation schématique d'un réseau de pores dans un milieu poreux en deux dimensions

Ils existent deux types de réseaux : les réseaux réguliers et les réseaux désordonnés. Pour le premier type, tout le réseau peut être reproduit par la translation périodique d'une maille élémentaire (figure 2.20).

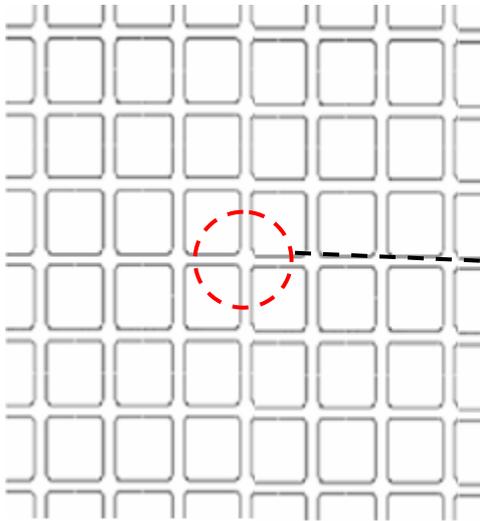


Figure 2.20. Réseau régulier carré

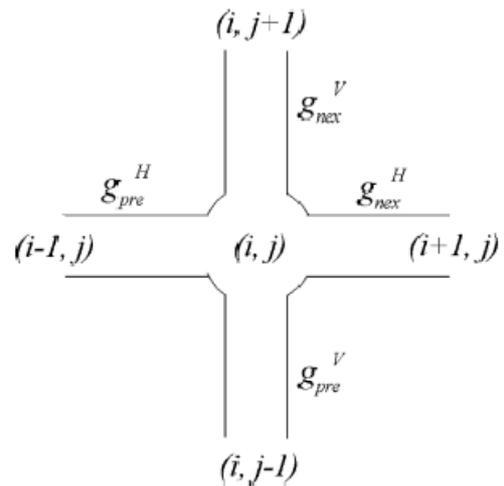


Figure 2.21. Nœud du réseau avec les canaux de connections

Chaque pore possède le même nombre de voisins (nœuds directement adjacents). Ce type de réseau est facile à manipuler. En effet, les chemins reliant deux nœuds du réseau, ainsi que leur longueur, sont parfaitement connus. Par contre, pour le réseau désordonné, il faut vérifier nœud par nœud les connections possibles.

Le modèle réseau de pores est basé sur une analogie électrique pour calculer les déplacements des phases immiscibles. La tension est remplacée par la différence de pression et les conductances électriques par les conductances hydrauliques. La résolution d'un problème d'écoulement revient donc à définir le champ de pression pour chaque nœud. Le système d'équations à résoudre a pour inconnues les pressions. Chaque équation correspond à la conservation des débits à un nœud du réseau:

$$\sum_{j=1}^n q_{ij} = 0$$

Avec: n le nombre des nœuds voisins au nœud i , il est égal à quatre dans le cas d'un réseau carré régulier (figure 2.21).

Le débit du fluide q_{ij} est relié à la chute de pression ΔP entre les pores i et j par:

$$q_{ij} = g_{ij} (P_j - P_i)$$

Où g_{ij} est la conductance équivalente de la phase considérée entre les deux nœuds du maillage. Elle est donnée par l'équation d'Hagen Poiseuille pour un tube de section circulaire :

$$g_{ij} = \frac{\pi r_j^4}{8\mu L_j}$$

Où μ est la viscosité du fluide.

L'application de l'équation de conservation des débits pour un nœud (i, j) du réseau (figure 2.20) conduit à :

$$g_{pre}^H P_{i-1,j} + g_{nex}^H P_{i+1,j} + g_{pre}^V P_{i,j-1} + g_{nex}^V P_{i,j+1} - (g_{pre}^H + g_{nex}^H + g_{pre}^V + g_{nex}^V) P_{i,j} = 0$$

Les indices V et H indiquent respectivement les directions ; horizontale et verticale.

L'application de l'équation précédente pour tous les nœuds du réseau conduit à un système matriciel de la forme $A_\alpha X_\alpha = b_\alpha$, où :

L'indice α est relié à la nature de l'écoulement (monophasique ou polyphasique),

A_α est la matrice contenant les conductances des phases entre pores,

X_α le vecteur d'inconnues (vecteur de pressions),

b_α le vecteur second membre contenant les conditions aux limites.

Markicevic et Djilali [67] ont développé une étude numérique basée sur le modèle de réseau de pores pour analyser le transport de l'eau dans la couche de diffusion du gaz de la pile PEMFC. Pour simuler le problème, un réseau carré 60x60 avec des connexions cylindriques est utilisé. Le rayon d'une connexion reliant le $i^{\text{ème}}$ et le $(i+1)^{\text{ème}}$ pore, est choisi au hasard (un nombre aléatoire est assigné à chaque loi de la distribution). La longueur ℓ pour toutes les connexions est identique.

Cette étude a fourni des résultats concernant la distribution des phases (liquide et gazeuse) dans la GDL. Les variations de la pression capillaire et de la perméabilité relative avec la saturation ont été calculées numériquement. L'effet de la mobilité des deux phases ainsi que les variations de leurs débits sont aussi analysés et discutés.

Chapuis et al. [68] ont aussi développé une approche expérimentale et numérique à l'échelle du réseau de pores pour simuler les écoulements quasi-statiques eau-air avec ou sans changement de phase en milieu poreux modèles, dans le but d'optimiser les performances des couches de diffusion de gaz de la pile PEMFC. Les réseaux de pores, appelés micromodèles sont bidimensionnels.

Deux types de réseaux ont été étudiés (figure 2.22). Le premier est un réseau carré, pour créer des micromodèles hydrophobes (A), hydrophiles (B) ou mixtes (C) possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Le second (D) est un réseau de cylindres. Il s'agit d'un réseau bidimensionnel de structure beaucoup plus simple que les milieux fibreux utilisés en pratique.

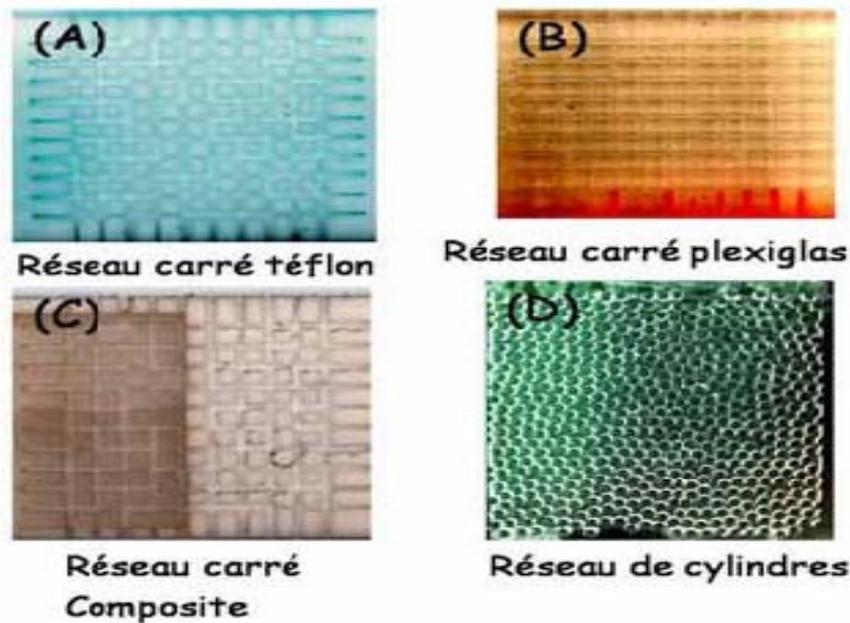


Figure 2.22. Les différents types de réseaux de pores étudiés par Chapuis et al. [69]

2.2.2.4. Modèles d'agglomérats

Les modèles d'agglomérats considèrent l'électrode comme un milieu poreux constitué de groupements (ou agglomérats) où se déroulent les réactions. Les fibres de carbone constituent un support pour les particules de platine dont la cohésion est assurée par la membrane qui les enduit. Plusieurs observations expérimentales ont été effectuées pour connaître la forme et la taille des agglomérats. En utilisant des images obtenues par microscopie électronique à balayage, Broka et Ekdunge [69] ont observé des agglomérats dont les tailles caractéristiques varient entre 1 et 5 μm . En utilisant les mêmes techniques d'observation, Siegel et al. [70] ont décrit des agglomérats de dimension caractéristique de 6 μm .

Liu et al. [71] présentent un modèle d'électrode avec agglomérats en présence d'eau liquide. L'électrode est considérée comme étant un milieu poreux constitué de deux réseaux de pores : le carbone et le platine qui entrent dans la composition de l'électrode et qui sont assemblés en

agglomérats poreux (réseau primaire) dont la taille des pores est comprise entre 1 et 10 *nm*. L'assemblage des agglomérats forme une deuxième structure poreuse (le réseau secondaire) dont la taille des pores est comprise entre 10 et 100*nm*. Le réseau primaire hydrophile est supposé être rempli d'eau liquide. Le modèle présenté a permis de calculer la production locale de courant dans l'épaisseur de l'électrode en présence d'eau liquide.

En considérant des agglomérats sphériques, Gerteisen et al. [72] ont développé un modèle d'agglomérat qui tient compte de la présence d'eau liquide dans la cathode. L'eau est considérée sous forme d'un film mince à la surface des agglomérats (figure 2.25). L'épaisseur du film d'eau est liée à la saturation de l'électrode.

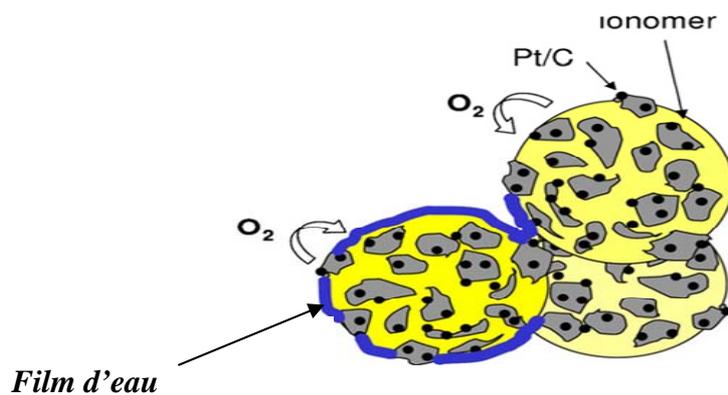


Figure 2.25. Modèle d'agglomérats sphériques avec présence d'un film d'eau

Récemment Chupin et al. [73] ont présenté un modèle d'agglomérat sphérique similaire à celui de Gerteisen et al. [72]. Dans ce modèle, l'électrode est considérée comme étant un ensemble d'agglomérats sphériques de même rayon (R_0) composés d'électrolyte, de carbone et de catalyseur, distribués uniformément (figure 2.26).

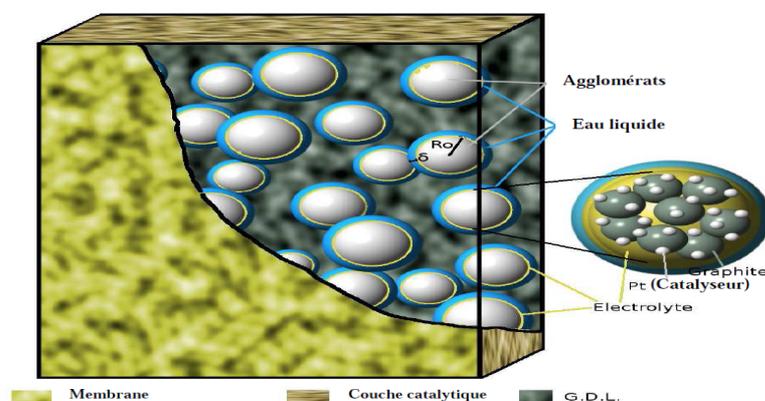


Figure 2.26. Schématisation de l'électrode selon le modèle d'agglomérat de Chupin et al.[73]

Un film d'eau liquide dont l'épaisseur dépend de la saturation de l'électrode recouvre les agglomérats et permet de modéliser le noyage à l'échelle microscopique. Cette couche d'eau liquide s'ajoute à la couche de Nafion entourant l'agglomérat et constitue une résistance supplémentaire au transfert de l'oxygène vers la surface réactionnelle de l'agglomérat (figure 2.27).

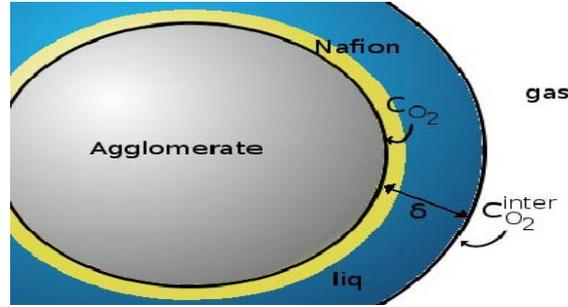


Figure 2.27. Représentation locale de l'eau et du Nafion autour d'un agglomérat réactionnel

Le rayon des agglomérats est donné par:

$$R = R_0 + \delta_n$$

Avec δ_n l'épaisseur du Nafion.

La saturation $\langle S_{CL} \rangle$ est définie comme le volume d'eau liquide divisé par le volume total de fluide disponible dans l'électrode :

$$\langle S_{CL} \rangle = \frac{V_{liquide}}{V_{fluide}} = \frac{\frac{4}{3} \pi \left[(R_0 + \delta_w)^3 - R^3 \right]}{\left(\frac{\epsilon_{CL}}{1 - \epsilon_{CL}} \right) \frac{4}{3} \pi R^3}$$

Connaissant la saturation $\langle S_{CL} \rangle$, l'épaisseur de la couche d'eau liquide δ_w s'écrit :

$$\delta_w = R^3 \left\{ \left[\langle S_{CL} \rangle \left(\frac{\epsilon_{CL}}{1 - \epsilon_{CL}} \right) \right]^{\frac{1}{3}} - 1 \right\}$$

La saturation $\langle S_{CL} \rangle$ est déterminée en utilisant le modèle UFT (Unsaturated Flow Theory) qui suppose que la pression de la phase gazeuse est constante. La vitesse de la phase gazeuse est nulle et la vitesse du liquide est donnée par la loi de Darcy :

$$\vec{u}_l = -\frac{Kk_{rl}}{\mu_l} \overrightarrow{\text{grad}}(P_l) = -\frac{Kk_{rl}}{\mu_l} \overrightarrow{\text{grad}}(P_c)$$

En supposant que la vitesse du liquide est constante, il suffit donc de définir un modèle de pression capillaire P_c et de perméabilité relative $k_{r,l}$ pour déterminer la saturation de l'eau liquide. Des résultats concernant la variation de la surtension cathodique sont présentés et discutés. Une analyse de l'effet de la variation de la saturation de l'eau liquide sur les réponses de la pile a été effectuée.

2.2.2.5. Méthode de suivi volumétrique (VOF)

Plusieurs travaux [74-75] utilisent la méthode de suivi volumétrique VOF (Volume of Fluid method) pour étudier la répartition des phases dans le cœur de la pile PEMFC. Historiquement, la méthode VOF est la première méthode de suivi d'interface qui utilise l'advection d'un champ scalaire pour localiser le front. Cette méthode, particulièrement adaptée pour simuler les écoulements à interfaces fortement déformées, consiste à définir à chaque instant la position de la surface libre de l'écoulement dans un maillage fixe. Pour cela une fonction discrète qui représente dans chaque cellule la fraction volumique de l'eau par rapport au volume total de la cellule (figure 2.28) est utilisée. Les cellules liquides et gazeuses (air) sont définies respectivement par $VOF=1$ et $VOF=0$, et une interface liquide-air est représentée dans une cellule mixte par une valeur du VOF comprise strictement entre 0 et 1.

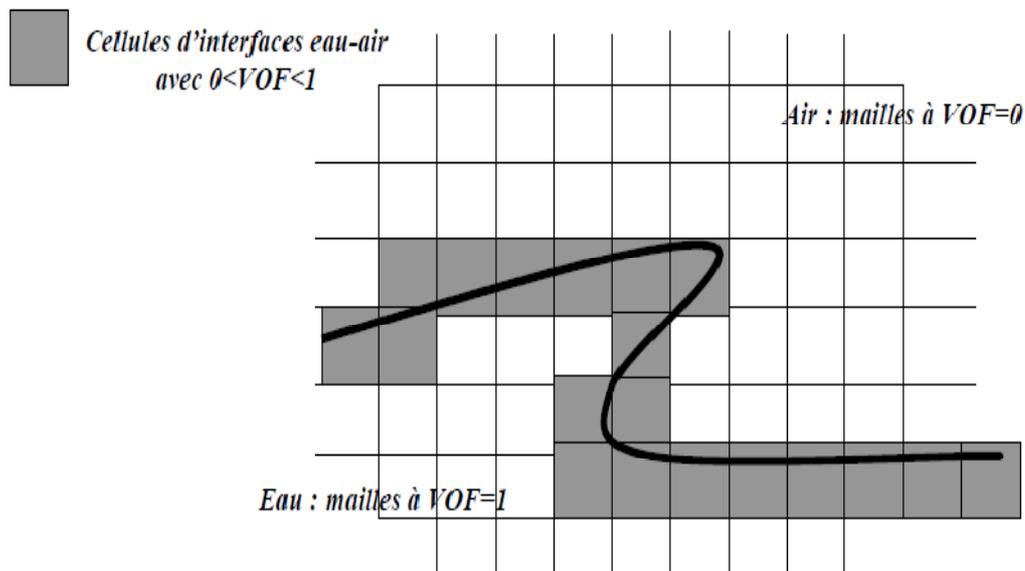


Figure 2.28. Représentation schématique d'une interface dans un maillage avec un modèle VOF

Xun Zhu et al. [74] ont intégré cette méthode dans le code FLUENT pour suivre l'état et le développement au cours du temps des gouttelettes d'eau se formant dans le canal d'écoulement d'air de la pile PEMFC (figure 2.29).

La sensibilité de l'eau à la géométrie du canal gazeux au niveau de la cathode a été étudiée et discutée.

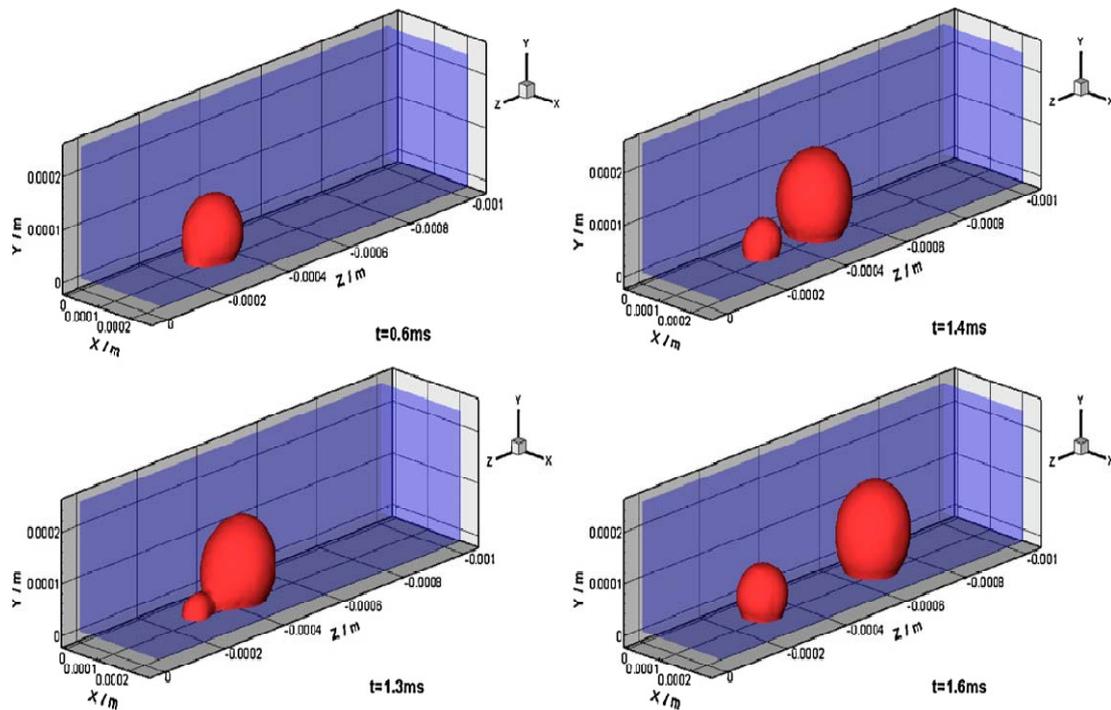


Figure 2.29. Résultats concernant l'évolution au cours du temps de l'eau liquide dans le canal gazeux de la pile (Xun Zhu et al. [74])

Dinh Le et al. [75] ont combiné un modèle utilisant la méthode VOF avec un modèle classique macroscopique pour étudier les mécanismes de transport dans la pile PEMFC en régime diphasique. Des observations expérimentales du comportement de l'eau liquide et de son mouvement dans le canal d'écoulement gazeux ont été déterminées à l'aide d'un système de visualisation (figure 2.30). Ce dispositif comporte une pile PEMFC, un système d'injection de liquide, une caméra optique et une source de lumière utilisés pour observer le mouvement des liquides dans le canal sur une courte période de temps.

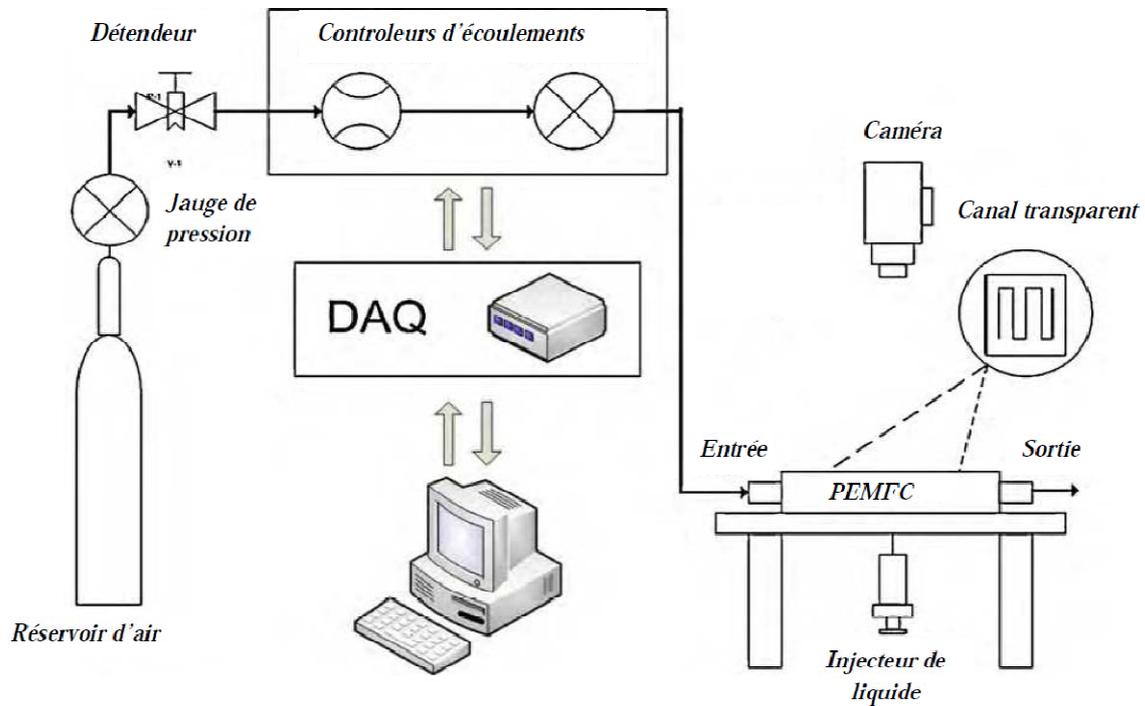


Figure 2.30. Dispositif expérimentale de visualisation [75]

La technique de la visualisation optique permet de capturer les mouvements et la distribution des gouttelettes d'eau liquide à haute résolution spatiale et temporelle. Le modèle numérique est mis en place sur un domaine de calcul avec les mêmes dimensions géométriques et les mêmes conditions d'exploitation de la pile à combustible. Les données expérimentales sont utilisées pour valider qualitativement et quantitativement les résultats du modèle numérique VOF. Des résultats numériques et expérimentaux concernant l'évolution au cours du temps de la quantité d'eau liquide dans le canal sont présentés et analysés.

2.3. Étude des transferts couplés de chaleur et de masse dans l'Assemblage Anode Membrane Cathode

L'objectif de cette section est l'étude des transferts couplés de chaleur et de masse dans l'AME. D'abord, le transport de la phase gazeuse dans les diffuseurs anodique et cathodique est décrit. A l'aide des équations de demi-réactions électrochimiques, les flux de matière sont

directement imposés par la densité de courant débitée par la pile. La diffusion des mélanges gazeux (binaire à l'anode et ternaire à la cathode) est décrite par les équations de Stefan-Maxwell. Les deux systèmes d'équations différentielles couplées sont alors présentés pour l'anode et la cathode. La résolution de ce système nécessite la connaissance du flux d'eau dans la membrane. Pour cela, une analyse du transport de l'eau dans la membrane sera détaillée. Un modèle décrivant les transferts de masse est présenté. Des résultats concernant l'évolution du flux d'eau et de la teneur en eau dans la membrane et dans les électrodes seront présentés et discutés. Ce modèle suppose que le système est isotherme. Une étude bibliographique montre l'importance et la nécessité de la gestion thermique dans le cœur de la pile. Dans ce sens, le modèle présenté précédemment est développé pour tenir compte des transferts couplés de chaleur et de masse dans l'assemblage Anode-Membrane-Cathode.

2.3.1. Transports dans les électrodes poreuses

2.3.1.1. Description des électrodes

Les électrodes ont pour rôle d'assurer simultanément une répartition la plus homogène possible des réactifs vers la zone active et une évacuation facile des produits de la réaction.

Les électrodes sont des milieux poreux (figure.2.31).

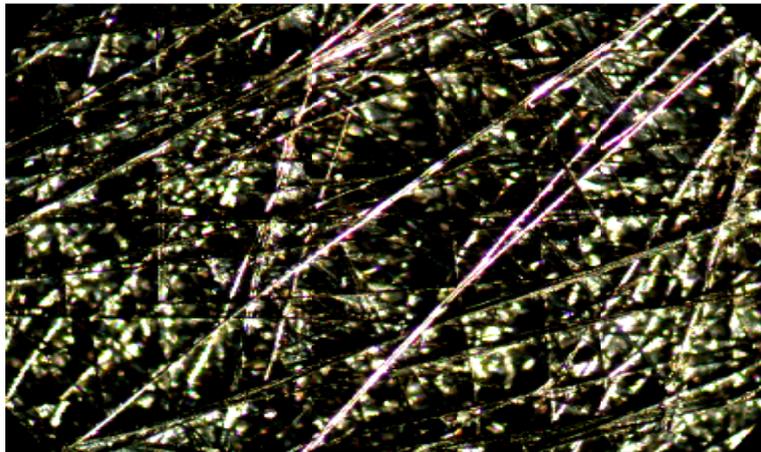


Figure.2.31. Structure des électrodes (fibres de carbonnes)

2.3.1.2. Transport de matière dans les électrodes en régime monophasique

En régime monophasique, le transport des fluides dans les électrodes s'effectue soit par convection, soit par diffusion. La loi de Darcy décrit les écoulements convectifs dans un milieu poreux. En négligeant les effets d'inertie et les effets de la gravité, elle s'écrit sous la forme suivante:

$$\vec{u} = -\frac{k}{\mu} \overrightarrow{\text{grad}}(p) \quad (2.1)$$

La pression totale des gaz peut être supposée constante dans tout le milieu poreux. Donc on peut considérer que le transport des espèces est purement diffusif.

On considère une pile alimentée en hydrogène coté anodique et en air coté cathodique (figure 2.2). Il s'agit d'une diffusion multi-constituants (binaire à l'anode : H_2 et H_2O_{vap} ; et ternaire à la cathode : O_2, N_2 et H_2O_{vap}) dans les électrodes poreuses.

Dans cette partie on suppose que :

- 1/Le régime est permanent
- 2/Le transport des espèces est monodimensionnel suivant x
- 3/La couche catalytique est infiniment mince et elle est considérée comme interface.

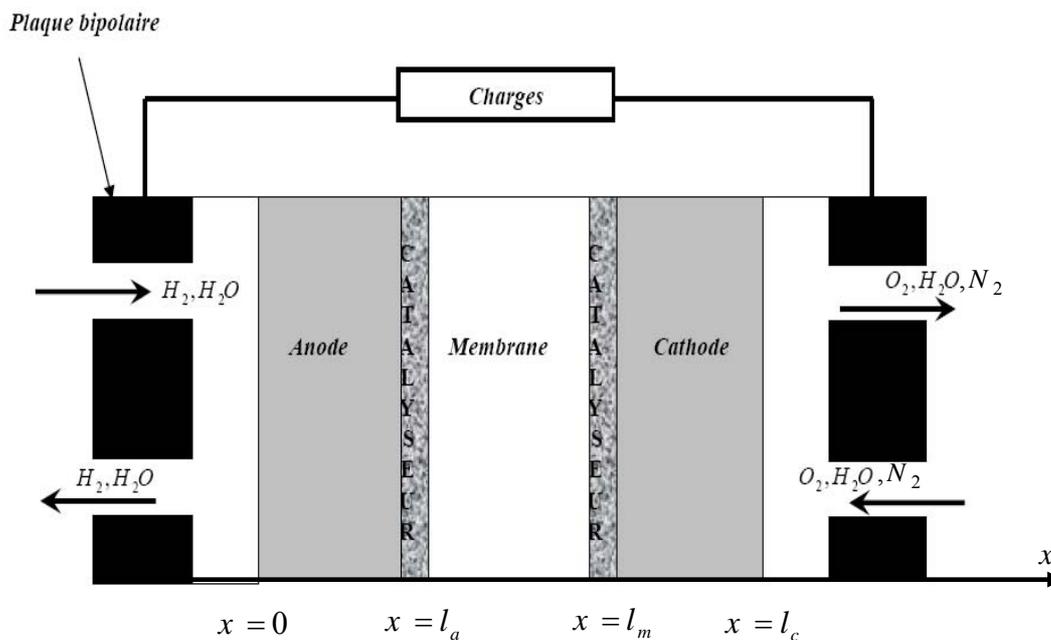


Figure 2.32. Schéma représentatif de l'AME

2.3.1.3. Flux de matière

En régime permanent, les densités de flux de matière sont liées à la densité de courant débitée par la pile :

Le flux molaire d'électrons est donné par :

$$N_{e^-} = \frac{I}{F} \quad (2.2)$$

Où la constante de Faraday $F = 96487C$, est la charge d'une mole d'électrons.

À l'interface membrane cathode ($x = l_m$), la réaction d'oxydoréduction suivante:



consomme l'oxygène et génère l'eau. Les flux d'oxygène et d'eau à travers la cellule sont donnés par la loi de Faraday :

$$N_{O_2} = \frac{I}{4F}, N_{H_2O} = -\frac{I}{2F} \quad (2.4)$$

A l'anode ($x = l_a$), le flux d'hydrogène consommé par la réaction suivante :



est donné par :

$$N_{H_2} = \frac{I}{2F} \quad (2.6)$$

Le flux d'azote est nul parce qu'il n'intervient pas dans les réactions.

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

$$\forall k = H_2O, H_2, O_2, \forall x \frac{dN_k}{dx} = 0 \quad (2.7)$$

Aux interfaces électrode/membrane, il y a continuité du flux d'eau.

Toutes les densités de flux sont connues en fonction de la densité de courant, sauf le flux d'eau à la membrane $N_{H_2O}^m$. Ce flux est imposé par les mécanismes de transport dans la membrane. La détermination de ce flux nécessite l'étude du transport de l'eau dans la membrane.

2.3.1.4. Diffusion des espèces

Pour décrire la diffusion des gaz dans les électrodes poreuses, on utilise le modèle de Stefan-Maxwell qui est une généralisation de la loi de Fick pour deux constituants ou plus. Ce modèle permet d'exprimer les variations de concentrations molaires c_k des constituants du mélange gazeux en fonction de leurs densités de flux molaires N_k ($k=1 \dots n$). En introduisant

les fractions molaires des composés dans le mélange $y_k = \frac{c_k}{c}$, la relation de Stefan-Maxwell

s'écrit pour un transfert monodimensionnel ([76-77]) :

$$\frac{dy_k}{dx} = \sum_{k,i \neq k} \frac{1}{cD_{k,i}^{eff}} (y_k N_i - y_i N_k) \quad (2.8)$$

Avec : c la concentration molaire totale du mélange gazeux ($c = \sum_k c_k$) et $D_{k,i}^{eff}$ le coefficient de diffusion effectif en milieu poreux de l'espèce k dans l'espèce i .

Le coefficient de diffusion effectif $D_{k,i}^{eff}$ (m^2/s) dans les milieux poreux est plus faible que celui dans les fluides $D_{k,i}$. En effet, la présence de la phase solide rend le parcours des espèces plus tortueux et limite donc leur capacité de diffusion.

Le coefficient de diffusion effectif dans les milieux poreux dépend, de la tortuosité des milieux poreux, de la saturation en fluides et de la porosité.

Le coefficient de diffusion effectif est donné par [77]:

$$D_{k,i}^{eff} = \varepsilon^{\frac{3}{2}} D_{k,i} \quad (2.9)$$

L'écriture de l'équation de Séfan-Maxwell pour un mélange binaire à l'anode et ternaire à la cathode donne un système à deux équations différentielles à l'anode et trois à la cathode. Dans les deux cas, ce système se simplifie si on suppose que les transformations sont isobares. Les fractions molaires des constituants vérifient en tout point x .

$$\sum_k y_k = 1 \quad (2.10)$$

A l'anode

A l'anode le mélange gazeux est binaire : hydrogène et la vapeur d'eau, le système d'équations différentielles est le suivant :

$$\begin{cases} \frac{dy_{H_2}}{dx} = \frac{1}{cD_{H_2,H_2O}^{eff}} \left(y_{H_2} (N^{H_2O} - N^{H_2}) - N^{H_2} \right) \\ y_{H_2} + y_{H_2O}^a = 1 \end{cases} \quad (2.11)$$

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

$$\begin{aligned} y_{H_2O}^{a,e} &= HR_a \frac{P_{sat}}{P} \\ y_{H_2}^e &= 1 - HR_a \frac{P_{sat}}{P} \end{aligned} \quad (2.12)$$

A la cathode

Le mélange gazeux (ternaire : oxygène, la vapeur d'eau et l'azote), amène au système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{dy_{O_2}}{dx} = \frac{1}{c} \left(\frac{N_{O_2} + N_{H_2O}}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} y_{O_2} + \left(\frac{1}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} - \frac{1}{D_{O_2, N_2}^{eff}} \right) N_{O_2} y_{N_2} - \frac{N_{O_2}}{D_{O_2, H_2O}^{eff}} \right) \\ \frac{dy_{N_2}}{dx} = \frac{1}{c} \left(\frac{N_{N_2}}{D_{O_2, N_2}^{eff}} + \frac{N_{H_2O}}{D_{O_2, N_2}^{eff}} \right) y_{N_2} \\ y_{O_2} + y_{H_2O}^c + y_{N_2} = 1 \end{cases} \quad (2.13)$$

Les conditions aux limites à l'entrée de la cathode sont :

$$\begin{aligned} y_{H_2O}^{c,e} &= HR_c \frac{P_{sat}}{p} \\ y_{O_2}^{c,e} &= 0.21 \left(1 - HR_c \frac{P_{sat}}{p} \right) \\ y_{N_2}^{c,e} &= 0.79 \left(1 - HR_c \frac{P_{sat}}{p} \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Solution analytique du problème de diffusion dans les électrodes

Anode

Pour le mélange binaire eau – hydrogène dans l'anode :

On pose

$$k_a = \frac{N_{H_2O} + N_{H_2}}{cD_{H_2, H_2O}^{eff}} \quad (2.15)$$

Le système d'équations (2.12) prend la forme suivante :

$$\begin{cases} \frac{dy_{H_2}}{dx} - k_a y_{H_2} = \frac{-N_{H_2}}{cD_{H_2, H_2O}^{eff}} \\ y_{H_2} + y_{H_2O}^a = 1 \end{cases} \quad (2.16)$$

Deux cas peuvent être distingués :

- $k_a = 0$: $y_{H_2} = \frac{-N_{H_2}}{cD_{H_2, H_2O}^{eff}} x + y_{H_2}^e$
- $k_a \neq 0$: $y_{H_2} = \frac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N_{H_2O}} + \left(y_{H_2}^e - \frac{N_{H_2}}{N_{H_2} + N_{H_2O}} \right) \exp(k_a x)$

Cathode

Pour le mélange ternaire dans la cathode :

On pose

$$k_c = \frac{N_{O_2} + N_{H_2O}}{cD_{O_2, H_2O}^{eff}}, \quad k_n = \frac{N_{H_2O}}{cD_{N_2, H_2O}^{eff}} + \frac{N_{O_2}}{cD_{O_2, N_2}^{eff}}, \quad k_H = \frac{1}{cD_{O_2, H_2O}^{eff}} - \frac{1}{cD_{N_2, O_2}^{eff}}$$

Le système d'équations (2.14) prend la forme suivante :

$$\begin{cases} \frac{dy_{O_2}}{dx} - k_c y_{O_2} = \frac{-N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} + k_H N_{O_2} y_{N_2} \\ \frac{dy_{N_2}}{dx} - k_n y_{N_2} = 0 \\ y_{O_2} + y_{H_2O} + N_{N_2} = 1 \end{cases} \quad (2.17)$$

Plusieurs cas se présentent :

- $k_n = 0 : y_{N_2} = y_{N_2}^e$

- Si $k_c = 0 : y_{O_2} = \left(\frac{-N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} + k_H y_{O_2} y_{N_2}^e \right)$

- Si $k_c \neq 0 :$

$$y_{O_2} = \left[y_{O_2}^e + \left(\frac{-N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} + k_H y_{O_2} y_{N_2}^e \right) \frac{1}{k_c} \right] \exp(k_n (x - l_e)) + \left(\frac{N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} - k_H y_{O_2} y_{N_2}^e \right) \frac{1}{k_c} \quad (2.18)$$

- $k_n \neq 0 : y_{N_2} = y_{N_2}^e \exp(k_n (x - l_m))$

- Si $k_c = 0 : y_{O_2} = \frac{-N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} (x - l_e) + k_H y_{O_2} \frac{y_{N_2}^e}{k_n} (\exp(k_n (x - l_e)) - 1) + y_{O_2}^e$

(2.19)

- Si $k_c \neq 0 :$

- ❖ Si $k_n - k_c \neq 0 :$

$$\begin{aligned} y_{O_2} = & \left[y_{O_2}^e - \frac{N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} \frac{1}{k_c} - k_H y_{N_2}^e \frac{N_{N_2}}{k_n - k_c} \right] \exp(k_c (x - l_e)) \\ & + y_{N_2}^e k_H \frac{N_{O_2}}{k_n - k_c} \exp(k_c (x - l_e)) + \frac{N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} \frac{1}{k_c} \end{aligned} \quad (2.20)$$

- ❖ $k_n - k_c = 0 :$

$$\begin{aligned} y_{O_2} = & \left[y_{O_2}^e - \frac{N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} \frac{1}{k_c} \right] \exp(k_c (x - l_e)) + \\ & \frac{1}{k_c} \frac{N_{O_2}}{cD_{O_2,H_2O}^{eff}} + y_{N_2}^e k_H N_{N_2} (x - l_e) \frac{\exp(k_c x)}{\exp(k_n l_e)} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Pour représenter ces résultats, le flux d'eau dans la membrane doit être évalué à fin de pouvoir déterminer le flux total d'eau aux interfaces membrane/électrode. En effet, une partie de l'eau formée sera transportée dans la cathode. De ce fait l'eau traversant la membrane ne peut pas être déterminée à partir du courant. Pour cette raison une analyse du transport de l'eau dans la membrane sera présentée dans le paragraphe suivant.

2.3.2. Étude du transport dans la membrane

La membrane joue le rôle d'un séparateur entre les deux demis réactions chimiques aux électrodes: réduction à l'anode et oxydation à la cathode.

Dans une pile en fonctionnement, la membrane est traversée par un flux d'eau et un flux de protons. Les performances de la pile dépendent de l'intensité de ces flux. Le transport des protons dépend de l'intensité du courant débité par la pile. Le transport de l'eau est imposé par deux mécanismes de transport : la diffusion et l'entraînement par électro-osmose. Pour assurer ces transports, la membrane doit être humide.

La membrane se comporte comme une solution acide. Il y a des sites sulfoniques fixes chargés négativement SO_3^- qui dissocient les molécules d'eau pour créer des protons H^+ .

La quantité de groupements ioniques dans la membrane se traduit en terme de poids équivalent (EW) de polymère qui représente le poids de la membrane par mole de sites actifs. C'est l'inverse de la capacité d'échange ionique. Les valeurs fréquemment retenues dans la littérature sont entre 1100 et 1350g/mol [78].

La teneur en eau noté λ est définie comme étant le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de sites sulfoniques SO_3^- actifs dans la membrane :

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}} \quad (2.22)$$

La teneur en eau λ est reliée au poids équivalent par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{EW}{\rho_{dry}} c_{H_2O} \quad (2.23)$$

Où ρ_{dry} est la masse volumique de la membrane sèche et c_{H_2O} est la concentration locale en eau dans la membrane.

2.3.2.1. Sorption de l'eau – Isotherme de sorption

Lorsque la membrane est soumise à un gaz hydraté, elle absorbe une quantité d'eau qui est fonction du degré d'hydratation du gaz. Cette propriété est décrite par une courbe représentant, pour une température donnée, la teneur en eau dans la membrane en fonction de l'activité de l'eau. Cette courbe est appelée isotherme de sorption.

Le phénomène de sorption est un phénomène très complexe. Dans la littérature les relations fréquemment retenues pour la description de l'isotherme de sorption dans les membranes Nafion sont [79-80]:

$$\begin{aligned}\lambda_{30^{\circ}\text{C}} &= 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36a^3 \\ \lambda_{80^{\circ}\text{C}} &= 0.3 + 10.8a - 16a^2 + 14a^3\end{aligned}\quad (2.24)$$

Où a est l'activité de la vapeur d'eau qui est calculée à partir du titre molaire en eau et de la pression de la vapeur saturante :

A l'interface anode/membrane
$$a = y_{H_2O}^a \frac{P}{P_{sat}(T)}$$

A l'interface cathode/membrane
$$a = y_{H_2O}^c \frac{P}{P_{sat}(T)}$$

Les isothermes de sorption précédents sont tracées sur la figure 2.33.

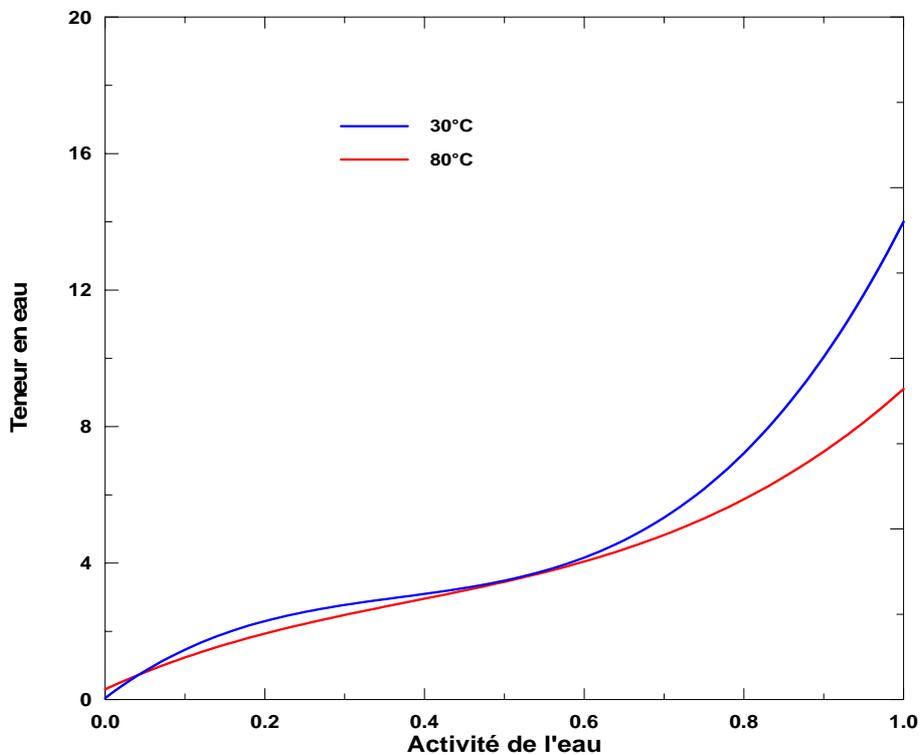


Figure 2.33. Isothermes de sorption de la membrane Nafion à 30°C et à 80°C

Pour trouver les valeurs de λ entre 30°C et 80°C on fait une interpolation à partir de ces deux courbes.

2.3.2.2. Transport dans la membrane

La modélisation des phénomènes de transport dans la membrane d'une pile à combustible a fait l'objet de plusieurs études. En se référant aux travaux existants, on peut dégager trois principales échelles de modélisation :

- Modélisation à l'échelle microscopique
- Modélisation à l'échelle mésoscopique
- Modélisation à l'échelle macroscopique

➤ **Modélisation à l'échelle microscopique**

A l'échelle microscopique, deux approches existent pour décrire le transport des protons et de l'eau dans la membrane : la dynamique moléculaire et la mécanique statistique. Pour chacune, un système moléculaire est considéré et un volume microscopique est pris en compte.

Approches de type dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire consiste à simuler les configurations d'une molécule en calculant les interactions entre ses propres atomes et avec d'autres molécules.

Cette approche est basée sur les lois de la mécanique classique newtonienne, et permet de calculer l'évolution dans le temps du parcours de chaque molécule présente dans l'élément de volume considéré. Chaque molécule est considérée comme une entité dynamique pour laquelle la position des atomes évolue au cours du temps. À chaque pas de temps, la seconde loi de Newton permet de connaître la vitesse et la position de chaque atome en connaissant les forces s'y exerçant. Pour un atome donné, il faut sommer tous les potentiels d'interactions qui s'exercent sur cet atome afin de déterminer sa position au bout d'une certaine durée. Les potentiels d'interactions utilisés sont le potentiel angulaire, le potentiel de torsion, le potentiel de Van der Waals et le potentiel électrostatique.

Un modèle de transport utilisant la dynamique moléculaire a été développé par Din et Michaelides [81]. Cette étude a été effectuée dans des pores cylindriques chargés en surface, dans lesquels s'écoule une solution électrolytique (eau + protons). Le rayon des pores est de l'ordre du nanomètre et la densité surfacique de charge dans le pore est constante. Les auteurs ont étudié l'évolution de la concentration de protons, l'effet de la densité surfacique de charge sur le nombre d'ions et l'effet de la teneur en eau dans le pore sur l'hydratation de protons.

D'autres études concernant l'influence de plusieurs paramètres tels que la température, la teneur en eau, la capacité d'échange ionique ont été rapportées dans la littérature [82-85].

Approches de type mécanique statistique

La mécanique statistique consiste à étudier le mouvement brownien des particules (suivi individuel de leur position dans un fluide) en supposant que les équations de la mécanique classique restent valables en moyenne. Paul et al. [86] ont utilisé cette approche pour développer un modèle permettant de calculer les variations de la perméabilité relative à l'eau dans les pores cylindriques des membranes polymères. Toutefois, une étude basée sur la mécanique statistique nécessite d'introduire des notions de probabilités ce qui rend complexe l'étude.

Les deux approches présentées précédemment permettent d'obtenir des modèles fins, cependant, leur résolution implique l'utilisation de méthodes numériques très complexes et ne peuvent pas être adaptées à la modélisation du transport global dans une membrane et encore moins dans une pile à combustible.

➤ Modélisation à l'échelle mésoscopique

En 1970 Gross et al. [87] ont développé un modèle décrivant les transferts couplés de charges et d'eau dans un pore cylindrique chargé avec une densité surfacique de charge uniforme. Ce modèle, basé sur la loi de Poisson-Boltzman, a servi pour décrire les interactions entre le champ électrostatique et la concentration en ions dans les pores. Ce modèle a ensuite été amélioré en vue de décrire le transport des ions. Ainsi, Choi et al. [88] ont ajouté l'équation de Nernst-Planck pour modéliser le transport des ions dans les pores et les équations de Navier-Stokes pour décrire le transport complet des protons et de l'eau dans la membrane. D'autres études [89-92] utilisent une forme modifiée de l'équation de Poisson-Boltzman pour tenir compte des effets de saturation diélectrique au voisinage d'une surface chargée. Colinart et al. [93] ont montré l'intérêt de cette approche qui permet de relier les propriétés de transport macroscopique aux données structurales des matériaux et de retrouver leurs variations avec la teneur en eau.

Les modèles utilisant l'équation de Poisson-Boltzman permettent une description fine des phénomènes de transport dans la membrane. Cependant, l'intégration de ces modèles dans une pile à combustible reste difficile.

➤ Modélisation à l'échelle macroscopique

La modélisation des transferts de charges et de matière dans la membrane à l'échelle macroscopique est la plus utilisée pour la modélisation des phénomènes à grande échelle et donc au système complet de la pile. Le principe de cette approche est d'étudier globalement le système en tenant compte des mécanismes à l'échelle microscopique. On trouve pour l'essentiel dans la littérature deux types de modèles à l'échelle macroscopique :

- Les modèles hydrauliques utilisés par Barnardi et al. [3],
- Les modèles homogènes (Okada et al. [94], Springer et al. [1]).

Dans la suite, on présente brièvement le modèle hydraulique et en détaillera le modèle homogène de Springer et al. [1] qui sera utilisé dans la suite.

❖ *Modèle hydraulique*

Le modèle hydraulique suppose que la membrane est composée de deux phases : une phase solide inerte : le polymère, et une phase liquide contenant l'eau et les protons. Sous l'action d'un gradient de pression et d'un champ électrique, la solution chargée se déplace dans la membrane. L'équation de Schlögl [95] est utilisée pour calculer le transport de la phase chargée.

❖ *Modèle de transport homogène*

L'idée clef de ce modèle est d'assimiler la membrane à une solution électrolytique (une sorte de gel) et les mécanismes de transport sont essentiellement diffusifs. Le transport de l'eau s'effectue par deux mécanismes:

- transport par électro-osmose : chaque proton qui migre dans la membrane est

accompagné de ξ molécules d'eau, le flux d'eau par électro-osmose est proportionnel à $\frac{I}{F}$:

$$N_{H_2O}^{ele} = \xi \frac{I}{F} \quad (2.25)$$

ξ est le coefficient de transport de l'eau par électro-osmose, correspondant au nombre de molécules d'eau accompagnant chaque proton. Généralement ξ est une fonction de la teneur en eau liquide λ dans la membrane.

- transport diffusif donné par la loi de Fick :

$$N_{H_2O}^{diff} = -D_{H_2O}^m \frac{dc_{H_2O}}{dx} \quad (2.26)$$

Où $D_{H_2O}^m$ est le coefficient de diffusion effectif de l'eau dans la membrane.

Le flux d'eau s'écrit alors:

$$N_{H_2O} = \xi \frac{I}{F} - D_{H_2O}^m \frac{dc_{H_2O}}{dx} \quad (2.27)$$

Dans cette partie, trois cas sont considérés pour les quels le coefficient de diffusion effectif de l'eau et le coefficient de transport de l'eau par électro-osmose dans la membrane sont considérés soit constants soit linéairement dépendants de λ :

Premier cas : $\xi = \xi_0 \lambda = \frac{2.5}{22} \lambda$ et $D_{H_2O}^m = 310^{-10} m^2.s^{-1}$

Deuxième cas : $\xi = 1$ et $D_{H_2O}^m = 310^{-10} m^2.s^{-1}$

Troisième cas : $\xi = 1$ et $D_{H_2O}^m = D_0 \lambda$, ($D_0 = 2.510^{-10} m^2.s^{-1}$)

La détermination du flux d'eau et du profil de teneur en eau dans la membrane λ dépend des conditions aux limites. Soient λ_a et λ_c les teneurs en eau aux extrémités de la membrane, la teneur en eau et le flux d'eau dans la membrane pour les trois cas considérés sont :

Premier cas :

$$\lambda = \lambda_a + (\lambda_c - \lambda_a) \frac{1 - \exp(k_m x)}{1 - \exp(k_m l_m)} \quad (2.30)$$

Avec

$$k_m = \frac{EW}{D_{H_2O}^m \rho_{dry}} \frac{2.5 I}{22 F} \quad (2.31)$$

Et

$$N_{H_2O} = \frac{2.5 I}{22 F} \left(\lambda_a + \frac{\lambda_c - \lambda_a}{1 - \exp(k_m l_m)} \right) \quad (2.32)$$

Deuxième cas :

$$\lambda = \lambda_a + (\lambda_c - \lambda_a) \frac{x}{l_m} \quad (2.33)$$

Et

$$N_{H_2O} = \frac{I}{F} - \frac{D_{H_2O}^m \rho_{dry}}{EW} \frac{(\lambda_c - \lambda_a)}{l_m} \quad (2.34)$$

Troisième cas :

$$\lambda = \left(\lambda_a^2 + (\lambda_c^2 - \lambda_a^2) \frac{x}{l_m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

Et

$$N_{H_2O} = \frac{I}{F} - D_0 \frac{\rho_{dry}}{EW} \frac{(\lambda_c^2 - \lambda_a^2)}{2l_m} \quad (2.36)$$

Les solutions des équations du transport de masse dans le cœur de la pile sont couplées. En effet, le flux d'eau dans la membrane est inconnu. Une procédure itérative est utilisée : d'abord, un flux arbitraire $N_{H_2O}^{m,arb}$ est choisi pour la résolution des équations de transport de masse qui permet d'évaluer les compositions des gaz dans les électrodes. Ensuite, on utilise l'isotherme de sorption pour calculer les teneurs en eau aux interfaces membrane/électrodes. Enfin, on calcule le flux d'eau dans la membrane. Le calcul est répété jusqu'à l'égalité entre le flux arbitraire d'eau et le flux dans la membrane.

L'algorithme de résolution est représenté sur la figure 2.34.

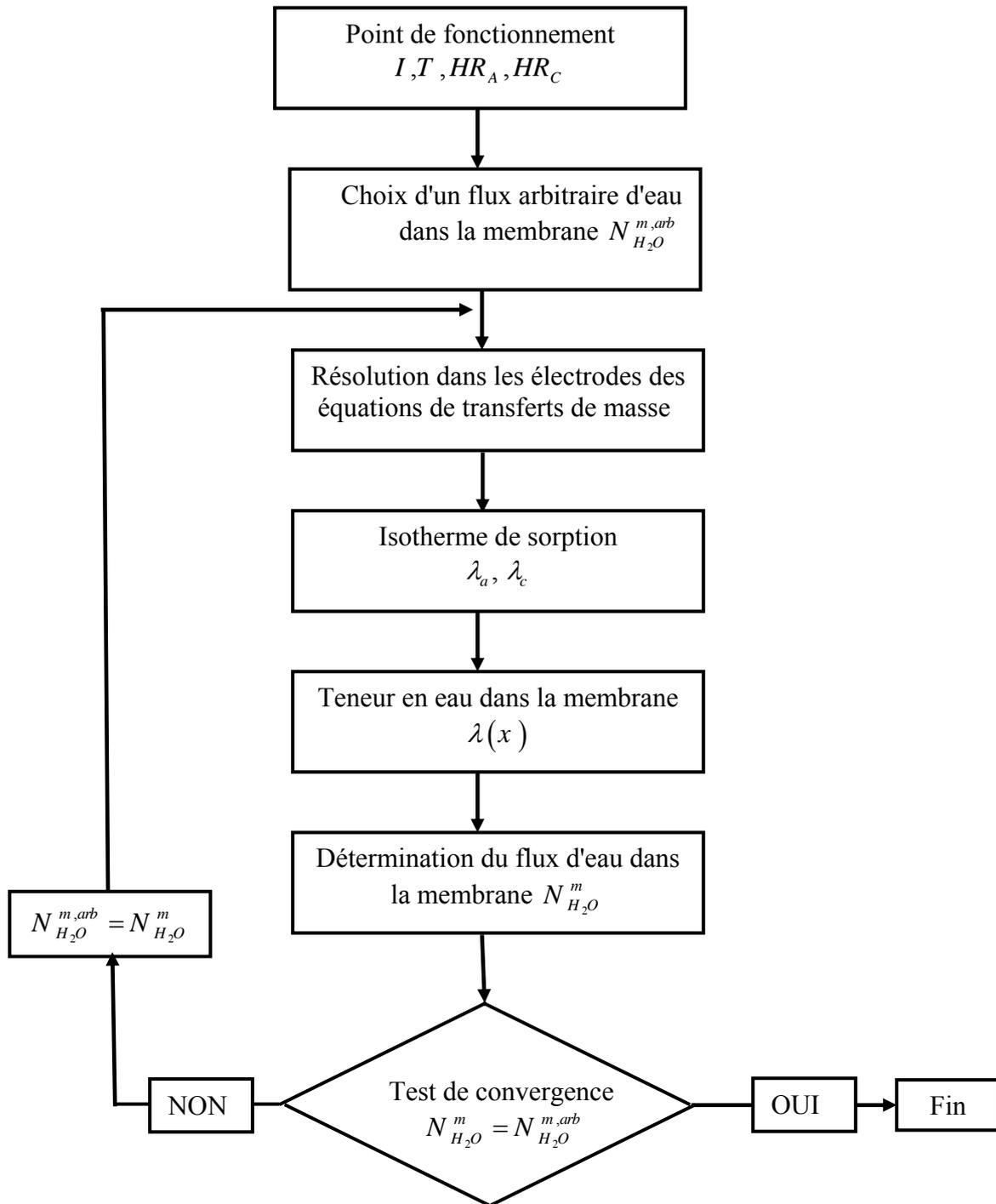


Figure 2.34. L'algorithme de résolution pour le transport de masse

2.3.3. Description du transport de masse

On regroupe dans le tableau 2.1 les valeurs numériques pour notre modèle de transport de masse.

Paramètres	Symbole	valeur
Porosité de la cathode	ε	0.6
Temperature	T	80°C
Coefficient de diffusion d'oxygène	D_{O_2, H_2O}^{eff}	$0,34 \cdot 10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$
Coefficient de diffusion de la vapeur	D_{O_2, N_2}^{eff}	$0,235 \cdot 10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$
Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane	$D_{H_2O}^m$	$3 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$
Coefficient de diffusion de l'hydrogène	D_{H_2, H_2O}^{eff}	$1.7 \cdot 10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$
Épaisseur de la cathode	$(l_c - l_m)$	$230 \times 10^{-6} m$
Épaisseur de l'anode	l_a	$230 \times 10^{-6} m$
Épaisseur de la membrane	$(l_m - l_a)$	$175 \times 10^{-6} m$

Tableau 2.1. Paramètres utilisés pour la modélisation

On traite maintenant le premier cas, celui-ci, est le plus étudié dans les travaux existant. La figure 2.35 présente l'évolution de la teneur en eau dans la membrane pour trois valeurs de la densité de courant.

On remarque que le profil $\lambda(x)$ dépend de la densité de courant. A des faibles densités de courant $\lambda(x)$ est quasiment linéaire. En augmentant la densité de courant, les effets du transport par électro-osmose augmentent et entraînent le déplacement de l'eau vers la cathode.

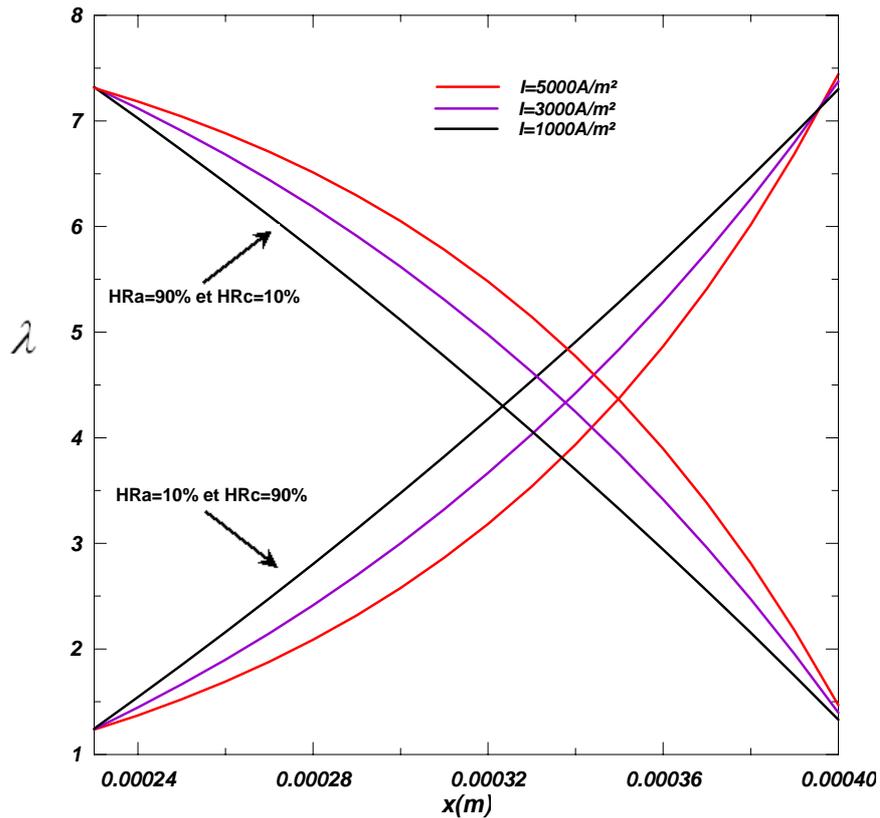


Figure 2.35. Profil de la teneur en eau liquide, pour trois valeurs de la densité de courant

Sur les figures 2.36 et 2.37 nous avons présenté la variation du titre molaire de l'eau dans l'anode pour différentes valeurs de la densité de courant pour les conditions de fonctionnement suivantes :

Hydrogène faiblement humidifié $HR_a = 0.1$ et air très humidifié $HR_c = 0.9$;

Hydrogène très humidifié $HR_a = 0.9$ et air faiblement humidifié $HR_c = 0.1$.

Ces figures montrent que pour une densité de courant fixe, la variation du titre molaire de l'eau dans les électrodes est linéaire. En effet, il s'agit d'un transport purement diffusif sans production ou consommation d'espèce et en absence de la phase liquide.

On remarque aussi que la densité de courant a un effet sur l'évolution du titre molaire. Plus la densité de courant est importante, plus le gradient du titre molaire de l'eau est important.

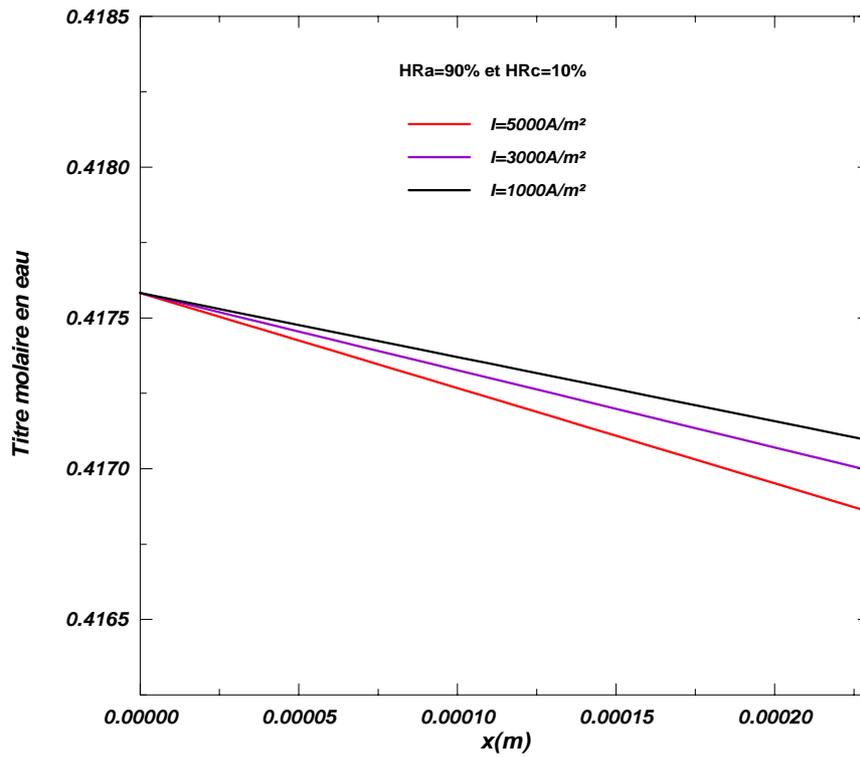


Figure 2.36. Profils du titre molaire de l'eau dans l'anode pour différentes valeurs de la densité de courant

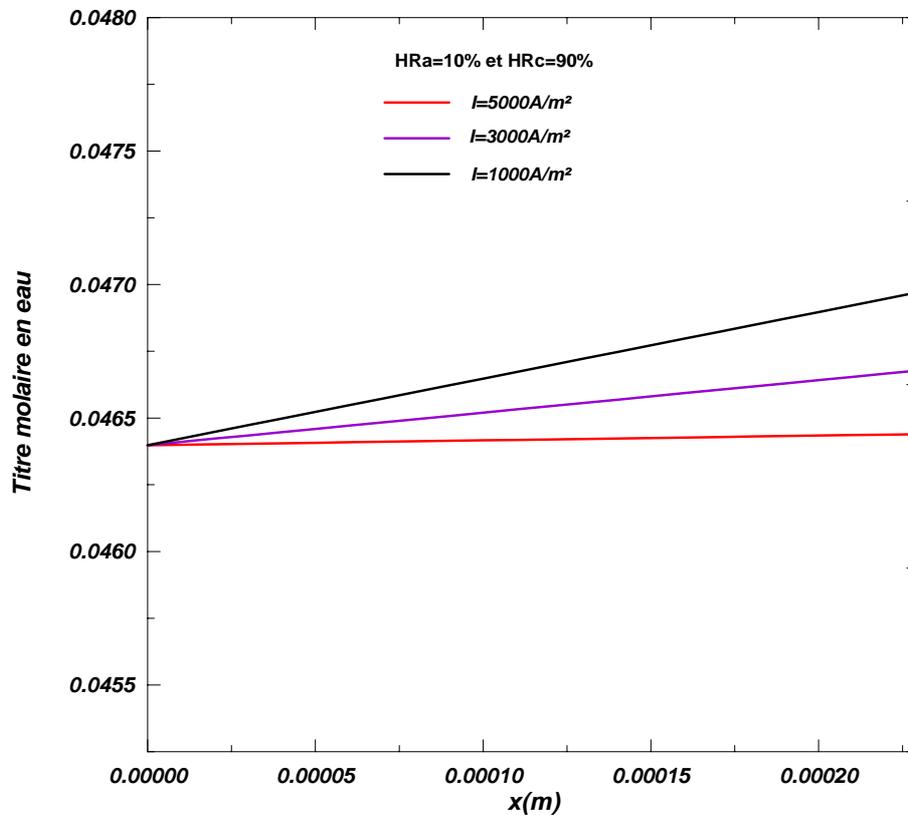


Figure 2.37. Profils du titre molaire de l'eau dans l'anode pour différentes valeurs de la densité de courant

2.3.4. Transferts couplés de chaleur et de masse

La gestion thermique est nécessaire pour le bon fonctionnement de la pile à combustible. La température de fonctionnement d'une pile à combustible est un paramètre important qui peut influencer les mécanismes de transport dans le cœur de la pile et par conséquent ses performances. Une augmentation de la température de la cellule d'une pile à combustible améliore l'activation des réactions électrochimiques ce qui conduit à une consommation des réactifs plus rapide dans les zones actives. Une augmentation de la température peut aussi diminuer la condensation de la vapeur d'eau et donc diminuer la quantité d'eau liquide dans le cœur de la pile. En revanche, à haute température, la membrane risque de s'assécher plus facilement et ne peut donc plus assurer une migration convenable des protons.

Le but de cette partie est de décrire les transferts de chaleur dans l'Assemblage Electrode Membrane (AME) d'une pile à combustible. Dans un premier temps, une description des mécanismes du transfert de chaleur dans le cœur d'une pile à combustible est présentée. Dans ce cadre, nous présentons une revue bibliographique sur les travaux les plus récents sur la gestion thermique dans une pile à combustible. Ensuite, la répartition et la quantification des sources de chaleur sont alors discutées. Un modèle complet décrivant les transferts couplés de chaleur et de masse est présenté. Les résultats obtenus à l'aide de ce modèle seront présentés et analysés.

2.3.4.1. *Revue bibliographique sur les transferts thermiques dans une pile à combustible de type PEMFC*

Un certain nombre d'études sur le problème de la gestion thermique dans le cœur d'une pile à combustible ont été rapportées dans la littérature. Pandiyan et al. [96] ont développé une méthode analytique pour décrire l'effet de la variation de la température sur le courant et l'écoulement dans le cœur d'une pile à combustible.

Ramousse et al. [45] ont présenté un modèle bidimensionnel stationnaire décrivant le transfert thermique dans le cœur de la pile à combustible. Ce modèle permet d'évaluer les flux thermiques dans l'Assemblage Membrane Electrodes (AME). Les auteurs ont montré que l'évacuation de la chaleur se traduit par un échauffement des gaz et de l'eau de refroidissement dans la plaque bipolaire.

Yan et al. [97] ont étudié les effets de la température sur la diffusion de l'eau dans la membrane. Les auteurs ont présenté dans cette étude, les risques de déshydratation de la membrane à des températures élevées.

Djilali et al. [44] ont présenté les profils de température dans l'AME obtenus à partir d'un modèle monodimensionnel en régime permanent. Les phénomènes convectifs dus au

mouvement des fluides sont pris en compte dans ce modèle et les températures sont imposées aux interfaces des diffuseurs avec les plaques bipolaires.

Julien et al. [98] ont présenté une étude sur la répartition et la quantification des sources et des puits de chaleur dans la cellule d'une pile PEMFC. La connaissance des sources et/ou puits de chaleur est nécessaire pour une modélisation détaillée des transferts thermiques dans une pile à combustible.

2.3.4.2. Sources de chaleur dans la pile à combustible

Une modélisation fine des transferts thermiques dans la pile à combustible nécessite la localisation et la quantification des sources (ou puits, dans certains cas) de chaleur. L'énergie introduite dans la pile (enthalpie des composants) se répartit entre l'énergie électrique produite (utile) et l'énergie dégradée en chaleur, traduisant les variations d'entropie du système. Cette grandeur traduit le désordre moléculaire dans le système. En plus, les réactions électrochimiques aux interfaces électrodes/membrane sont responsables de la dégradation d'une partie de l'énergie créée en produisant un dégagement de chaleur. Ces irréversibilités sont traduites par des surtensions anodiques η_a et cathodiques η_c . Ensuite, le passage des protons dans la membrane entraîne un dégagement de chaleur par effet Joule. Dans les électrodes le dégagement de la chaleur par effet Joule est négligeable puisque les matériaux constituant les électrodes sont des bons conducteurs électroniques. Enfin, l'eau présente dans la pile peut se trouver sous forme liquide ou sous forme vapeur. Il est alors nécessaire de prendre en compte la chaleur de changement de phase, dégagée ou absorbée dans le coeur de la pile à combustible.

Ainsi les quantités de chaleur produites dans une pile en fonctionnement sont de trois types : la chaleur due au passage du courant (effet Joule), la chaleur due à la réaction électrochimique et la chaleur due aux changements de phase de l'eau.

Chaleur dégagée par effet joule

La chaleur dégagée par effet Joule est provoquée par la résistance au transfert protonique dans la membrane. L'évaluation de cette chaleur nécessite la détermination de la résistance protonique de la membrane. Dans la suite nous adaptions la corrélation proposée par Springer et al. [1] donnant l'expression de la conductivité de la membrane :

$$\sigma_m = 0.25 \exp\left(4.1932 - \frac{7.6138}{\lambda} + \frac{1.9796}{\lambda^2} - 1892\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{353}\right)\right) \quad (2.37)$$

λ étant la teneur en eau dans la membrane.

La résistance protonique totale est obtenue par intégration de la conductivité sur l'épaisseur l_m de la membrane [99-100]:

$$R_m = \int_0^{l_m} \frac{1}{\sigma_m(x)} dx \quad (2.38)$$

La quantité de chaleur dégagée par effet Joule est donnée par [101] :

$$Q_J = \frac{R_m I^2}{l_m} \quad (2.39)$$

Avec I la densité de courant débitée par la pile.

Chaleur dégagée par les réactions

Les réactions électrochimiques sont exothermiques, ces réactions ont lieu aux interfaces électrode/membrane. Les deux électrodes sont donc des sources de chaleur.

Les sources apparaissant aux interfaces membrane/électrode se composent de trois contributions :

- une part réversible correspondant aux demi-réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène,
- une part irréversible associée aux surtensions aux électrodes,

Sources de chaleur réversible liées aux demi-réactions

La réaction globale dans une pile à combustible est la suivante:



L'entropie totale de cette réaction est donnée par:

$$\Delta S_{réaction}^0 = \Delta S_{H_2O_{liq,vap}}^0 - \Delta S_{H_2}^0 - \frac{1}{2} \Delta S_{O_2}^0 \quad (2.41)$$

D'après les tableaux thermodynamiques on obtient pour l'eau liquide ou vapeur :

Si l'eau est à l'état vapeur :

$$\Delta S_{réaction}^0 = -163.3 J.mol^{-1}K^{-1} \quad \text{à } 298 \text{ K et } 1 \text{ bar} \quad (2.42)$$

Si l'eau est à l'état liquide :

$$\Delta S_{réaction}^0 = -16 J.mol^{-1}K^{-1} \quad \text{à } 298 \text{ K et à } P_{sat} \quad (2.43)$$

Cependant, peu de valeurs existent au sujet des quantités de chaleur dégagées par les demi-réactions se produisant aux électrodes. En effet, à l'anode l'hydrogène est dissocié suivant la réaction suivante :



L'entropie de cette réaction est donnée par :

$$\Delta S_a^0 = 2\Delta S_{H^+}^0 + 2\Delta S_{e^-}^0 - \Delta S_{H_2}^0 \quad (2.45)$$

A la cathode l'oxygène est consommé par la réaction suivante :



L'entropie de cette réaction est donnée par :

$$\Delta S_c^0 = \Delta S_{H_2O}^0 - \frac{1}{2}\Delta S_{O_2}^0 - 2\Delta S_{H^+}^0 - 2\Delta S_{e^-}^0 \quad (2.47)$$

Dans la littérature, la plupart des auteurs [45,102] estiment que la réaction électrochimique à l'anode est athermique. L'intégralité de la chaleur est alors considérée produite dans la cathode. La chaleur totale dégagée par la réaction s'exprime en fonction de la variation d'entropie par :

$$Q_c = T \Delta S_c^0 \quad (2.48)$$

Le flux de chaleur q , pour une densité de courant donnée I , est donné par:

$$q = T \Delta S_c^0 \frac{I}{2F} \quad (2.49)$$

D'après [45] à 298 K; on a:

$$q = -48.7 \frac{I}{2F} \quad (2.50)$$

Sources de chaleur irréversibles liées aux surtensions des électrodes

Aux interfaces électrodes/membrane, les réactions électrochimiques sont responsables de la dissipation d'une part de l'énergie créée sous forme de chaleur. Ces irréversibilités se traduisent par des surtensions aux niveaux des électrodes qui réduisent le rendement de la pile. La cinétique de la réaction électrochimique à l'interface électrode/membrane est décrite par l'équation de Butler-Volmer.

Pour une réaction d'oxydoréduction de la forme :



La densité de courant locale I (dit courant faradique) est égale à la différence entre le courant correspondant à l'oxydation et celui correspondant à la réduction. Elle est donnée par [103]:

$$I = I_0 \left(\frac{C_{Red}}{C_{Red}^{\infty}} \exp\left((1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right) - \frac{C_{Ox}}{C_{Ox}^{\infty}} \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta \right) \right) \quad (2.52)$$

Où, η est la surtension, n le nombre d'électrons échangés, C_{Red} et C_{Ox} les concentrations sur la surface réactionnelle et I_0 est la densité de courant d'échange, mesurée aux concentrations de référence C_{Red}^{∞} et C_{Ox}^{∞} (concentration en oxydant et en réducteur loin de la surface réactionnelle). α est le coefficients de transfert de charges. A l'équilibre, la densité de courant est nulle car la densité de courant d'oxydation et égale à la densité de courant de réduction.

A des fortes surtensions, la réaction ne peut plus être considérée comme réversible car une des demi-réactions (l'oxydation ou la réduction) a une vitesse négligeable devant l'autre. L'un des termes de l'équation de Butler-Volmer devient négligeable devant l'autre et la surtension peut être exprimée par:

A l'interface anode/membrane :

$$\eta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \left(\frac{I}{I_0^a} \frac{C_{H_2}^{\infty}}{C_{H_2}} \right) \quad (2.53)$$

Le rapport de concentration $\frac{C_{H_2}^{\infty}}{C_{H_2}}$ peut être exprimée par :

$$\frac{C_{H_2}^0}{C_{H_2}^{\infty}} = 1 - \frac{P_{sat}(T)}{P} \quad (2.54)$$

La pression de la vapeur saturante $P_{sat}(T)$ est donnée par:

$$\frac{P_{sat}(T)}{P} = \exp \left(13.996 - \frac{5096.23}{T} \right) \quad (2.55)$$

P est la pression du gaz.

A l'interface cathode/membrane [100] :

$$\eta_c = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{I}{I_0^c} \frac{C_{O_2}^{\infty}}{C_{O_2}} \right) \quad (2.56)$$

Le rapport de concentration au niveau de la cathode est pris égal à 1 :

La densité de courant d'échange à la cathode est une fonction de la température et elle est exprimée par [104]:

$$I_0^c = I_{0,ref}^c \exp\left(16456\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{353}\right)\right) \quad (2.57)$$

Où $I_{0,ref}^c$ est la densité de courant d'échange de référence.

Dans une pile à combustible la surtension cathodique est plus importante que la surtension anodique. En effet, la réaction de la réduction de l'oxygène est beaucoup plus lente que celle de l'oxydation de l'hydrogène.

La surtension cathodique dépend de la température, la figure 2.38 montre la variation de la surtension cathodique en fonction de la densité de courant pour différentes valeurs de la température. On remarque que lorsqu'on augmente la température, la surtension cathodique augmente.

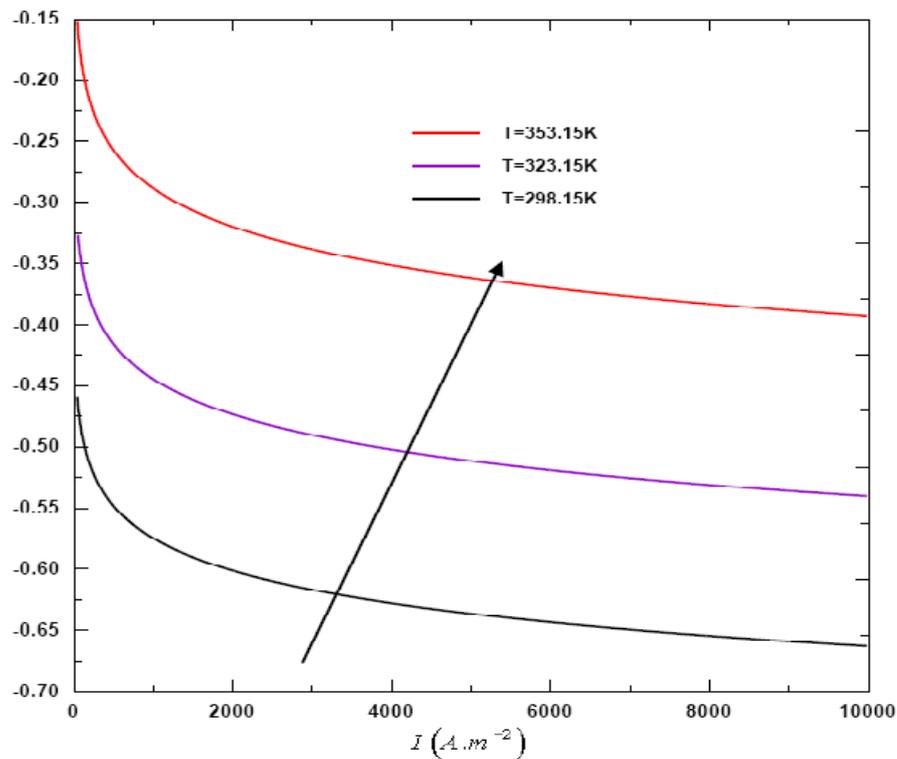


Figure 2.38. *Variation de la surtension cathodique en fonction de la densité de courant pour différentes valeurs de la température*

Un autre paramètre peut augmenter la surtension cathodique c'est la saturation de l'eau liquide. En effet, la présence de l'eau sous forme liquide dans la cathode poreuse lorsque la pression de la vapeur d'eau devient supérieure à la pression saturante, réduit le transport

d'oxygène vers les surfaces réactionnelles. Pour tenir compte de l'effet de la présence de cette eau liquide, l'équation donnant la surtension cathodique est multipliée par le terme $(1-s)$:

$$\eta_c = -(1-s) \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{I}{I_0^c} \frac{C_{O_2}^\infty}{C_{O_2}} \right) \quad (2.58)$$

s étant la saturation de l'eau liquide dans la cathode.

Pour étudier l'effet de la présence de l'eau sous forme liquide dans la cathode poreuse sur la surtension cathodique, des profils de la surtension cathodique en fonction de la densité de courant, sont présentés pour différentes valeurs de la saturation de l'eau liquide dans la figure 2.39. On observe que lorsque la quantité d'eau liquide augmente, la surtension cathodique est plus importante, cela est dû à la résistance de la cathode qui est plus significative lorsque la saturation de l'eau liquide est élevée.

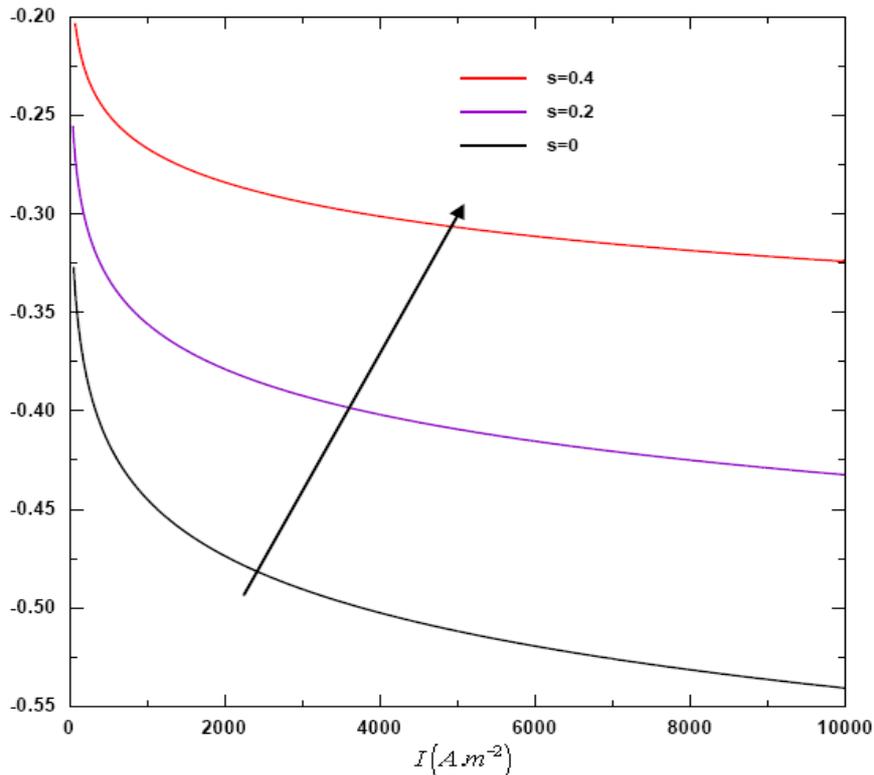


Figure 2.39. Variation de la surtension cathodique en fonction de la densité de courant pour différentes valeurs la saturation de l'eau liquide

Les flux de chaleur dégagés par les surtensions cathodiques et anodiques sont donnés par [100]:

$$q_c = |\eta_c| I \quad (2.59)$$

$$q_a = |\eta_a| I \quad (2.60)$$

Chaleur de changements de phases

Le fonctionnement d'une pile à combustible à haute densité de courant entraîne une importante production de quantité d'eau liquide difficile à évacuer à l'extérieur des cellules de la pile d'une manière suffisante. Ceci peut causer une inondation de la cellule au niveau de la cathode poreuse ou au niveau des canaux de circulation des gaz.

Dans la pile à combustible, l'eau se trouve à la fois sous forme vapeur et sous forme liquide, et elle peut changer d'état. Deux mécanismes de changement de phase sont à considérer : le changement de phase dans la cathode poreuse et dans la membrane. Dans la cathode poreuse, lorsque la quantité de vapeur d'eau devient suffisante pour que la pression de la vapeur d'eau dépasse celle de la vapeur saturante, l'eau liquide commence à apparaître dans les pores de la cathode et diffuse par capillarité dans celle-ci. De plus, l'eau dans la membrane est sous forme liquide. En contre partie, si dans les pores des électrodes, la pression de vapeur est inférieure à la pression de vapeur saturante, l'eau produite ou celle qui sort de la membrane se vaporise. Il convient aussi de prendre en compte la quantité de chaleur produite ou consommée lors de la sorption (adsorption ou désorption) de l'eau à la surface de la membrane et de la désorption de l'eau produite dans l'électrode. Dans la littérature, plusieurs études se sont attachées à mesurer l'enthalpie de sorption de l'eau dans une membrane polymère de type Nafion. Watari et al. [105] présentent une revue des valeurs utilisées dans la littérature et relèvent des valeurs variant entre 42 et 52 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ selon la teneur en eau de la membrane. Cependant, aucune corrélation claire entre les valeurs mesurées et les conditions expérimentales n'a été relevée. Plus récemment, Burnett et al. [106] ont effectué des mesures sur du Nafion 112 et ont obtenu des valeurs comprises entre 43 et 60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il n'est actuellement pas possible de connaître précisément l'enthalpie de sorption en fonction des conditions opératoires. On peut remarquer que les valeurs mesurées sont proches de la chaleur latente de vaporisation de l'eau L_{vap} (Atkins et De Paula [107] donnent $L_{vap} = 41.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 353 K). Dans la suite, l'enthalpie de sorption de l'eau dans la membrane sera considérée égale à la chaleur latente de vaporisation de l'eau L_{vap} .

Les quantités de chaleur nécessaires à la vaporisation ou celle dégagées par la condensation d'un flux d'eau sont [98]:

$$q_{cond} = L_{vap} N_{H_2O}^{vap \rightarrow liq} \quad (2.61)$$

$$q_{vap} = -L_{vap} N_{H_2O}^{liq \rightarrow vap} \quad (2.62)$$

L_{vap} est la chaleur latente de vaporisation, $N_{H_2O}^{vap \rightarrow liq}$ et $N_{H_2O}^{liq \rightarrow vap}$ sont respectivement la densité de flux molaire d'eau vapeur se condensant et la densité de flux molaire d'eau liquide se vaporisant.

2.3.4.3. Modélisation des transferts thermiques dans l'assemblage Anode-Membrane-Cathode

En régime stationnaire, l'équation régissant les transferts de chaleur dans un milieu poreux parcouru par un écoulement de fluide peut s'écrire sous la forme suivante [108-110] :

$$div \left(\lambda^{eff} \overrightarrow{gradT} \right) = \sum_k \varepsilon_k N_k div \left((\rho C_p)_k T \right) + q \quad (2.63)$$

Où λ^{eff} et $(\rho C_p)_k$ sont respectivement, la conductivité thermique du milieu considéré et la capacité calorifique de chaque espèce;

ε_k est la fraction volumique occupée par chaque espèce.

Les flux massiques N_k de chaque espèce sont déterminés par la modélisation du transfert de masse dans la première partie de ce chapitre.

Dans chaque milieu constituant le cœur de la pile, l'écriture de l'équation (2.63) monodimensionnelle conduit à une équation différentielle aux dérivées partielles:

Dans l'anode:

$$\lambda^{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \left(\varepsilon_{H_2} \rho_{H_2} N_{H_2} (C_p)_{H_2} + \varepsilon_{H_2O} N_{H_2O}^m (\rho C_p)_{H_2O} \right) \frac{\partial T}{\partial x} + Q_a$$

Dans la membrane:

$$\lambda^{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \left(\varepsilon_{H_2O,l} \rho_{H_2O,l} N_{H_2O}^m (C_p)_{H_2O,l} + \varepsilon_{H^+} \rho_{H^+} N_{H^+} (C_p)_{H^+} + \varepsilon_{e^-} \rho_{e^-} N_{e^-} (C_p)_{e^-} \right) \frac{\partial T}{\partial x} + Q_j$$

Dans la cathode:

$$\lambda^{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \left(\varepsilon_{O_2} \rho_{O_2} N_{O_2} (C_p)_{O_2} + \varepsilon_{H_2O} \rho_{H_2O} N_{H_2O}^c (C_p)_{H_2O} \right) \frac{\partial T}{\partial x} + Q_c$$

Avec $\varepsilon_k \rho_k = \varepsilon C y_k$

Conditions aux limites

Pour tenir compte des transferts de chaleur entre l'assemblage Anode-Membrane-Cathode de la pile et les canaux de circulation des gaz et les circuits de refroidissements, on utilise un schéma résistif dans les deux extrémités (figure 2.40):

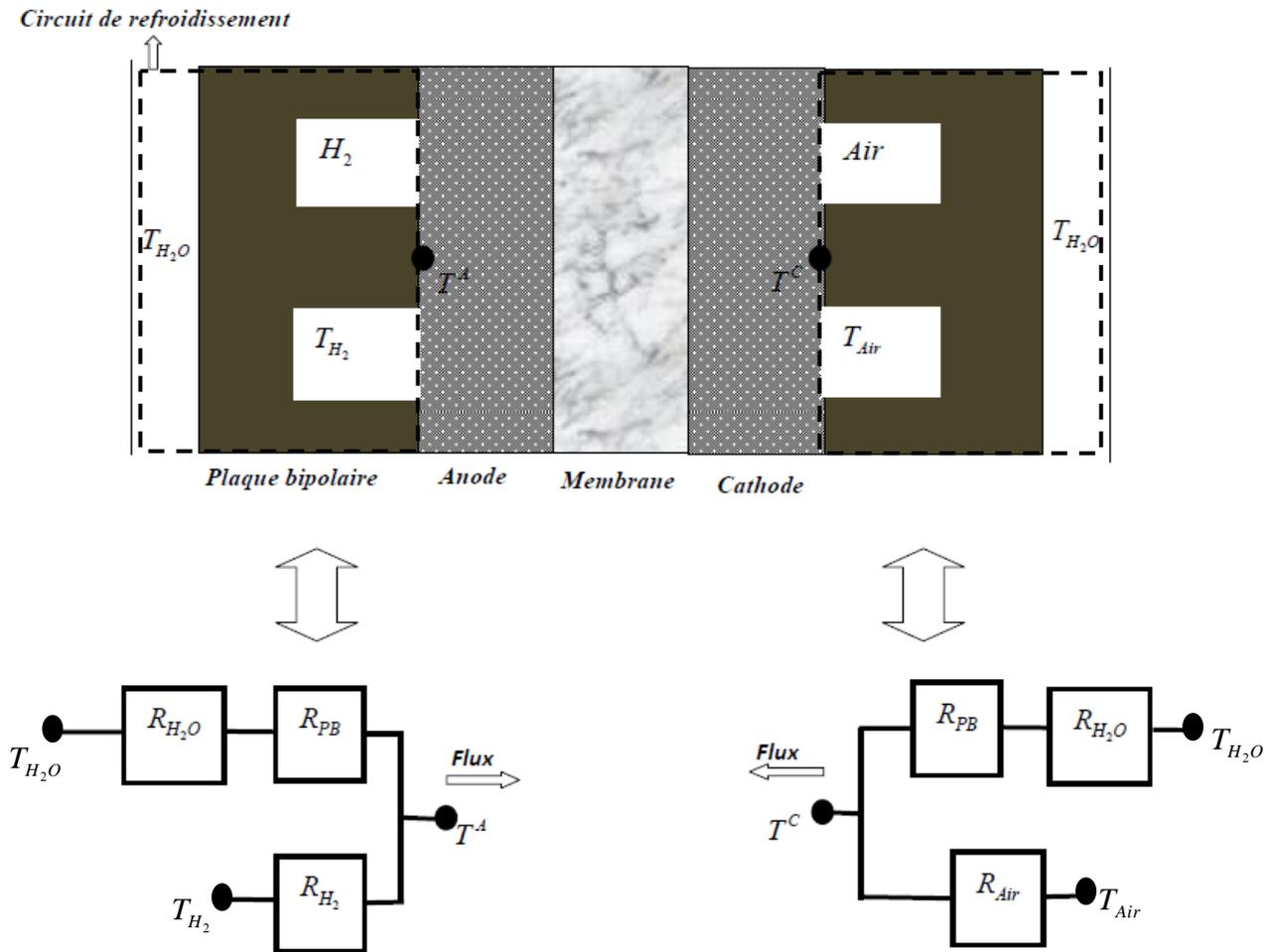


Figure 2.40. Schéma résistif aux deux extrémités de la pile

$$\text{Avec } \begin{cases} R_{H_2O} = \frac{1}{Sh_{H_2O}}, R_{PB} = \frac{e_{pb}}{S\lambda_{pb}^{eff}} \\ R_{H_2} = \frac{1}{Sh_{H_2}}, R_{Air} = \frac{1}{Sh_{Air}} \end{cases}, S = 1m^2$$

On obtient alors pour les conditions aux limites des deux extrémités :

A l'entrée de l'anode ($x = 0$):

$$-\lambda_a^{eff} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{T_{H_2} - T^A}{\frac{1}{h_{H_2}}} + \frac{T_{H_2O} - T^A}{\frac{1}{h_{H_2O}} + \frac{e_{pb}}{\lambda_{pb}^{eff}}}$$

A l'entrée de la cathode ($x = l$):

$$-\lambda_c^{eff} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=l} = \frac{T_{air} - T^C}{\frac{1}{h_{air}}} + \frac{T_{H_2O} - T^C}{\frac{1}{h_{H_2O}} + \frac{e_{pb}}{\lambda_{pb}^{eff}}}$$

Avec

λ_a^{eff} , λ_c^{eff} et λ_{pb}^{eff} sont respectivement les conductivités thermiques effectives des électrodes et des plaques bipolaires ;

h_{H_2} , h_{H_2O} et h_{air} sont respectivement les coefficients de transferts convectifs, de l'hydrogène, de l'eau et de l'air ;

T_{H_2} , T_{H_2O} et T_{air} sont respectivement les températures de l'hydrogène, de l'eau et de l'air ;

e_{pb} est l'épaisseur de la plaque bipolaire.

Dans la suite on considère la condition de fonctionnement de la pile où les gaz d'alimentation sont préchauffés et humidifiés :

$$HR_a = HR_c = 0.9 \quad \text{et} \quad T_{H_2} = T_{H_2O} = T_{air} = 80^\circ C$$

Résolution numérique

Les équations de transferts de chaleur sont couplées avec celle de transferts de masse dans le cœur de la pile. En effet, la connaissance des flux de chaque espèce pour une température donnée, est nécessaire pour résoudre les équations décrivant le transfert de chaleur dans le cœur de la pile. Une procédure itérative est utilisée : d'abord, un champ de température arbitraire T_i^{arb} est choisi pour la résolution des équations de transport de masse qui permet d'évaluer les flux de chaque espèce, la résolution des équations de transferts thermiques par la méthode des volumes finis ([111]) est alors effectuée. Le champ de température obtenu sera pris comme nouveau champ arbitraire de température et le calcul est répété jusqu'à la convergence.

Résultats

Les coefficients des transferts convectifs des gaz sont rapportés dans le tableau 2.1.

paramètre	Symbole	valeur
Coefficient du transfert convectif de l'air	$h_{air} (W . m^{-2} . K^{-1})$	99
Coefficient du transfert convectif de l'hydrogène	$h_{H_2} (W . m^{-2} . K^{-1})$	680
Coefficient du transfert convectif de l'eau	$h_{H_2O} (W . m^{-2} . K^{-1})$	2200

Tableau 2.2. Coefficients des transferts convectifs des gaz

Sur la figure 2.41 on présente la variation spatiale de la température dans l'assemblage Anode-Membrane-Cathode pour une densité de courant constante ($I = 2000A . m^{-2}$). La distribution linéaire de température dans les électrodes est caractéristique d'un transfert thermique purement conductif. En effet, dans les électrodes poreuses les sources de chaleurs sont négligeables. La non linéarité de la température dans la membrane est due aux sources internes de chaleur qui sont plus importantes dans cette région.

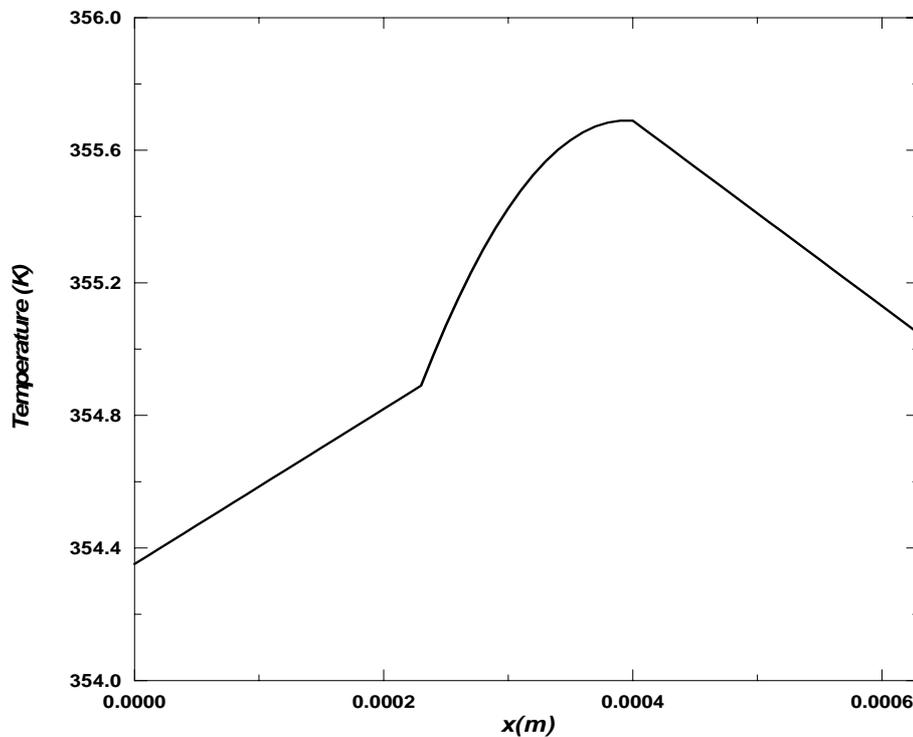


Figure 2.41. Distribution de la température dans l'assemblage Anode-Membrane-Cathode

La figure 2.42 montre l'effet de la densité de courant sur les profils de la température. La forte dépendance des champs de température de la densité de courant est liée aux phénomènes physiques à l'origine des principales sources de chaleur : surtensions d'électrode (équations (2.59) et (2.60)), effet Joule dans la membrane (équation (2.39)) et entropie de réaction (équation (2.50)). Tous ces phénomènes prennent de l'importance avec la densité de courant appliquée.

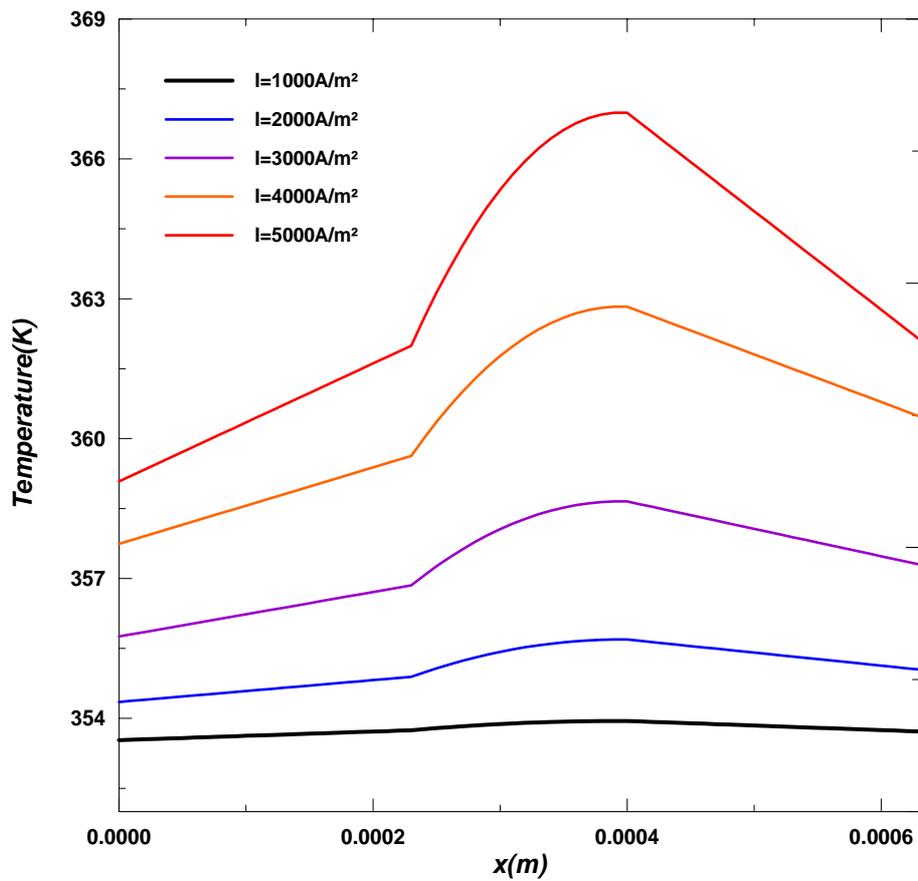


Figure 2.42. Effet de la densité de courant sur la distribution de la température dans l'assemblage Anode-Membrane-Cathode

2.4. Conclusion

Nous avons présenté dans une première partie de ce chapitre une revue bibliographique des travaux expérimentaux et numériques concernant les transferts de chaleur et de masse dans la pile à combustible PEMFC. Ensuite, nous avons présenté un modèle stationnaire monodimensionnel décrivant les transferts couplés de chaleur et de masse dans le cœur d'une pile à combustible PEMFC. Le modèle présenté suppose que l'écoulement est monophasique. En revanche, lorsque la densité du courant dépasse une valeur seuil, l'eau liquide commence à apparaître dans la cathode poreuse. Lorsque le courant augmente, la quantité d'eau liquide augmente ce qui provoque l'inondation de la cathode et réduit les performances de la pile. D'après l'étude bibliographique plusieurs études traitent le problème de la gestion de l'eau dans le cœur de la pile. Différentes approches aussi bien à l'échelle microscopique qu'à l'échelle macroscopique sont utilisées. Des modèles théoriques de différentes complexités sont développés et résolus par différentes méthodes numériques.

L'objectif du présent travail est la mise en place d'outils théorique (modèles et logiciels) permettant d'étudier et de comprendre les transferts de chaleur et de masse dans la pile à combustible PEMFC.

Chapitre 3

Modélisation des transferts de chaleur et de masse lors des écoulements diphasiques dans les domaines poreux de la pile PEMFC

3.1. Introduction

Les éléments constituant le cœur de la pile à combustible de type PEMFC sont des milieux poreux. La complexité géométrique et la discontinuité du milieu poreux rendent impossible la modélisation des transferts (de chaleur et de masse) à l'échelle microscopique des pores.

Pour contourner le problème, on passe à l'échelle macroscopique. Il s'agit donc d'effectuer un changement d'échelle en faisant la moyenne des équations à l'échelle microscopique sur un volume élémentaire représentatif du milieu poreux. C'est en fait un passage d'un milieu réel discontinu à un milieu fictif continu.

L'objectif de ce chapitre est la modélisation à l'échelle macroscopique des écoulements et des transferts dans le cœur poreux d'une pile à combustible PEMFC. Nous commençons par présenter quelques notions concernant les phénomènes physiques de base et les milieux poreux. Ensuite, nous présentons les développements utilisés pour aboutir à la formulation à

l'échelle macroscopique. Enfin, nous présentons les méthodes de résolution des équations obtenues.

3.2. Revue bibliographique sur les milieux poreux

3.2.1. Définition

Un milieu poreux est un solide comportant des vides appelés pores qui peuvent communiquer entre eux et contenir une ou plusieurs phases fluides (Figure 3.1). Ces phases fluides peuvent s'écouler et échanger de la matière et de l'énergie entre elles et avec la structure solide du milieu poreux.



Figure.3.1. Représentation schématique d'un milieu poreux

* On dit qu'un milieu poreux est homogène si ses propriétés géométriques moyennes ont les mêmes valeurs en tout point. Sinon, il est considéré hétérogène.

* On dit qu'un milieu poreux est isotrope par rapport à une propriété, si cette propriété ne varie pas suivant la direction.

3.2.2. Grandeurs caractéristiques d'un milieu poreux

Soit un milieu poreux de volume V_T . Notons V_s le volume occupé par la matière solide. L'autre partie est occupée par les pores qui sont remplis par un gaz de volume V_g et un liquide de volume V_l .

3.2.2.1. Porosité

La porosité d'un milieu poreux, notée ε , est définie par :

$$\varepsilon = \frac{\text{volume des pores connectés}}{\text{volume total}} = \frac{V_l + V_g}{V_g + V_l + V_s} \quad (3.1)$$

Dans plusieurs cas, l'accès à une partie des pores par les fluides est impossible (pores fermés). On définit ainsi deux porosités : une porosité ouverte et une porosité totale.

3.2.2.2. Teneurs et saturation en liquide

Pour caractériser la quantité de liquide contenue dans les milieux poreux, on définit les grandeurs suivantes :

➤ *Saturation en liquide (ou degré de saturation en liquide)*

La saturation en liquide est définie par :

$$S = \frac{\text{volume du liquide}}{\text{volume des pores}} = \frac{V_l}{V_g + V_l} \quad (3.2)$$

$S = 1$ Le milieu est dit saturé en liquide. La phase liquide occupe la totalité des vides.

$S = 0$ Le milieu est saturé en phase gazeuse. La phase gazeuse occupe la totalité des vides.

$0 < S < 1$ Les vides sont remplis par les deux phases; liquide et gaz. Le milieu est dit non saturé.

➤ *Teneur en liquide volumique*

La teneur en liquide volumique est définie par :

$$\varepsilon_l = \frac{\text{volume du liquide}}{\text{volume total}} = \frac{V_l}{V_T} \quad (3.3)$$

➤ *Teneur en liquide pondérale (teneur massique en liquide)*

La teneur en liquide pondérale est définie par:

$$W_l = \frac{\text{masse du liquide}}{\text{masse du solide}} = \frac{m_l}{m_s} \quad (3.4)$$

3.2.2.3. Fraction massique en vapeur

Lorsque dans un milieu poreux la phase gazeuse est un mélange de vapeur du liquide et un gaz incondensable, on caractérise la quantité de vapeur par sa fraction massique dans le mélange gazeux définie par :

$$W_v = \frac{\text{masse de la phase vapeur liquide}}{\text{masse de la phase gazeuse}} = \frac{m_v}{m_g} \quad (3.5)$$

3.2.2.4. Tortuosité

La tortuosité est définie par :

$$\tau = \frac{l}{l_0} \quad (3.6)$$

Avec l est la distance moyenne parcourue entre deux points par une particule de fluide traversant l'échantillon et l_0 est la distance géométrique entre ces deux points.

La tortuosité mesure la sinuosité des capillaires. Sa valeur qui est toujours supérieure ou égale à un, varie avec la porosité et la saturation en liquide. Cette grandeur a un effet sur la diffusion et sur les écoulements.

3.2.2.5. Perméabilité – Lois de Darcy

En 1856, Darcy a proposé une loi expérimentale régissant l'écoulement d'un fluide incompressible newtonien saturant les pores d'un milieu poreux uniforme et homogène. Cette loi est valable pour des nombres de Reynolds inférieurs à 10. Le nombre de Reynolds dans un milieu poreux est défini par $Re = \frac{ud}{\nu}$, où d est le diamètre des pores.

Cette loi s'écrit :

$$\vec{u} = -\frac{k}{\mu} (\overrightarrow{grad}(p) - \rho \vec{g}) \quad (3.7)$$

p , ρ et μ sont respectivement la pression dans le fluide, la masse volumique et la viscosité dynamique du fluide. g est l'accélération de la pesanteur, k est la perméabilité intrinsèque qui caractérise l'aptitude du milieu poreux à laisser passer les fluides contenus dans leurs pores. Elle est indépendante de la nature du fluide. Sa valeur est généralement déterminée expérimentalement. Les perméabilités de quelques matériaux sont reportées dans le tableau 3.1.

Matériaux	Perméabilité (m ²)
Fibre de verre	2,4 10 ⁻¹¹ – 5,1 10 ⁻¹¹
Poudre de silice	1,3 10 ⁻¹⁴ – 5,1 10 ⁻¹⁴
Terre	2,9 10 ⁻¹³ – 1,4 10 ⁻¹¹
Sable	2 10 ⁻¹¹ – 5,1 10 ⁻¹⁰
Brique	4,8 10 ⁻¹⁴ – 2,2 10 ⁻¹³

Tableau 3.1. Perméabilité de certains matériaux [112]

Si dans le milieu poreux plusieurs phases, liquide et gaz, s'écoulent simultanément, il y aura réduction de la perméabilité pour chacune d'elles. La présence d'une phase peut constituer un obstacle pour l'autre.

Dans le cas où le milieu est non saturé, on associe à chaque phase liquide et gaz, une perméabilité relative et on admet la généralisation de la loi de Darcy aux écoulements polyphasiques. Cette loi s'écrit.

$$\vec{u}_\alpha = -\frac{kk_{r\alpha}}{\mu_\alpha} (\overrightarrow{\text{grad}}(p_\alpha) - \rho_\alpha \vec{g}) \quad (3.8)$$

α désigne la phase liquide ou gazeuse.

$k_{r\alpha}$ est la perméabilité relative de la phase α .

En général, les perméabilités relatives sont fonction de la saturation en liquide S :

$$k_{r\alpha} = f(S).$$

3.2.2.6. Concept de tension superficielle

Macroscopiquement, la tension superficielle σ est une force qui s'exerce dans toutes les directions en tout point d'une interface (liquide-solide, liquide-gaz ou gaz-solide) dans le plan de l'interface. Elle peut être mesurée le long d'une ligne de discontinuité d'une interface. Elle est alors tangente à la surface interfaciale, normale à la ligne de discontinuité et dirigée dans le sens qui tend à diminuer l'aire de l'interface. Elle dépend de la température T .

3.2.2.7. Mouillage

Considérons un liquide et un gaz qui sont en contact entre eux et également avec un solide. On peut admettre qu'il existe entre le liquide (ou le gaz) et le solide une tension superficielle σ_{ls} (ou σ_{gs}) qui est tangente à la surface de séparation du solide et du fluide (figure 3.2).

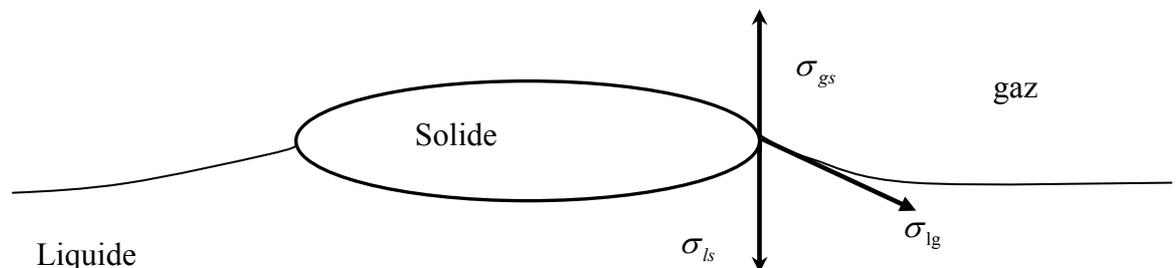


Figure 3.2. Représentation schématique de la Tension superficielle

- Si σ_{gs} est supérieure à la somme des deux autres, le liquide s'étale complètement sur le solide avec une vitesse qui dépend de sa viscosité. On dit alors que le liquide mouille parfaitement le solide.
- Si $\sigma_{gs} > \sigma_{ls}$ sans être supérieure à $\sigma_{ls} + \sigma_{lg}$; l'angle de raccordement β est inférieur à 90° . $\cos(\beta)$ est alors positif. Dans ce cas, une goutte de liquide prend la forme suivante (figure 3.3):

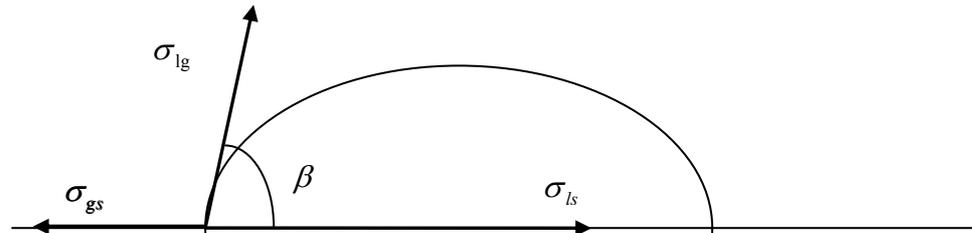


Figure 5.3. Cas où le liquide mouille imparfaitement le solide

On dit que le fluide mouille imparfaitement le solide.

Si $\sigma_{ls} > \sigma_{gs}$, β est supérieur à 90° . $\cos(\beta)$ est négatif. La goutte se déforme jusqu'à atteindre une configuration d'équilibre (figure 3.4).

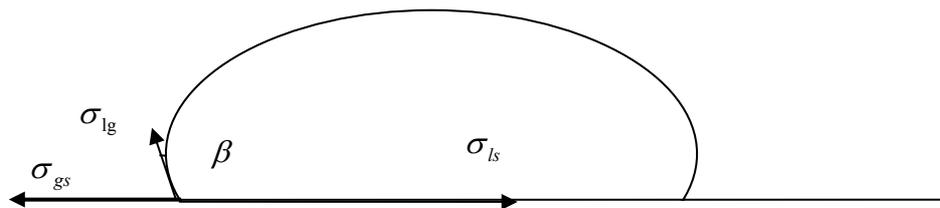


Figure 5.4. Cas où le liquide ne mouille pas le solide

On dit que le liquide ne mouille pas le solide.

3.2.2.8. Pression capillaire

Le comportement mouillant des fluides est caractérisé généralement par l'angle que fait le plan tangent au solide avec le plan tangent à la surface de séparation entre les deux phases fluides, au point de raccordement. Cette interface subit des forces moléculaires dirigées vers le fluide le plus dense. Il apparaît une différence de pression entre la phase mouillante et la phase non mouillante appelée pression capillaire p_c .

Si la phase mouillante est un liquide et la phase non mouillante est un gaz, on aura :

$$p_c = p_g - p_l \quad (3.9)$$

Cette pression dépend de la valeur de la tension superficielle et de la forme de l'interface. Elle est nulle lorsque l'interface est plane.

Dans un milieu poreux la pression capillaire est souvent prise fonction de la teneur en liquide.

Nous allons utiliser dans la suite la loi donnée par Leverett [113]:

$$p_c = \sigma \sqrt{\frac{\varepsilon}{k}} J(S) \quad (3.10)$$

Avec

$$J(S) = \begin{cases} 1.417(1-S) - 2.120(1-S)^2 + 1.263(1-S)^3 & \text{pour un milieu hydrophile} \\ 1.417S - 2.120S^2 + 1.263S^3 & \text{pour un milieu hydrophobe} \end{cases} \quad (3.11)$$

3.2.2.9. Pression de vapeur dans le gaz

En général, la phase liquide et sa vapeur sont en équilibre. On peut donc établir, en utilisant les conditions d'équilibre thermodynamique et mécanique entre les deux phases liquide et gaz, une relation entre la pression de vapeur dans le gaz (supposé parfait) et la pression capillaire, appelée équation de Kelvin.

$$p_v = p_{vs}(T) \exp\left(-\frac{M_v p_c}{\rho_l RT}\right) \quad (3.12)$$

p_{vs} est la pression de vapeur saturante et M_v est la masse molaire de la phase vapeur (ou liquide).

En combinant cette équation avec l'équation de Clapeyron :

$$p_{vs} = p_0 \exp\left(\frac{M_v h_{fg}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (3.13)$$

On peut alors exprimer la température d'équilibre T par :

$$T = \frac{T_0(1 + \frac{P_0}{Ph_{fg}})}{1 - T_0(\frac{R}{Mv h_{fg}}) \ln \frac{P_v}{P_0}} \quad (3.14)$$

T_0 et p_0 sont respectivement, une température et une pression de référence et h_{fg} est la chaleur latente de vaporisation.

3.2.2.10. Conductivité thermique effective

Cette grandeur notée λ_{eff} est une fonction très complexe des conductivités thermiques des différentes phases (λ_s , λ_l et λ_g), des saturations, des distributions géométriques des phases etc....

Lorsque le milieu poreux est saturé par une phase fluide, la plupart des modèles théoriques proposés pour la conductivité thermique effective, est une combinaison entre un modèle série et un modèle parallèle.

Dans le modèle parallèle, les matériaux sont supposés disposés en couches alternées séparées par des plans parallèles à la direction de propagation du flux de chaleur. La conductivité thermique dans ce cas est maximale et elle est donnée par la relation:

$$\lambda_{eff \max} = \lambda_{//} = \varepsilon \lambda_f + (1 - \varepsilon) \lambda_s \quad (3.15)$$

λ_f est la conductivité thermique du fluide.

Dans le modèle série, les matériaux sont supposés disposés perpendiculaires à la direction de propagation du flux de chaleur. Cette distribution est analogue à une association en série de résistances thermiques. La conductivité thermique effective est minimale dans ce cas et elle est donnée par:

$$\lambda_{eff \min} = \lambda_{\perp} = \frac{\lambda_s \lambda_f}{\varepsilon \lambda_s + (1 - \varepsilon) \lambda_f} \quad (3.16)$$

Les variations de pression dans les milieux poreux peuvent affecter la conductivité thermique effective. En effet, la conductivité thermique du fluide (gaz en général) diminue si la pression diminue car le libre parcours moyen des particules de fluide est inversement proportionnel à la pression appliquée au milieu poreux.

3.2.2.11. Diffusion

La diffusion désigne le processus de transport d'un constituant dans un milieu donné sous l'effet de son agitation aléatoire à l'échelle moléculaire. S'il existe des différences de

concentration entre deux points du milieu, ce phénomène engendre un transport global du constituant considéré, orienté de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée.

Loi de Fick

Fick a énoncé une loi de comportement empirique qui établit que le flux par diffusion d'un composé dans un fluide est proportionnel au gradient de concentration de ce composé. Le flux molaire diffusif est :

$$\vec{J}_D^k = -\rho D^k \text{grad} \vec{C}^k \quad (3.17)$$

Où C^k est la concentration massique du composé k .

\vec{J}_D^k (kg/m^2s) est la densité de flux de matière par diffusion du constituant k ,

ρ (kg/m^3) est la masse volumique du fluide.

Dans l'expression précédente, D^k (m^2/s) est le coefficient de diffusion du composé k dans le milieu.

La diffusivité effective D_{eff} (m^2/s) des composées dans les milieux poreux est plus faible que dans les fluides libres. En effet, la présence de la phase solide rend le parcours des composés plus tortueux et limite donc leur diffusion. Dans les milieux poreux, la loi de Fick s'écrit :

$$\vec{J}_D^k = -\varepsilon \rho D_{eff}^k \text{grad} \vec{C}^k \quad (3.18)$$

La diffusivité effective dans les milieux poreux est dépendante, de la tortuosité des milieux poreux, de la saturation en fluides et de la porosité.

3.3. Approche continue

Il s'agit de considérer un volume élémentaire représentatif V (Figure 3.5) du milieu poreux centré au point considéré. Ce volume doit vérifier les deux conditions suivantes :

- Il doit être grand par rapport au volume moyen des pores pour que les grandeurs moyennes soient continues.
- Il doit être petit devant les dimensions caractéristiques du milieu poreux, pour que les grandeurs moyennes soient considérées comme locales.

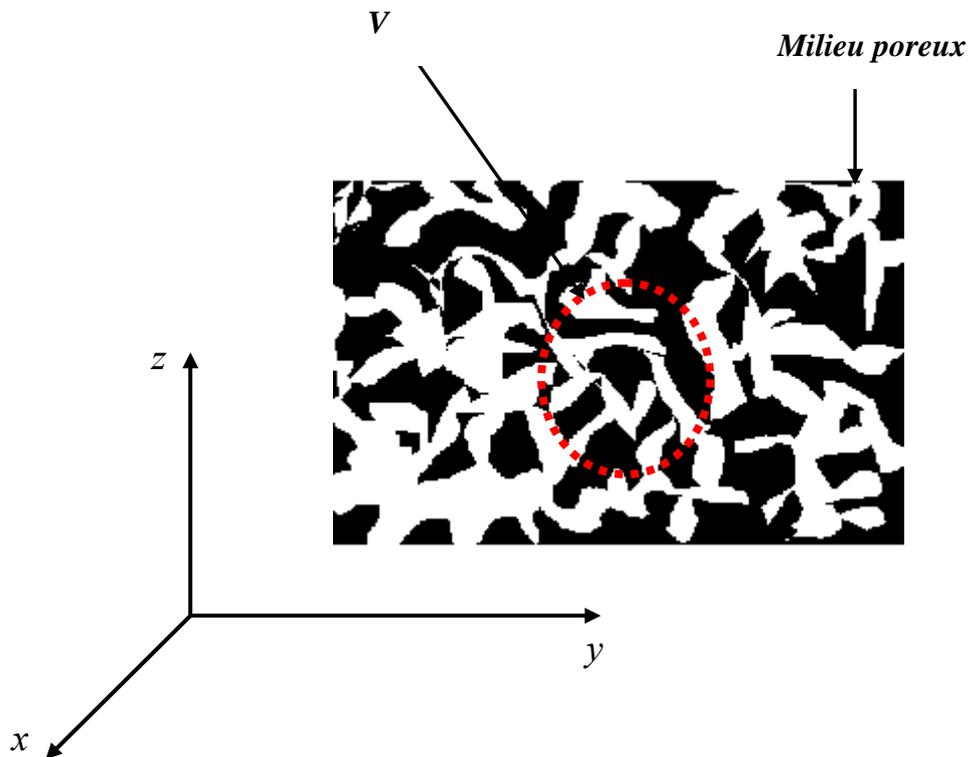


Figure 5.5 : Illustration du volume de prise de moyenne

3.3.1. Grandeurs moyennes sur le volume élémentaire représentatif

3.3.1.1. Moyenne d'une grandeur

Soit χ_α une grandeur microscopique associée à la phase α . On définit la moyenne volumique de χ_α dans V par :

$$\langle \chi_\alpha \rangle = \frac{1}{V} \int_V \chi_\alpha \, dV \quad (3.19)$$

Or χ_α est nulle en dehors de V_α donc :

$$\langle \chi_\alpha \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\alpha} \chi_\alpha \, dV \quad (3.20)$$

Avec $V = \sum_\alpha V_\alpha$

On définit la moyenne intrinsèque de la phase α par :

$$\langle \chi_\alpha \rangle^\alpha = \frac{1}{V_\alpha} \int_{V_\alpha} \chi_\alpha dV \quad (3.21)$$

La moyenne volumique et la moyenne intrinsèque sont reliées par la relation :

$$\langle \chi_\alpha \rangle = \varepsilon_\alpha \langle \chi_\alpha \rangle^\alpha \quad (3.22)$$

Où ε_α est la fraction volumique de la phase α , donnée par :

$$\varepsilon_\alpha = \frac{V_\alpha}{V} \quad (3.23)$$

La moyenne intrinsèque $\langle \chi_\alpha \rangle^\alpha$ est plus représentative que la moyenne sur le volume élémentaire représentatif. Elle est différente de la quantité locale χ_α ; soit :

$$\chi_\alpha = \langle \chi_\alpha \rangle^\alpha + \chi'_\alpha \quad (3.24)$$

Où χ'_α est le terme de fluctuation de χ dans la phase α .

En utilisant cette décomposition, on peut exprimer la moyenne du produit de deux grandeurs physique χ_α et Υ_α comme suit:

$$\langle \chi_\alpha \Upsilon_\alpha \rangle = \varepsilon_\alpha \langle \chi_\alpha \rangle^\alpha \langle \Upsilon_\alpha \rangle^\alpha + \langle \chi'_\alpha \Upsilon'_\alpha \rangle \quad (3.25)$$

Les moyennes volumiques des opérateurs de dérivation spatiale et temporelle sont données par les deux théorèmes suivants :

3.3.1.2. Théorème de Slattery :

- Pour une grandeur scalaire

$$\langle \overrightarrow{\text{grad}}(\chi_\alpha) \rangle = \overrightarrow{\text{grad}} \langle \chi_\alpha \rangle + \frac{1}{V} \int_{s_{\alpha\beta}} \chi_\alpha \vec{n}_{\alpha\beta} ds \quad (3.26)$$

- Pour une grandeur vectorielle

$$\langle \overrightarrow{\text{div}}(\vec{\chi}_\alpha) \rangle = \overrightarrow{\text{div}} \langle \vec{\chi}_\alpha \rangle + \frac{1}{V} \int_{s_{\alpha\beta}} \vec{\chi}_\alpha \vec{n}_{\alpha\beta} ds \quad (3.27)$$

3.3.1.3. Théorème de transport (Whitaker) :

$$\langle \frac{\partial \chi_\alpha}{\partial t} \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle \chi_\alpha \rangle - \frac{1}{V} \int_{s_{\alpha\beta}} \chi_\alpha \overrightarrow{W}_{\alpha\beta} \vec{n}_{\alpha\beta} ds \quad (3.28)$$

avec $s_{\alpha\beta}$: surface séparant les deux phases α et β dans V :

$\vec{n}_{\alpha\beta}$: normale à l'interface $s_{\alpha\beta}$ orientée de la phase α vers la phase β ,

$\vec{W}_{\alpha\beta}$: vitesse de $s_{\alpha\beta}$

3.3.2. Equations de conservation à l'échelle microscopique

Trois phases sont présentes dans le milieu poreux : la phase gazeuse, la phase liquide et la phase solide. On va établir les équations locales de conservation en présence des trois phases.

3.3.2.1. Équations de conservation de la masse des phases

En absence de réactions chimiques aux niveaux de chaque phase, l'équation de conservation de masse à l'échelle microscopique s'écrit:

❖ *Dans la phase fluide (liquide ou gaz)*

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} + \text{div} \left(\rho_{\alpha} \vec{u}_{\alpha} \right) = 0 \quad (3.29)$$

α = gaz ou liquide

❖ *Dans la phase solide*

Solide immobile et indéformable

$$\vec{u}_s = \vec{0} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = 0 \quad (3.30)$$

3.3.2.2. Équations de conservation de la masse des espèces

L'équation de conservation d'une espèce k dans une phase α est donnée par:

$$\frac{\partial (\rho_{\alpha} C_{\alpha}^k)}{\partial t} + \text{div} \left(\vec{J}_{\alpha}^k \right) = 0 \quad (3.31)$$

Avec

C_{α}^k est la concentration massique de l'espèce k dans la phase α : $C_{\alpha}^k = \frac{\rho_{\alpha}^k}{\rho_{\alpha}}$;

\vec{J}_{α}^k est la densité de flux de matière du constituant k dans la phase α et elle est donnée par

l'équation [114]:

$$\vec{J}_{\alpha}^k = -\rho_{\alpha} D_{\alpha}^k \overrightarrow{\text{grad}} (C_{\alpha}^k) + M^k \frac{t_{\alpha}}{zF} \vec{I}_{\alpha} + \rho_{\alpha} C_{\alpha}^k \vec{u}_{\alpha} \quad (3.32)$$

Où M^k est la masse molaire de l'espèce k , D_{α}^k est le coefficient de diffusion de l'espèce k dans la phase α , t_{α} , Z et I_{α} sont respectivement le nombre de transfert des espèces dans la phase α , le nombre de charges transférées au cours de la réaction électrochimique et la densité de courant.

Les trois termes de droite de l'équation (3.32) indiquent respectivement les transferts d'espèces par diffusion, par migration et par convection.

3.3.2.3. Équations de conservation de la quantité de mouvement

Les équations de conservation de la quantité de mouvement s'écrivent dans la phase fluide α :

$$\frac{\partial(\rho_\alpha \vec{u}_\alpha)}{\partial t} + \text{div}(\rho_\alpha \vec{u}_\alpha \vec{u}_\alpha) = \text{div}(\vec{\tau}_\alpha) - \text{grad} P_\alpha + \vec{b}_\alpha \quad (3.33)$$

Où P_α , $\vec{\tau}_\alpha$ et \vec{b}_α sont respectivement la pression dans la phase α , le tenseur des contraintes visqueuses et la résultante des forces volumiques appliquées sur la phase α .

Le tenseur des contraintes visqueuses est donné par:

$$\vec{\tau}_\alpha = \mu_\alpha \left[\text{Grad}(\vec{u}_\alpha) + (\text{Grad}(\vec{u}_\alpha))^t \right] \quad (3.34)$$

Où l'exposant t représente la transposée.

L'écoulement dans les électrodes poreuses est très lent, on peut alors négliger les termes d'inerties. En plus, si on suppose que l'écoulement est en régime quasi-stationnaire et que les forces volumiques se réduisent à la force de gravité $\rho_\alpha \vec{g}$, les équations de conservation de la quantité de mouvement s'écrivent :

❖ *Dans la phase fluide*

$$0 = \rho_\alpha \vec{g} - \text{grad}(P_\alpha) + \text{div}(\vec{\tau}_\alpha) \quad (3.35)$$

❖ *Dans la phase solide*

$$\vec{u}_s = \vec{0} \quad (3.36)$$

3.3.2.4. Équations de conservation de la charge

Les réactions électrochimiques se produisent aux interfaces électrode/membrane. Par conséquent, aucune charge n'est produite ou consommée dans chaque phase:

$$\text{div}(\vec{I}_\alpha) = 0 \quad (3.37)$$

\vec{I}_α est le vecteur densité de courant dans la phase α .

A l'interface entre deux phases, on a:

$$\vec{I}_\alpha \cdot \vec{n}_\alpha = -\sum_k I_{nk} \quad (3.38)$$

I_{nk} est la densité de courant de la $k^{\text{ème}}$ réaction.

Le transport de charges dans la phase solide de l'électrode est régi par la loi d'Ohm:

$$\vec{I}_s = -\sigma \text{grad}(\phi_s) \quad (3.39)$$

\overline{I}_s et ϕ_s sont respectivement la densité de courant et le potentiel électrique dans la phase solide et σ la conductivité électronique du solide.

Dans la membrane, le transport de charge est assuré par les protons qui se déplacent par diffusion et par migration. La loi d'Ohm exprime les effets combinés des gradients de concentration et de potentiel:

$$\overline{I}_e = -\kappa \overline{grad}(\phi_e) - \kappa_D \overline{grad}(\ln(C_e)) \quad (3.40)$$

\overline{I}_e est la densité de courant dans la membrane, κ est la conductivité effective de la membrane, κ_D est la conductivité de diffusion qui exprime le taux de mouvement des particules chargées sous l'effet de la diffusion de l'espèce ionique et C_e est la concentration molaire de l'ion dans la membrane.

3.3.2.5. Équations de conservation de l'énergie

Les équations de conservation de l'énergie sont obtenues en effectuant des bilans enthalpiques sur le milieu. La dissipation visqueuse, les effets de compressibilité et les échanges radiatifs sont supposés négligeables.

Pour une phase α , l'équation de conservation de l'énergie est donnée par [115]:

$$\frac{\partial(\rho_\alpha c_{p\alpha} T_\alpha)}{\partial t} + \text{div}(\rho_\alpha c_{p\alpha} \overline{u}_\alpha T_\alpha + \overline{q}_\alpha) = \sum_k H_\alpha \text{div}(\overline{J}_\alpha^k) \quad (3.41)$$

Avec:

ρ_α , $c_{p\alpha}$ et T_α sont respectivement la masse volumique, la chaleur spécifique et la température de la phase α .

H_α est l'enthalpie massique des espèces chargées dans la phase α et \overline{J}_α^k est la densité de flux massique définie par l'équation (3.32).

Dans le cas général, le flux de chaleur \overline{q}_α inclut le flux conductif, le flux causé par l'interdiffusion des espèces et l'effet Dufour. En négligeant l'effet Dufour, le flux de chaleur est donné par [116]:

$$\overline{q}_\alpha = -\lambda_\alpha \overline{grad}(T_\alpha) + \sum_k \overline{J}_\alpha^k H_\alpha \quad (3.42)$$

λ_α est la conductivité thermique de la phase α .

En remplaçant l'expression du flux de chaleur \overline{q}_α dans l'équation (3.41), on aura:

$$\frac{\partial(\rho_\alpha c_{p\alpha} T_\alpha)}{\partial t} + \text{div}(\rho_\alpha c_{p\alpha} \overline{u}_\alpha T_\alpha - \lambda_\alpha \overline{grad}(T_\alpha)) = -\sum_k \overline{J}_\alpha^k \overline{grad}(H_\alpha) \quad (3.43)$$

L'enthalpie massique H_α de l'espèce chargée k dans la phase α est donnée par [116]:

$$H_\alpha = \frac{1}{M_\alpha} \left[\mu_\alpha - T_\alpha \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} \right] \quad (3.44)$$

Où μ_α est le potentiel électrochimique défini par:

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^0 + RT \ln \left(\frac{a_\alpha}{a_\alpha^0} \right) + zF\phi_\alpha \quad (3.45)$$

Avec

μ_α^0 le potentiel électrochimique standard, a_α et a_α^0 sont respectivement l'activité des espèces dans la phase α et celle à l'état standard;

z , F et ϕ_α sont respectivement le nombre de charges transférés au cours de la réaction, la constante de Faraday et le potentiel électrique dans la phase α .

En utilisant l'équation (3.45), on obtient pour le gradient de l'enthalpie molaire:

$$\overline{\text{grad}}(H_\alpha) = \frac{1}{M_\alpha} \overline{\text{grad}} \left[-RT^2 \frac{\partial \left(\ln \left(\frac{a_\alpha}{a_\alpha^0} \right) \right)}{\partial T} + zF \left(\phi_\alpha - T \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial T} \right) \right] \quad (3.46)$$

Le premier terme à droite est généralement négligeable [117-118]. En supposant le potentiel électrique ϕ_α indépendant de la température, l'équation (3.46) devient:

$$\overline{\text{grad}}(H_\alpha) = \frac{zF}{M_\alpha} \overline{\text{grad}}(\phi_\alpha) \quad (3.47)$$

En remplaçant le gradient de l'enthalpie molaire par son expression (3.47) dans l'équation d'énergie, on aura:

$$\frac{\partial(\rho_\alpha c_{P\alpha} T_\alpha)}{\partial t} + \text{div}(\rho_\alpha c_{P\alpha} \overline{u}_\alpha T_\alpha - \lambda_\alpha \overline{\text{grad}}(T_\alpha)) = -\frac{zF}{M_\alpha} \sum_k \overline{J}_\alpha^k \overline{\text{grad}}(\phi_\alpha) \quad (3.48)$$

Le courant traversant une phase α résulte de la diffusion et de la migration des espèces ioniques dans cette phase et il est donné par [114]:

$$\overline{I}_\alpha = \frac{1}{M_\alpha} \sum_k zF \overline{J}_\alpha^k \quad (3.49)$$

L'équation (3.43) peut être écrite sous la forme suivante:

$$\frac{\partial(\rho_\alpha c_{P\alpha} T_\alpha)}{\partial t} + \text{div}(\rho_\alpha c_{P\alpha} \overline{u}_\alpha T_\alpha) = \text{div}(\lambda_\alpha \overline{\text{grad}}(T_\alpha)) - \overline{I}_\alpha \overline{\text{grad}}(\phi_\alpha) \quad (3.50)$$

Le terme $\overline{T_\alpha grad}(\phi_\alpha)$ exprime la dissipation de l'énergie électrique sous forme d'énergie thermique : l'effet Joule.

Dans une pile à combustible, les réactions électrochimiques se produisent aux niveaux des interfaces électrode/membrane. L'équilibre thermique à l'interface électrode/membrane se traduit par la relation suivante [115]:

$$\lambda_\alpha \overline{grad}(T_\alpha) \overline{n}_\alpha + \lambda_\beta \overline{grad}(T_\beta) \overline{n}_\beta = \frac{\sum_j a_{sj} \overline{i}_{nj} (\eta_j + \Pi_j) + (H_\alpha - H_\beta) \Gamma_{\alpha\beta}}{a_{\alpha\beta}} \quad (3.51)$$

Avec

\overline{n}_α et \overline{n}_β les normales sortantes des phases α et β ;

a_{sj} est la surface spécifique active de la $j^{\text{ème}}$ réaction;

\overline{i}_{nj} et la densité de courant de la $j^{\text{ème}}$ réaction;

$\Gamma_{\alpha\beta}$ est le taux de transformation de phase à l'interface $\alpha - \beta$;

H_α est l'enthalpie de la phase α

$a_{\alpha\beta}$ est la surface spécifique de l'interface $\alpha - \beta$.

Dans l'équation précédente, le terme $\overline{i}_{nj} \eta_j$ exprime la génération de chaleur causée par l'irréversibilité des réactions électrochimiques. Le terme $\overline{i}_{nj} \Pi_j$ exprime les réversibilités des réactions dues aux variations d'entropies au niveau des électrodes. Le terme $\frac{(H_\alpha - H_\beta) \Gamma_{\alpha\beta}}{a_{\alpha\beta}}$ traduit les variations des enthalpies des réactions électrochimiques au niveau des électrodes.

3.3.3. Equations de conservation à l'échelle macroscopique

Les équations de conservation à l'échelle macroscopique sont obtenues en intégrant les équations microscopiques sur le volume élémentaire représentatif V et en appliquant les deux théorèmes de Slattery et de Whitaker :

3.3.3.1. Equations de conservation de la masse

❖ Phase fluide

La moyenne de l'équation de conservation de la masse du fluide sur le volume élémentaire représentatif V s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_\alpha \rangle + \text{div} \langle \rho_\alpha \vec{u}_\alpha \rangle = \dot{m}_\alpha \quad (3.52)$$

Avec

$$\dot{m}_\alpha = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha (\vec{W}_{\alpha\beta} - \vec{u}_\alpha) \cdot \vec{n}_{\alpha\beta} ds \quad (3.53)$$

\dot{m}_α représente la masse apparue ou disparue par unité de temps et par unité de volume à l'interface $\alpha - \beta$.

Les fluctuations de la masse sont supposées négligeables ($\rho_\alpha \approx \rho_\alpha$)

Donc l'équation précédente devient:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_\alpha \rho_\alpha) + \text{div} (\rho_\alpha \vec{u}_\alpha) = \dot{m}_\alpha \quad (3.54)$$

$$\varepsilon_\alpha = \varepsilon S_\alpha$$

Avec :

ε : porosité

S_α : saturation de la phase α .

En utilisant le théorème des valeurs moyennes sur les intégrales, le terme \dot{m}_α peut s'exprimer sous la forme suivante:

$$\dot{m}_\alpha = a_{\alpha\beta} \rho_\alpha \overline{W}_{n\alpha\beta} \quad (3.55)$$

Avec: $a_{\alpha\beta} = \frac{S_{\alpha\beta}}{V}$ le rapport de la surface d'interface par le volume élémentaire représentatif,

$\overline{W}_{n\alpha\beta}$ la vitesse moyenne normale à l'interface $\alpha - \beta$ dirigée à l'extérieur de la phase α .

❖ Phase solide

A l'interface solide/électrolyte (s-e), le changement de la structure de l'électrode est provoqué par les transformations des espèces lors des réactions électrochimiques. Par conséquent, la vitesse moyenne normale à l'interface s-e est définie par:

$$\overline{W}_{nse} = \sum_j \sum_{\text{espèces}} \left(\frac{S_j}{n_j F} \bar{i}_{nj} \bar{V}_s \right) \quad (3.56)$$

Où n_j , S_j et \bar{V}_s sont respectivement le nombre d'électrons transférés au cours de la $j^{\text{ème}}$ réaction, le coefficient stoechiométrique des espèces et le volume molaire partiel des espèces dans la phase solide.

La vitesse moyenne \overline{W}_{nse} est le produit du taux de production des espèces à l'interface s-e par le volume molaire partiel des espèces dans la phase solide.

Le taux de production des espèces est donné par la loi de Faraday :

$$r_{se} = \sum_j \frac{S_j}{n_j F} i_{nj} \quad (3.57)$$

En tenant compte de tout ce qui précède l'équation (3.55) devient:

$$\dot{m}_s = a_{se} \rho_s \sum_j \sum_{\text{espèces}} \left(\frac{S_j}{n_j F} \overline{i_{nj}} \overline{V}_s \right) \quad (3.58)$$

Où a_{se} est le rapport de la surface d'interface solide/électrolyte par le volume élémentaire représentatif.

En appliquant l'équation (3.54) dans la phase solide de l'électrode poreuse et en utilisant

l'expression (3.57) de \dot{m}_s on aura:

$$\frac{\partial(\varepsilon_\alpha \prec \rho_\alpha \succ^s)}{\partial t} = a_{se} \rho_s \sum_j \sum_{\text{espèces}} \left(\frac{S_j}{n_j F} \overline{i_{nj}} \overline{V}_s \right) \quad (3.59)$$

3.3.3.2. Equations de conservation de l'espèce

La moyenne de l'équation de conservation de l'espèce sur le volume élémentaire représentatif V s'écrit :

$$\prec \frac{\partial(\rho_\alpha C_\alpha^k)}{\partial t} \succ + \prec \text{div} \left(\vec{J}_\alpha^k \right) \succ = 0 \quad (3.60)$$

L'utilisation du théorème de transport conduit à:

$$\begin{aligned} \prec \frac{\partial(\rho_\alpha C_\alpha^k)}{\partial t} \succ &= \frac{\partial \prec (\rho_\alpha C_\alpha^k) \succ}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha C_\alpha^k \vec{W}_{\alpha\beta} \vec{n}_{\alpha\beta} ds \\ &= \frac{\partial(\varepsilon_\alpha \prec \rho_\alpha \succ^\alpha \prec C_\alpha^k \succ^\alpha)}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha C_\alpha^k \vec{W}_{\alpha\beta} \vec{n}_{\alpha\beta} ds \end{aligned}$$

Compte tenu du théorème de Slattery on a:

$$\begin{aligned} \prec \text{div} \left(\vec{J}_\alpha^k \right) \succ &= \text{div} \prec \vec{J}_\alpha^k \succ + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \vec{J}_\alpha^k \vec{n}_{\alpha\beta} ds \\ \prec \vec{J}_\alpha^k \succ &= \prec -\rho_\alpha D_\alpha^k \overrightarrow{\text{grad}}(C_\alpha^k) + M^k \frac{t_\alpha}{zF} \vec{I}_\alpha + \rho_\alpha C_\alpha^k \vec{u}_\alpha \succ \\ &= \prec -\rho_\alpha D_\alpha^k \overrightarrow{\text{grad}}(C_\alpha^k) \succ + \prec M^k \frac{t_\alpha}{zF} \vec{I}_\alpha \succ + \prec \rho_\alpha C_\alpha^k \vec{u}_\alpha \succ \end{aligned}$$

$$= - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle D_\alpha^k \overline{\text{grad}}(C_\alpha^k) \rangle + M^k \frac{t_\alpha}{zF} \langle \vec{I}_\alpha \rangle + \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle C_\alpha^k \vec{u}_\alpha \rangle$$

En supposant que le terme $\langle D_\alpha^k \overline{\text{grad}}(C_\alpha^k) \rangle$ peut être exprimé comme un flux de diffusion:

$$\langle \rho_\alpha D_\alpha^k \overline{\text{grad}}(C_\alpha^k) \rangle = \varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha D_\alpha^{k,eff} \overline{\text{grad}} \langle C_\alpha^k \rangle^\alpha \quad (3.61)$$

Le terme convectif $\langle C_\alpha^k \vec{u}_\alpha \rangle$ peut être exprimé comme le produit de la concentration massique et de la vitesse moyenne plus un terme de dispersion hydrodynamique traduisant la variation de la vitesse et de la concentration des espèces à l'échelle microscopique :

$$\langle C_\alpha^k \vec{u}_\alpha \rangle = \langle C_\alpha^k \rangle^\alpha \langle \vec{u}_\alpha \rangle + \langle C_\alpha^{k'} \vec{u}_\alpha' \rangle \quad (3.62)$$

Le terme de dispersion est modélisé comme étant un terme diffusif :

$$\langle C_\alpha^{k'} \vec{u}_\alpha' \rangle = -\varepsilon_\alpha D_a \overline{\text{grad}} \langle C_\alpha^k \rangle^\alpha \quad (3.63)$$

Où D_a est un coefficient de diffusion représentant l'effet de la dispersion axiale du à l'écoulement.

La moyenne de la densité du flux des espèces s'écrit alors:

$$\begin{aligned} \langle \vec{J}_\alpha^k \rangle = & -\varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle D_\alpha^k \overline{\text{grad}}(C_\alpha^k) \rangle + M^k \frac{t_\alpha}{zF} \langle \vec{I}_\alpha \rangle + \langle C_\alpha^k \rangle^\alpha \langle \vec{u}_\alpha \rangle \\ & - \varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha D_a \overline{\text{grad}} \langle C_\alpha^k \rangle^\alpha \end{aligned}$$

L'équation (3.60) devient donc :

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle C_\alpha^k \rangle^\alpha)}{\partial t} + \text{div} (\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle C_\alpha^k \rangle^\alpha \langle \vec{u}_\alpha \rangle) = \\ \text{div} \left[\varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha (D_\alpha^{k,*} + D_a \langle \rangle^\alpha) \overline{\text{grad}} (\langle C_\alpha^k \rangle^\alpha) \right] - \text{div} \left(\varepsilon_\alpha M^k \frac{t_\alpha}{zF} \langle \vec{I}_\alpha \rangle^\alpha \right) + S_C \end{aligned} \quad (3.64)$$

Avec:

$$S_C = \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \left(\rho_\alpha C_\alpha^k \vec{W}_{\alpha\beta} - \vec{J}_\alpha^k \right) \vec{n}_{\alpha\beta} ds$$

3.3.3.3. Equations de conservation de la quantité de mouvement

La moyenne de l'équation de conservation de la quantité de mouvement (3.31) conduit à :

$$\langle \frac{\partial (\rho_\alpha \vec{u}_\alpha)}{\partial t} \rangle + \langle \text{div} (\rho_\alpha \vec{u}_\alpha \vec{u}_\alpha) \rangle = - \langle \overline{\text{grad}}(P_\alpha) \rangle + \langle \text{div} (\vec{\tau}_\alpha) \rangle + \langle \vec{b}_\alpha \rangle + \langle \rho_\alpha \vec{g} \rangle \quad (3.65)$$

Compte tenu du théorème de transport on a:

$$\overline{\left\langle \frac{\partial(\rho_\alpha \vec{u}_\alpha)}{\partial t} \right\rangle} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\overline{\left\langle \rho_\alpha \vec{u}_\alpha \right\rangle} \right) - \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha \vec{u}_\alpha \overline{W_{\alpha\beta}} \vec{n}_{\alpha\beta} ds$$

En supposant que la fluctuation de la masse est nulle $\rho_\alpha = \overline{\rho_\alpha}$, on aura:

$$\overline{\left\langle \frac{\partial(\rho_\alpha \vec{u}_\alpha)}{\partial t} \right\rangle} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\overline{\left\langle \rho_\alpha \right\rangle} \overline{\left\langle \vec{u}_\alpha \right\rangle} \right) - \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha \vec{u}_\alpha \overline{W_{\alpha\beta}} \vec{n}_{\alpha\beta} ds$$

L'utilisation du théorème de Slattery conduit à:

$$\begin{aligned} \overline{\left\langle \text{div}(\rho_\alpha \vec{u}_\alpha \vec{u}_\alpha) \right\rangle} &= \text{div} \left(\overline{\left\langle \rho_\alpha \vec{u}_\alpha \vec{u}_\alpha \right\rangle} \right) + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha \vec{u}_\alpha \vec{u}_\alpha \vec{n}_{\alpha\beta} ds \\ &= \text{div} \left(\overline{\left\langle \rho_\alpha \right\rangle} \overline{\left\langle \vec{u}_\alpha \vec{u}_\alpha \right\rangle} \right) + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha \vec{u}_\alpha \vec{u}_\alpha \vec{n}_{\alpha\beta} ds \end{aligned}$$

En introduisant les fluctuations:

$$\vec{u}_\alpha = \overline{\left\langle \vec{u}_\alpha \right\rangle} + \vec{u}'_\alpha \quad \text{et} \quad \overline{\left\langle \vec{u}'_\alpha \right\rangle} = \vec{0}$$

On aura:

$$\begin{aligned} \overline{\left\langle \text{div}(\rho_\alpha \vec{u}_\alpha \vec{u}_\alpha) \right\rangle} &= \text{div} \left(\overline{\left\langle \rho_\alpha \right\rangle} \overline{\left\langle \vec{u}_\alpha \vec{u}_\alpha \right\rangle} \right) + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha \vec{u}_\alpha \vec{u}_\alpha \vec{n}_{\alpha\beta} ds \\ &\quad + \text{div} \left(\overline{\left\langle \rho_\alpha \right\rangle} \overline{\left\langle \vec{u}'_\alpha \vec{u}'_\alpha \right\rangle} \right) \\ &= \text{div} \left(\overline{\left\langle \rho_\alpha \right\rangle} \overline{\left\langle \vec{u}_\alpha \vec{u}_\alpha \right\rangle} \right) + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha \vec{u}_\alpha \vec{u}_\alpha \vec{n}_{\alpha\beta} ds \\ &\quad + \text{div} \left(\overline{\left\langle \rho_\alpha \right\rangle} \overline{\left\langle (\vec{u}_\alpha - \overline{\left\langle \vec{u}_\alpha \right\rangle}) (\vec{u}_\alpha - \overline{\left\langle \vec{u}_\alpha \right\rangle}) \right\rangle} \right) \\ &\quad \overline{\left\langle \text{grad}(P_\alpha) \right\rangle} = \overline{\left\langle \text{grad}(\varepsilon_\alpha \left\langle P_\alpha \right\rangle) \right\rangle} + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} P_\alpha \vec{n}_{\alpha\beta} ds \\ &\quad = \varepsilon_\alpha \overline{\left\langle \text{grad}(\left\langle P_\alpha \right\rangle) \right\rangle} + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} P_\alpha \vec{n}_{\alpha\beta} ds \\ &\quad \overline{\left\langle \text{div}(\vec{\tau}_\alpha) \right\rangle} = \text{div} \left(\overline{\left\langle \vec{\tau}_\alpha \right\rangle} \right) + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \vec{\tau}_\alpha \vec{n}_{\alpha\beta} ds \\ &\quad \overline{\left\langle b_\alpha \right\rangle} = \varepsilon_\alpha \overline{\left\langle b_\alpha \right\rangle} \end{aligned}$$

En remplaçant les relations précédentes dans l'équation (3.65), on obtient:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \bar{u}_\alpha \rangle) + \text{div} (\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \bar{u}_\alpha \rangle \langle \bar{u}_\alpha \rangle) = -\varepsilon_\alpha \overline{\text{grad}} (\langle P_\alpha \rangle^\alpha) \\ + \varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \bar{g} + \varepsilon_\alpha \langle \bar{b}_\alpha \rangle^\alpha + \text{div} (\langle \bar{\tau}_\alpha \rangle + \langle \bar{\tau}_\alpha^t \rangle) + \dot{M}_{\alpha\beta}^d + \dot{M}_{\alpha\beta}^m \end{aligned} \quad (3.66)$$

Avec:

$$\langle \bar{\tau}_\alpha^t \rangle = -\rho_\alpha \langle (\bar{u}_\alpha - \langle \bar{u}_\alpha \rangle) (\bar{u}_\alpha - \langle \bar{u}_\alpha \rangle) \rangle \quad (3.67)$$

$$\dot{M}_{\alpha\beta}^d = \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} (\bar{\tau}_\alpha - P_\alpha) \bar{n}_{\alpha\beta} ds \quad (3.68)$$

$$\dot{M}_{\alpha\beta}^m = \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha \bar{u}_\alpha (\overline{W}_{\alpha\beta} - \bar{u}_\alpha) \bar{n}_{\alpha\beta} ds \quad (3.69)$$

$\langle \bar{\tau}_\alpha^t \rangle$ représente le tenseur des contraintes de cisaillement dispersif, $\dot{M}_{\alpha\beta}^d$ est le taux de transfert de quantité de mouvement du aux effets combinés de la viscosité et de la pression et $\dot{M}_{\alpha\beta}^m$ le taux de quantité de mouvement du au mouvement d'interface,

En supposant que $\langle \bar{\tau}_\alpha \rangle + \langle \bar{\tau}_\alpha^t \rangle$ et $\dot{M}_{\alpha\beta}^d + \dot{M}_{\alpha\beta}^m$ peuvent s'écrire sous la forme:

$$\langle \bar{\tau}_\alpha \rangle + \langle \bar{\tau}_\alpha^t \rangle = \mu_\alpha^{\text{eff}} \varepsilon_\alpha \overline{\text{Grad}} (\langle \bar{u}_\alpha \rangle) \quad (3.70)$$

$$\left(\dot{M}_{\alpha\beta}^d + \dot{M}_{\alpha\beta}^m \right) = -\varepsilon_\alpha \frac{\mu_\alpha}{K k_{r\alpha}} \langle \bar{u}_\alpha \rangle \quad (3.71)$$

Où μ_α^{eff} est la viscosité effective de la phase α , K est la perméabilité absolue de l'électrode et $k_{r\alpha}$ est la perméabilité relative à la phase α .

Ainsi, on aura:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \bar{u}_\alpha \rangle) + \text{div} (\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \bar{u}_\alpha \rangle \langle \bar{u}_\alpha \rangle) = -\varepsilon_\alpha \overline{\text{grad}} (\langle P_\alpha \rangle^\alpha) + \varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \bar{g} \\ + \varepsilon_\alpha \langle \bar{b}_\alpha \rangle^\alpha + \text{div} \left(\mu_\alpha^{\text{eff}} \varepsilon_\alpha \overline{\text{Grad}} (\langle \bar{u}_\alpha \rangle) \right) - \varepsilon_\alpha \frac{\mu_\alpha}{K k_{r\alpha}} \langle \bar{u}_\alpha \rangle \end{aligned} \quad (3.72)$$

Il est clair que si on suppose que les termes d'inertie sont négligeables, que les forces volumiques se réduisent aux forces de gravité et que les effets visqueux sont négligeables, on se ramène en régime stationnaire à la loi de Darcy généralisée:

Dans la phase fluide

$$\langle \vec{u}_\alpha \rangle = -\frac{Kk_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \left(\overline{\text{grad}} \langle p_\alpha \rangle^\alpha - \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \vec{g} \right) \quad (3.73)$$

Dans la phase solide

$$\langle \vec{u}_s \rangle = \vec{0} \quad (3.74)$$

3.3.3.4. Equation de conservation de la charge

La moyenne de l'équation de conservation de charge à l'échelle microscopique est donnée par :

$$\langle \text{div} (\vec{I}_\alpha) \rangle = 0 \quad (3.75)$$

$$\text{div} (\langle \vec{I}_\alpha \rangle) + \frac{1}{V} \int_{s_{\alpha\beta}} \vec{I}_\alpha \vec{n}_{\alpha\beta} ds = 0 \quad (3.76)$$

$$\text{div} (\langle \vec{I}_\alpha \rangle) = I_{\alpha\beta} \quad (3.77)$$

Avec

$$I_{\alpha\beta} = -\frac{1}{V} \int_{s_{\alpha\beta}} \vec{I}_\alpha \vec{n}_{\alpha\beta} ds \quad (3.78)$$

$I_{\alpha\beta}$ est le courant à l'interface par unité de volume.

➤ *Pour l'électrode*

La moyenne de la loi d'Ohm (3.39) donne :

$$\langle \vec{I}_s \rangle = -\langle \sigma \overline{\text{grad}} (\phi_s) \rangle = -\varepsilon_s \sigma^{eff} \overline{\text{grad}} \langle (\phi_s) \rangle^s \quad (3.79)$$

En introduisant une conductivité électronique effective σ^{eff} de la phase solide, on aura:

$$\langle \vec{I}_s \rangle = -\varepsilon_s \sigma^{eff} \overline{\text{grad}} \langle (\phi_s) \rangle^s$$

En remplaçant la moyenne de la loi d'Ohm dans l'équation (3.77), on obtient:

$$\text{div} (\varepsilon_s \sigma^{eff} \overline{\text{grad}} \langle (\phi_s) \rangle^s) = -I_{s\beta} \quad (3.80)$$

➤ *Pour l'électrolyte*

La moyenne de l'équation (3.40) conduit à:

$$\langle \vec{I}_e \rangle = -\langle \kappa \overline{\text{grad}} (\phi_e) \rangle - \langle \kappa_D \overline{\text{grad}} (\ln(C_e)) \rangle \quad (3.81)$$

En introduisant des conductivités effectives κ^{eff} et κ_D^{eff} telles que :

$$\langle \vec{I}_e \rangle = -\varepsilon_e \kappa^{eff} \overline{\text{grad}} \langle (\phi_e) \rangle^e - \varepsilon_e \kappa_D^{eff} \overline{\text{grad}} (\langle \ln(C_e) \rangle^e)$$

l'équation (3.77) devient:

$$\text{div} \left[\kappa^{eff} \overline{\text{grad}} \langle (\phi_e) \rangle^e + \kappa_D^{eff} \overline{\text{grad}} (\langle \ln(C_e) \rangle^e) \right] = -I_{e\beta} \quad (3.82)$$

En faisant l'approximation:

$$\langle \ln(C_e) \rangle^e = \ln(\langle C_e \rangle^e) \quad (3.83)$$

l'équation (3.82) devient:

$$\text{div} \left[\varepsilon_e \kappa^{\text{eff}} \overline{\text{grad}} \langle \phi_e \rangle^e \right] + \text{div} \left[\varepsilon_e \kappa_D^{\text{eff}} \overline{\text{grad}} \left(\ln(\langle C_e \rangle^e) \right) \right] = -I_{e\beta} \quad (3.84)$$

3.3.3.5. Equations de conservation de l'énergie

A l'échelle macroscopique, l'équation de conservation de l'énergie s'écrit:

$$\langle \frac{\partial(\rho_\alpha c_{P\alpha} T_\alpha)}{\partial t} \rangle + \langle \text{div}(\rho_\alpha c_{P\alpha} \overline{u_\alpha} T_\alpha) \rangle = \langle \text{div}(\lambda_\alpha \overline{\text{grad}}(T_\alpha)) \rangle - \langle \overline{I_\alpha} \overline{\text{grad}}(\phi_\alpha) \rangle \quad (3.85)$$

$$(1) \quad (2) \quad (3) \quad (4)$$

$$\begin{aligned} (1) &= \langle \frac{\partial(\rho_\alpha c_{P\alpha} T_\alpha)}{\partial t} \rangle = \frac{\partial \langle \rho_\alpha c_{P\alpha} T_\alpha \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha c_{P\alpha} T_\alpha \overline{W_{\alpha\beta}} \overline{n_{\alpha\beta}} ds \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \left[c_{P\alpha} \varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle T_\alpha \rangle^\alpha \right] - \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha c_{P\alpha} T_\alpha \overline{W_{\alpha\beta}} \overline{n_{\alpha\beta}} ds + \frac{\partial}{\partial t} \left[c_{P\alpha} \langle \rho_\alpha T_\alpha \rangle \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) &= \langle \text{div}(\rho_\alpha c_{P\alpha} \overline{u_\alpha} T_\alpha) \rangle = \text{div} \langle \rho_\alpha c_{P\alpha} \overline{u_\alpha} T_\alpha \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha c_{P\alpha} \overline{u_\alpha} T_\alpha \overline{n_{\alpha\beta}} ds \\ &= \text{div} \left[c_{P\alpha} \left(\langle \rho_\alpha \overline{u_\alpha} \rangle \langle T_\alpha \rangle^\alpha + \langle (\rho_\alpha \overline{u_\alpha})' T_\alpha \rangle \right) \right] + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha c_{P\alpha} \overline{u_\alpha} T_\alpha \overline{n_{\alpha\beta}} ds \end{aligned}$$

Le terme de dispersion est modélisé comme étant un terme diffusif :

$$c_{P\alpha} \langle (\rho_\alpha \overline{u_\alpha})' T_\alpha \rangle = -\lambda_{\alpha\alpha} \overline{\text{grad}}(\langle T_\alpha \rangle^\alpha) \quad (3.86)$$

Où $\lambda_{\alpha\alpha}$ est un coefficient qui représente l'effet de la dispersion hydrodynamique résultant des variations à l'échelle microscopique de la vitesse et de la température.

$$\begin{aligned} (2) &= \text{div} \langle \rho_\alpha c_{P\alpha} \overline{u_\alpha} T_\alpha \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha c_{P\alpha} \overline{u_\alpha} T_\alpha \overline{n_{\alpha\beta}} ds \\ &= \text{div} \left[c_{P\alpha} \langle \rho_\alpha \overline{u_\alpha} \rangle \langle T_\alpha \rangle^\alpha - \lambda_{\alpha\alpha} \overline{\text{grad}}(\langle T_\alpha \rangle^\alpha) \right] + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha c_{P\alpha} \overline{u_\alpha} T_\alpha \overline{n_{\alpha\beta}} ds \\ &= \text{div} \left[c_{P\alpha} \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \langle \overline{u_\alpha} \rangle \langle T_\alpha \rangle^\alpha - \lambda_{\alpha\alpha} \overline{\text{grad}}(\langle T_\alpha \rangle^\alpha) \right] + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha c_{P\alpha} \overline{u_\alpha} T_\alpha \overline{n_{\alpha\beta}} ds \\ (3) &= \langle \text{div}(\lambda_\alpha \overline{\text{grad}}(T_\alpha)) \rangle = \text{div}(\langle \lambda_\alpha \overline{\text{grad}}(T_\alpha) \rangle) + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \lambda_\alpha \overline{\text{grad}}(T_\alpha) \overline{n_{\alpha\beta}} ds \\ (3) &= \langle \text{div}(\lambda_\alpha \overline{\text{grad}}(T_\alpha)) \rangle = \text{div}(\langle \lambda_\alpha \overline{\text{grad}}(T_\alpha) \rangle) + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \lambda_\alpha \overline{\text{grad}}(T_\alpha) \overline{n_{\alpha\beta}} ds \end{aligned}$$

Nous supposons que le terme de conduction $\overline{\lambda_\alpha \text{grad}(T_\alpha)}$ peut être exprimé comme étant un flux diffusif en introduisant une conductivité thermique effective $\lambda_\alpha^{\text{eff}}$ tel que:

$$\overline{\lambda_\alpha \text{grad}(T_\alpha)} = \varepsilon_\alpha \lambda_\alpha^{\text{eff}} \overline{\text{grad}(T_\alpha)} \quad (3.87)$$

$$\begin{aligned} (4) &= \overline{I_\alpha \text{grad}(\phi_\alpha)} = \overline{\left(\overline{I_\alpha} \overline{\text{grad}(\phi_\alpha)} + \overline{I_\alpha'} \text{grad}(\phi_\alpha') \right)} \\ &= \overline{\overline{I_\alpha} \overline{\text{grad}(\phi_\alpha)} + \overline{I_\alpha'} \text{grad}(\phi_\alpha')} \\ &= \overline{\overline{I_\alpha} \overline{\text{grad}(\phi_\alpha)}} + \overline{\overline{I_\alpha'} \text{grad}(\phi_\alpha')} \end{aligned}$$

En supposant que le gradient de la moyenne du potentiel reste constant dans le volume élémentaire représentatif V, on aura:

$$\begin{aligned} (4) &= \overline{\overline{I_\alpha} \overline{\text{grad}(\phi_\alpha)}} + \overline{\overline{I_\alpha'} \text{grad}(\phi_\alpha')} + \overline{\overline{I_\alpha'} \text{grad}(\phi_\alpha')} \\ &= \overline{\overline{I_\alpha} \overline{\text{grad}(\phi_\alpha)}} + \underbrace{\overline{\overline{I_\alpha'} \text{grad}(\phi_\alpha')}}_0 + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \phi_\alpha' \overline{n_{\alpha\beta}} ds \\ &= \overline{\overline{I_\alpha} \overline{\text{grad}(\phi_\alpha)}} + \overline{\overline{I_\alpha'} \text{grad}(\phi_\alpha')} + \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} (\phi_\alpha - \overline{\phi_\alpha}) \overline{n_{\alpha\beta}} ds \\ &\quad + \left[\frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} (\overline{I_\alpha} - \overline{I_\alpha'}) \overline{\text{grad}(\phi_\alpha - \overline{\phi_\alpha})} dV \right] \end{aligned}$$

Compte tenu du développement précédent, l'équation (3.85) s'écrit alors:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[c_{P\alpha} \varepsilon_\alpha \overline{\rho_\alpha} \overline{T_\alpha} \right] + \text{div} \left(c_{P\alpha} \varepsilon_\alpha \overline{\rho_\alpha} \overline{u_\alpha} \overline{T_\alpha} \right) &= \text{div} \left(\varepsilon_\alpha \left(\lambda_\alpha^{\text{eff}} + \lambda_{\alpha\alpha} \right) \overline{\text{grad}(\phi_\alpha)} \right) \\ &\quad + Q_{\alpha\beta}^d + Q_{\alpha\beta}^S + Q_\alpha^{\text{Joule}} - \overline{\overline{I_\alpha'} \text{grad}(\phi_\alpha')} \end{aligned} \quad (3.88)$$

Avec:

$$Q_{\alpha\beta}^d = \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \lambda_\alpha \overline{\text{grad}(T_\alpha)} \overline{n_{\alpha\beta}} ds \quad (3.89)$$

$$Q_{\alpha\beta}^S = \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha c_{P\alpha} T_\alpha \left(\overrightarrow{W_{\alpha\beta}} - \overrightarrow{u_\alpha} \right) \overline{n_{\alpha\beta}} ds \quad (3.90)$$

$$Q_\alpha^{\text{Joule}} = - \overline{\overline{I_\alpha'} \text{grad}(\phi_\alpha')} - \left[\frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} (\overline{I_\alpha} - \overline{I_\alpha'}) \overline{\text{grad}(\phi_\alpha - \overline{\phi_\alpha})} dV \right] \quad (3.91)$$

$Q_{\alpha\beta}^d$ exprime l'échange thermique par conduction entre les phases α et β .

$Q_{\alpha\beta}^S$ exprime le transfert de chaleur à l'interface lors du mouvement d'interface à la vitesse

$\vec{W}_{\alpha\beta}$ et il est modélisé par [115]:

$$Q_{\alpha\beta}^S = c_{p\alpha} \bar{T}_{\alpha\beta} \dot{m}_{\alpha} \quad (3.91)$$

Où $\bar{T}_{\alpha\beta}$ et \dot{m}_{α} sont respectivement la température moyenne et le taux de changement de phase à l'interface.

Q_{α}^{Joule} traduit le transfert de chaleur par effet Joule sous l'effet des fluctuations du potentiel électrique et du courant.

On suppose dans la suite que: L'équilibre électrique est établi, la fluctuation du potentiel est nulle ($\phi_{\alpha} = \langle \phi_{\alpha} \rangle^{\alpha}$) et le terme source Q_{α}^{Joule} se réduit à zéro [115].

La somme des équations d'énergie moyennes des différentes phases s'écrit:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} [c_{p\alpha} \varepsilon_{\alpha} \langle \rho_{\alpha} \rangle^{\alpha} \langle T_{\alpha} \rangle^{\alpha}] + \text{div} (c_{p\alpha} \langle \rho_{\alpha} \rangle^{\alpha} \langle \vec{u}_{\alpha} \rangle^{\alpha} \langle T_{\alpha} \rangle^{\alpha}) \right\} &= \sum_{\alpha} \left\{ \text{div} (\varepsilon_{\alpha} (\lambda_{\alpha}^{eff} + \lambda_{\alpha\alpha}) \overline{\text{grad}} \langle T_{\alpha} \rangle^{\alpha}) \right\} \\ &+ \sum_{\alpha \neq \beta} \left\{ c_{p\alpha} \bar{T}_{\alpha\beta} \dot{m}_{\alpha} + Q_{\alpha\beta}^S + Q_{\alpha}^{Joule} - \langle \bar{T}_{\alpha} \rangle^{\alpha} \overline{\text{grad}} (\langle \phi_{\alpha} \rangle^{\alpha}) \right\} \\ &= \sum_{\alpha} \left\{ \text{div} (\varepsilon_{\alpha} (\lambda_{\alpha}^{eff} + \lambda_{\alpha\alpha}) \overline{\text{grad}} \langle T_{\alpha} \rangle^{\alpha}) \right\} + \sum_{\alpha \neq \beta} \left\{ \frac{1}{V} \int_{s_{\alpha\beta}} \lambda_{\alpha} \overline{\text{grad}} (T_{\alpha}) \vec{n}_{\alpha\beta} ds + c_{p\alpha} \bar{T}_{\alpha\beta} \dot{m}_{\alpha} \right\} \\ &- \sum_{\alpha} (\langle \bar{T}_{\alpha} \rangle^{\alpha} \overline{\text{grad}} (\langle \phi_{\alpha} \rangle^{\alpha})) \end{aligned} \quad (3.92)$$

D'après l'équation (3.51) on à:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \int_{s_{\alpha\beta}} \lambda_{\alpha} \overline{\text{grad}} (T_{\alpha}) \vec{n}_{\alpha\beta} ds &= \frac{1}{a_{\alpha\beta} V} \int_{s_{\alpha\beta}} \left(\sum_j a_{sj} \vec{i}_{nj} (\eta_j + \Pi_j) + (H_{\alpha} - H_{\beta}) \dot{m}_{\alpha} \right) \vec{n}_{\alpha\beta} ds \\ &- \frac{1}{V} \int_{s_{\alpha\beta}} \lambda_{\beta} \overline{\text{grad}} (T_{\beta}) \vec{n}_{\beta\alpha} ds \end{aligned} \quad (3.93)$$

Avec :

$$a_{\alpha\beta} = \frac{S_{\alpha\beta}}{V} \quad (3.94)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \int_{s_{\alpha\beta}} \lambda_{\alpha} \overline{\text{grad}} (T_{\alpha}) \vec{n}_{\alpha\beta} ds &= \frac{1}{S_{\alpha\beta}} \int_{s_{\alpha\beta}} \left(\sum_j a_{sj} \vec{i}_{nj} (\eta_j + \Pi_j) + (H_{\alpha} - H_{\beta}) \dot{m}_{\alpha} \right) \vec{n}_{\alpha\beta} ds \\ &- \frac{1}{V} \int_{s_{\alpha\beta}} \lambda_{\beta} \overline{\text{grad}} (T_{\beta}) \vec{n}_{\beta\alpha} ds \end{aligned} \quad (3.95)$$

Le terme $\frac{1}{V} \int_{s_{\alpha\beta}} \lambda_{\beta} \overline{\text{grad}}(T_{\beta}) \bar{n}_{\beta\alpha} ds$ peut être modélisé comme suit [119]:

$$\frac{1}{V} \int_{s_{\alpha\beta}} \lambda_{\beta} \overline{\text{grad}}(T_{\beta}) \bar{n}_{\beta\alpha} ds = h_{\beta\alpha} (\langle T_{\beta} \rangle^{\beta} - \langle T_{\alpha} \rangle^{\alpha}) a_{\alpha\beta} \quad (3.96)$$

Avec $h_{\beta\alpha}$ est le coefficient de transfert convectif entre les phases α et β .

Compte tenu des relations précédentes, l'équation (3.89) s'écrit:

$$Q_{\alpha\beta}^d = \frac{1}{S_{\alpha\beta}} \int_{s_{\alpha\beta}} \left(\sum_j a_{sj} \bar{i}_{nj} (\bar{\eta}_j + \Pi_j) + (H_{\alpha} - H_{\beta}) \dot{m}_{\alpha} \right) \bar{n}_{\alpha\beta} ds - h_{\beta\alpha} (\langle T_{\beta} \rangle^{\beta} - \langle T_{\alpha} \rangle^{\alpha}) a_{\alpha\beta}$$

L'équation (3.92) s'écrit alors:

$$\sum_{\alpha} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} [c_{p\alpha} \varepsilon_{\alpha} \langle \rho_{\alpha} \rangle^{\alpha} \langle T_{\alpha} \rangle^{\alpha}] + \text{div} (c_{p\alpha} \langle \rho_{\alpha} \rangle^{\alpha} \langle \vec{u}_{\alpha} \rangle^{\alpha} \langle T_{\alpha} \rangle^{\alpha}) \right\} = \sum_{\alpha} \left\{ \text{div} (\varepsilon_{\alpha} (\lambda_{\alpha}^{\text{eff}} + \lambda_{\alpha\alpha}) \overline{\text{grad}} \langle T_{\alpha} \rangle^{\alpha}) \right\} + \sum_{\alpha} Q_{\alpha\beta}^d - \sum_{\alpha} \langle \bar{T}_{\alpha} \rangle^{\alpha} \overline{\text{grad}} (\langle \phi_{\alpha} \rangle^{\alpha}) \quad (3.97)$$

On suppose qu'il y a équilibre thermique local entre les différentes phases:

$$\langle T_{\alpha} \rangle^{\alpha} = \langle T_{\beta} \rangle^{\beta} = \langle T \rangle = \bar{T}_{\alpha\beta} = \bar{T}_{\beta\alpha} \quad (3.98)$$

L'équation de conservation de l'énergie s'écrit:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\langle \rho \rangle c_p \langle T \rangle] + \text{div} (\langle \rho \rangle \langle \vec{u} \rangle \langle T \rangle) = \text{div} (\lambda^{\text{eff}} \langle T \rangle) + Q \quad (3.99)$$

Avec:

$$\langle \rho \rangle c_p = \sum_{\alpha} c_{p\alpha} \varepsilon_{\alpha} \langle \rho_{\alpha} \rangle^{\alpha} \quad (3.100)$$

$$\langle \rho \rangle \langle \vec{u} \rangle = \sum_{\alpha} c_{p\alpha} \langle \rho_{\alpha} \rangle^{\alpha} \langle \vec{u}_{\alpha} \rangle^{\alpha} \quad (3.101)$$

$$\lambda^{\text{eff}} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} (\lambda_{\alpha}^{\text{eff}} + \lambda_{\alpha\alpha}) \quad (3.102)$$

Le terme source de chaleur Q est donné par:

$$Q = \sum_{\alpha \neq \beta} \left\{ c_{p\alpha} \bar{T}_{\alpha\beta} \dot{m}_{\alpha} + \sum_j a_{sj} \bar{i}_{nj} (\bar{\eta}_j + \Pi_j) + (H_{\alpha} - H_{\beta}) \dot{m}_{\alpha} \right\} - \sum_{\alpha=e,S} \langle \bar{T}_{\alpha} \rangle^{\alpha} \overline{\text{grad}} (\langle \phi_{\alpha} \rangle^{\alpha}) \quad (3.103)$$

03)

Pour plus de simplicité, on supprime dans la suite, l'opérateur moyenne.

3.4. Récapitulatif

Dans la pile à combustible de type PEMFC, trois phases sont présentes : la phase solide, la phase gazeuse et la phase liquide. La phase solide est présente dans la membrane échangeuse de protons, les électrodes poreuses et les couches catalytiques. La phase gazeuse constituée de plusieurs espèces est présente dans les différentes régions de la pile. Enfin, la phase liquide en l'occurrence l'eau liquide est présente dans les pores de la membrane, dans la couche catalytique et dans la cathode poreuse. Le système d'équations de conservation gouvernant l'écoulement de ces phases comporte les équations de conservation de la masse, les équations de conservation de la quantité de mouvement, l'équation de conservation de l'espèce et l'équation de conservation de l'énergie. A ce système s'ajoute l'équation de conservation de la charge.

*** Équation de conservation de la masse**

Phase fluide:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\alpha \rho_\alpha) + \text{div}(\rho_\alpha \vec{u}_\alpha) = \dot{m}_\alpha$$

Avec:

$$\dot{m}_\alpha = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \rho_\alpha (\vec{W}_{\alpha\beta} - \vec{u}_\alpha) \vec{n}_{\alpha\beta} ds$$

Phase solide:

$$\rho = cte$$

*** Loi de Darcy**

Dans la phase fluide

$$\langle \vec{u}_\alpha \rangle = \frac{Kk_{r\alpha}}{\mu_\alpha} \left(-\overline{\text{grad}} \langle p_\alpha \rangle + \langle \rho_\alpha \rangle \vec{g} \right) \quad (3.69)$$

Dans la phase solide

$$\langle \vec{u}_s \rangle = \vec{0} \quad (3.70)$$

*** Équation de conservation des espèces**

$$\frac{\partial(\varepsilon_\alpha \rho_\alpha C_\alpha^k)}{\partial t} + \text{div}(\rho_\alpha C_\alpha^k \vec{u}_\alpha) = \text{div} \left[\rho_\alpha \varepsilon_\alpha D_\alpha^{k,eff} \overline{\text{grad}}(C_\alpha^k) \right] + S_C$$

Avec:

$$S_C = \frac{1}{V} \int_{S_{\alpha\beta}} \left(\rho_\alpha C_\alpha^k \vec{W}_{\alpha\beta} - \vec{J}_\alpha^k \right) \vec{n}_{\alpha\beta} ds$$

* **Équation de conservation de l'énergie**

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho c_p T] + \text{div} (\rho c_p \vec{u} T) = \text{div} (\lambda^{\text{eff}} T) + Q$$

Avec:

$$Q = \sum_{\alpha \neq \beta} \left\{ (c_{p\alpha} - c_{p\beta}) \bar{T}_{\alpha\beta} \dot{m}_{\alpha} + \sum_j a_{sj} \bar{i}_{nj} (\bar{\eta}_j + \Pi_j) + (H_{\alpha} - H_{\beta}) \dot{m}_{\alpha} \right\} - \sum_{\alpha=e,s} \bar{T}_{\alpha} \overrightarrow{\text{grad}} (\phi_{\alpha})$$

* **Équation de conservation de la charge**

$$\text{div} (\bar{I}_{\alpha}) = I_{\alpha\beta}$$

Avec

$$I_{\alpha\beta} = -\frac{1}{V} \int_{s_{\alpha\beta}} \bar{I}_{\alpha} \vec{n}_{\alpha\beta} ds$$

➤ **Pour l'électrode**

L'équation de conservation de la charge s'écrit alors dans l'électrode:

$$\text{div} (\sigma^{\text{eff}} \overrightarrow{\text{grad}} (\phi_s)) = -I_{s\beta}$$

➤ **Pour l'électrolyte**

$$\text{div} [\varepsilon_s \kappa^{\text{eff}} \overrightarrow{\text{grad}} (\phi_e)] + \text{div} [\varepsilon_s \kappa_D^{\text{eff}} \overrightarrow{\text{grad}} (\ln(C_e))] = -I_{e\beta}$$

Les termes sources dans les différentes équations présentées précédemment dépendent de la région de la pile PEMFC dans laquelle s'effectue l'écoulement. Toutefois, ces équations ont la même forme dans les différentes régions de la pile.

3.5. Méthodes de résolution

Parmi les méthodes proposées pour la résolution numérique de ce problème il y a la méthode du mélange homogène [54] qui consiste à considérer que le milieu poreux contient une seule phase. Ce modèle a pour avantage d'être utilisé facilement dans des domaines où des zones diphasiques et monophasiques coexistent et ainsi de pouvoir utiliser l'approche mono-domaine développé par Gurau et al. [49]. Les mêmes équations de transferts régissent le problème dans tout le milieu poreux. Ce modèle a été largement utilisé pour la modélisation des piles PEMFC [53, 55-58].

D'autres chercheurs utilisent les méthodes des phases séparées [120] qui consistent à résoudre les équations de conservation dans chaque domaine (liquide pur, vapeur pure ou

zone diphasique). Ces équations sont couplées par les conditions aux limites au niveau des interfaces séparant les différents domaines.

3.5.1. Méthode du mélange homogène

Le principe de cette méthode est de considérer les phases comme des constituants d'un mélange homogène. On peut décrire ce mélange par une vitesse moyenne et des flux de diffusion représentant les différences entre la vitesse du mélange et les vitesses de chaque phase. Les grandeurs caractéristiques de chacune des phases (saturation, pression, vitesse), sont déduites à partir des grandeurs relatives au mélange.

Les transferts de chaleur et de masse sont régis par le système d'équations suivant :

3.5.1.1. Equation de conservation de la masse

L'équation de conservation de la masse est obtenue en faisant la somme sur les différentes phases de l'équation (3.50) :

$$\sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{\alpha} \rho_{\alpha}) + \sum_{\alpha} \operatorname{div}(\rho_{\alpha} \vec{u}_{\alpha}) = \sum_{\alpha} \dot{m}_{\alpha} \quad (3.77)$$

Avec
$$\sum_{\alpha} \dot{m}_{\alpha} = 0$$

Ce qui donne :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{\alpha} \varepsilon S_{\alpha} \rho_{\alpha} \right) + \operatorname{div} \left(\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \vec{u}_{\alpha} \right) = 0$$

En posant :

$$\sum_{\alpha} S_{\alpha} \rho_{\alpha} = \rho \quad (3.78)$$

$$\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \vec{u}_{\alpha} = \rho \vec{u} \quad (3.79)$$

Avec:

$$\varepsilon_{\alpha} = \varepsilon S_{\alpha} \quad (3.80)$$

On obtient :

$$\varepsilon \frac{\partial(\rho)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{u}) = 0 \quad (3.81)$$

3.5.1.2. Equations de conservation de l'espèce

Cette équation s'obtient en faisant la somme sur les différentes phases du mélange de l'équation (3.57) et en négligeant les termes de dispersions:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \rho_{\alpha} C_{\alpha}^k \right) + \text{div} \left(\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} C_{\alpha}^k \vec{u}_{\alpha} \right) = \text{div} \left[\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} D_{\alpha}^{k,eff} \overline{\text{grad}} (C_{\alpha}^k) \right] \\ - \text{div} \left(\sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} M^k \frac{t_{\alpha}}{zF} \vec{I}_{\alpha} \right) + \sum_{\alpha} \dot{m}_{\alpha}^k \end{aligned} \quad (3.82)$$

La production d'une espèce k dans une phase α est accompagnée par la disparition de cette même espèce dans une autre phase β donc :

$$\sum_{\alpha} \dot{m}_{\alpha}^k = 0$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{\alpha} \varepsilon S_{\alpha} \rho_{\alpha} C_{\alpha}^k \right) + \text{div} \left(\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} C_{\alpha}^k \vec{u}_{\alpha} \right) = \text{div} \left[\sum_{\alpha} \varepsilon S_{\alpha} \rho_{\alpha} D_{\alpha}^{k,eff} \overline{\text{grad}} (C_{\alpha}^k) \right] \\ - \text{div} \left(\sum_{\alpha} \varepsilon S_{\alpha} M^k \frac{t_{\alpha}}{zF} \vec{I}_{\alpha} \right) \end{aligned} \quad (3.82)$$

Généralement le terme $M^k \frac{t_{\alpha}}{zF} \vec{I}_{\alpha}$ traduisant le transport d'espèces par migration est négligé.

La concentration de l'espèce k dans le mélange polyphasique est donnée par :

$$\rho C^k = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} S_{\alpha} C_{\alpha}^k \quad (3.84)$$

L'équation précédente devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho C^k) + \text{div} \left\{ \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \vec{u}_{\alpha} C_{\alpha}^k \right\} = \text{div} \left[\sum_{\alpha} \varepsilon S_{\alpha} \rho_{\alpha} D_{\alpha}^{k,eff} \overline{\text{grad}} (C_{\alpha}^k) \right] \quad (3.85)$$

Dans le mélange polyphasique on définit un vecteur flux de masse pour une phase α par :

$$\vec{j}_{\alpha} = \rho_{\alpha} \vec{u}_{\alpha} - \kappa_{\alpha} \rho \vec{u} \quad (3.86)$$

Avec :

\vec{u} : vitesse absolue du mélange

\vec{u}_{α} : vitesse de la phase α

κ_{α} : mobilité de la phase α

Comme :

$$\rho_{\alpha} \vec{u}_{\alpha} = \vec{j}_{\alpha} + \kappa_{\alpha} \rho \vec{u}$$

L'équation précédente s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho C^k) + \text{div} \left\{ \sum_{\alpha} (\kappa_{\alpha} C_{\alpha}^k) \rho \vec{u} \right\} = - \text{div} \left\{ \sum_{\alpha} (\vec{j}_{\alpha} C_{\alpha}^k - \varepsilon S_{\alpha} \rho_{\alpha} D_{\alpha}^{k,eff} \overline{\text{grad}} (C_{\alpha}^k)) \right\}$$

On pose :

$$\gamma_k = \frac{\rho \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} C_{\alpha}^k}{\rho C^k}$$

γ_k : Facteur de correction

Donc

$$\rho \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} C_{\alpha}^k = \gamma_k \rho C^k$$

L'équation de conservation de l'espèce s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho C^k) + \text{div} (\rho \gamma_k C^k \vec{u}) = -\text{div} \left[\sum_{\alpha} \left(\vec{j}_{\alpha} C_{\alpha}^k - \varepsilon S_{\alpha} \rho_{\alpha} D_{\alpha}^{k,eff} \overrightarrow{\text{grad}} (C_{\alpha}^k) \right) \right] \quad (3.87)$$

Or

$$\begin{aligned} \text{div} \left\{ \sum_{\alpha} \varepsilon \rho_{\alpha} S_{\alpha} D_{\alpha}^k \overrightarrow{\text{grad}} C_{\alpha}^k \right\} &= \text{div} \left\{ \varepsilon \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} S_{\alpha} D_{\alpha}^k (\overrightarrow{\text{grad}} C_{\alpha}^k - \overrightarrow{\text{grad}} C^k + \overrightarrow{\text{grad}} C^k) \right\} \\ &= \text{div} \left\{ \varepsilon \left(\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} S_{\alpha} D_{\alpha}^k \right) \overrightarrow{\text{grad}} C^k \right\} + \text{div} \left\{ \varepsilon \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} S_{\alpha} D_{\alpha}^k (\overrightarrow{\text{grad}} C_{\alpha}^k - \overrightarrow{\text{grad}} C^k) \right\} \end{aligned}$$

Le coefficient de diffusion du mélange est défini par :

$$\rho D = \sum_{\alpha} S_{\alpha} \rho_{\alpha} D_{\alpha}^k \quad (3.88)$$

Donc l'équation de conservation de l'espèce k dans le mélange polyphasique s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho C^k) + \text{div} (\rho \gamma_k C^k \vec{u}) &= \text{div} (\varepsilon \rho D \overrightarrow{\text{grad}} C^k) \\ + \text{div} \left\{ \varepsilon \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} S_{\alpha} D_{\alpha}^k (\overrightarrow{\text{grad}} C_{\alpha}^k - \overrightarrow{\text{grad}} C^k) \right\} &- \text{div} \left\{ \sum_{\alpha} \vec{j}_{\alpha} C_{\alpha}^k \right\} \end{aligned} \quad (3.90)$$

3.5.1.3. Equation de conservation de la quantité de mouvement

En utilisant la loi de Darcy pour une phase α dans l'équation (3.79) et en faisant la somme, on obtient :

$$\rho \vec{u} = \sum_{\alpha} \frac{k_{r\alpha} k}{\nu_{\alpha}} (\overrightarrow{\text{grad}} (p_{\alpha}) - \rho_{\alpha} \vec{g}) \quad (3.91)$$

On définit les mobilités relatives κ_{α} , la masse volumique cinématique du mélange ρ_{α} , les viscosités dynamique et cinématique du mélange μ et ν et la pression du mélange p par :

$$\kappa_{\alpha} = \frac{\nu}{\nu_{\alpha}} k_{r\alpha} \text{ et } \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} = 1 \quad (3.92)$$

$$\mu = \frac{\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} S_{\alpha}}{\sum_{\alpha} \frac{k_{r\alpha}}{\nu_{\alpha}}} \quad (3.93)$$

$$\overline{\text{grad}}(p) = \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} \overline{\text{grad}}(p_{\alpha}) \quad (3.95)$$

L'équation (3.91) s'écrit:

$$\begin{aligned} \rho \vec{u} &= -\frac{k}{\nu} \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} (\overline{\text{grad}}(p_{\alpha}) - \rho_{\alpha} \vec{g}) = -\frac{k}{\nu} \left[\sum_{\alpha} (\kappa_{\alpha} \overline{\text{grad}}(p_{\alpha}) - \kappa_{\alpha} \rho_{\alpha} \vec{g}) \right] \\ &= -\frac{k}{\nu} \left(\overline{\text{grad}}(p) - \rho \vec{g} \sum_{\alpha} \frac{(\kappa_{\alpha} \rho_{\alpha})}{\rho} \right) \\ &= -\frac{k}{\nu} \left(\overline{\text{grad}}(p) - \rho \vec{g} \frac{\sum_{\alpha} (\kappa_{\alpha} \rho_{\alpha})}{\sum_{\alpha} S_{\alpha} \rho_{\alpha}} \right) \end{aligned}$$

En introduisant le facteur de correction pour la masse volumique :

$$\gamma_{\rho} = \frac{\sum_{\alpha} (\kappa_{\alpha} \rho_{\alpha})}{\sum_{\alpha} S_{\alpha} \rho_{\alpha}}$$

On aura:

$$\rho \vec{u} = -\frac{k}{\nu} (\overline{\text{grad}}(p) - \rho \vec{g} \gamma_{\rho}) \quad (3.96)$$

En utilisant la loi de Darcy et les équations (3.86) et (3.96) on obtient:

$$\vec{j}_{\alpha} = \frac{k}{\nu} \kappa_{\alpha} (\overline{\text{grad}}(p) - \overline{\text{grad}}(p_{\alpha})) + \kappa_{\alpha} \frac{k}{\nu} (\rho_{\alpha} - \rho \gamma_{\rho}) \vec{g} \quad (3.97)$$

Pour la phase liquide:

$$\overline{\text{grad}}(p) = \kappa_l \overline{\text{grad}}(p_l) + (1 - \kappa_l) \overline{\text{grad}}(p_l + p_c) = \overline{\text{grad}}(p_l) - \kappa_l \overline{\text{grad}}(p_c)$$

$$\begin{aligned} \vec{j}_l &= \frac{k}{\nu} \kappa_l (\overline{\text{grad}}(p_l) - \kappa_l \overline{\text{grad}}(p_c) - \overline{\text{grad}}(p_l)) + \kappa_l \frac{k}{\nu} (\rho_l - \rho \gamma_{\rho}) \vec{g} \\ &= -\frac{k}{\nu} \kappa_l \overline{\text{grad}}(p_c) + \kappa_l \frac{k}{\nu} (\rho_l - \rho \gamma_{\rho}) \vec{g} \end{aligned}$$

Avec

$$\overline{\text{grad}}(p_c) = \frac{dp_c}{dS} \overline{\text{grad}}(S) \quad (3.98)$$

On obtient:

$$\vec{j}_l = -\frac{k}{\nu} \kappa_l \frac{dp_c}{dS} \overrightarrow{\text{grad}}(S) + \kappa_l \frac{k}{\nu} (\rho_l - \rho \gamma_\rho) \vec{g} \quad (3.99)$$

En utilisant l'identité suivante:

$$\rho_\alpha - \rho \gamma_\rho = \sum_i \kappa_i (\rho_\alpha - \rho_i)$$

L'équation (3.99) devient:

$$\vec{j}_l = -\frac{k}{\nu} \kappa_l \frac{dp_c}{dS} \overrightarrow{\text{grad}}(S) + \kappa_l \frac{k}{\nu} \kappa_i (\rho_l - \rho_g) \vec{g}$$

En utilisant les équations (3.10) et (3.11), on obtient

$$\vec{j}_l = -\rho_l D \overrightarrow{\text{grad}}(S) + f(S) \frac{k}{\nu_v} \Delta(\rho) \vec{g} \quad (3.100)$$

Avec:

$$D = \frac{\sqrt{\varepsilon k \sigma}}{\mu_l} \frac{k_{rl} k_{rg}}{\frac{\nu_g}{\nu_l} k_{rl} + k_{rg}} (-J \cdot (S)) \quad (3.101)$$

$$f(S) = \frac{\frac{k_{rl} k_{rg}}{\nu_l}}{\frac{k_{rl}}{\nu_l} + \frac{k_{rg}}{\nu_g}} \text{ et } \Delta(\rho) = \rho_l - \rho_g \quad (3.103)$$

$J(S)$ est la fonction de Leverett (3.11) qui apparaît dans l'expression de la pression capillaire p_c :

$$p_c = \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^{\frac{1}{2}} \sigma J(S) \text{ avec } p_c = p_g - p_l \quad (3.104)$$

3.5.1.4. Equation de conservation de l'énergie

En supposant qu'il y a équilibre thermique local entre les phases ($T_\alpha = T$), l'équation de conservation de l'énergie pour une phase α peut s'écrire sous la forme suivante [54]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon S_\alpha \rho_\alpha h_\alpha) + \text{div} \left(\rho_\alpha \vec{u}_\alpha h_\alpha \right) = \text{div} \left(\varepsilon S_\alpha \lambda_\alpha^{\text{eff}} \overrightarrow{\text{grad}} T \right) + q_\alpha \quad (3.105)$$

Avec:

h_α l'enthalpie massique associée à la phase α :

$$dh_\alpha = \rho_\alpha c_{p\alpha} dT$$

q_α la source interne de chaleur associée à la phase α .

L'équation de conservation de l'énergie du mélange polyphasique est obtenue en faisant la somme de l'équation (3.105) sur les différentes phases du mélange :

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{\alpha} (\varepsilon S_{\alpha} \rho_{\alpha} h_{\alpha}) + \text{div} \left(\sum_{\alpha} \left(\rho_{\alpha} \vec{u}_{\alpha} h_{\alpha} \right) \right) = \text{div} \left(\sum_{\alpha} \left(\varepsilon S_{\alpha} \lambda_{\alpha}^{\text{eff}} \overrightarrow{\text{grad}T} \right) \right) + Q \quad (3.106)$$

Où $Q = \sum_{\alpha} q_{\alpha}$ est la source ou puit de chaleur.

En utilisant l'équation (3.86) dans le terme convectif de l'équation de l'énergie, on obtient:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{\alpha} (\varepsilon S_{\alpha} \rho_{\alpha} h_{\alpha}) + \text{div} \left(\rho \vec{u} \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} h_{\alpha} + \sum_{\alpha} \vec{j}_{\alpha} h_{\alpha} \right) = \text{div} \left(\varepsilon \lambda^{\text{eff}} \overrightarrow{\text{grad}T} \right) + Q \quad (3.107)$$

On définit l'enthalpie statique h du mélange et le facteur de correction γ_h pour l'énergie par:

$$\rho h = \sum_{\alpha} \varepsilon S_{\alpha} \rho_{\alpha} h_{\alpha} \quad (3.108)$$

$$\gamma_h = \frac{\rho \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} h_{\alpha}}{\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} S_{\alpha} h_{\alpha}} = \frac{\rho \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} h_{\alpha}}{\rho h} = \frac{\sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} h_{\alpha}}{h} \quad (3.109)$$

L'équation (3.107) s'écrit ainsi sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left((1-\varepsilon) \rho_s h_s + \rho h \right) + \text{div} \left(\gamma_h \vec{u} h \right) = \text{div} \left(\varepsilon \lambda^{\text{eff}} \overrightarrow{\text{grad}T} \right) - \text{div} \left(\sum_{\alpha} \vec{j}_{\alpha} h_{\alpha} \right) + Q \quad (3.110)$$

3.5.2. La méthode des phases séparées

La méthode des phases séparées consiste à résoudre les équations de conservation dans chaque domaine. Dans la zone diphasique, les écoulements de chacune des phases liquide et gazeuse, sont traités séparément en tenant compte des interactions entre les deux phases. Les conditions aux limites au niveau des interfaces sont utilisées pour faire le couplage entre les différents domaines.

3.5.2.1. Système d'équations

Les fractions volumiques en liquide et en gaz s'expriment en fonction de la saturation en liquide S et la porosité totale ε :

$$\varepsilon_l = \varepsilon S \quad (3.111)$$

$$\varepsilon_g = \varepsilon (1-S) \quad (3.112)$$

Compte tenu de ces relations, les transferts de chaleur et de masse en milieux poreux non saturés sont régis à l'échelle macroscopique par le système d'équations suivant :

* *Equations de conservation de la masse*

o Phase liquide

L'équation de conservation de la masse du liquide s'écrit

$$\varepsilon \frac{\partial(\rho_l S)}{\partial t} + \text{div}(\rho_l \vec{u}_l) = -\dot{m}_v \quad (3.113)$$

- **Phase gazeuse**

L'équation de conservation de la masse dans la phase vapeur s'écrit :

$$\varepsilon \frac{\partial(\rho_g(1-S))}{dt} + \text{div}(\rho_g \vec{u}_g) = \dot{m}_v \quad (3.114)$$

- **Phase solide**

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = 0 \quad (3.115)$$

* *Lois de Darcy*

- **Phase liquide**

$$\vec{u}_l = -\frac{k k_n}{\mu_l} \left[\overrightarrow{\text{grad}}(p_l) - \rho_l \vec{g} \right] \quad (3.116)$$

- **Phase gazeuse**

$$\vec{u}_g = -\frac{k k_{rg}}{\mu_g} \left[\overrightarrow{\text{grad}}(p_g) - \rho_g \vec{g} \right] \quad (3.117)$$

* *Equations de conservation des espèces dans la phase gazeuse*

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon(1-S)\rho_\alpha^k) - \text{div} \left(\rho_\alpha^k \frac{k k_\alpha(S)}{\mu_\alpha} \overrightarrow{\text{grad}}(p_\alpha) + D_\alpha^{k,eff} (1-S)\rho_\alpha \overrightarrow{\text{grad}} C_\alpha^k \right) = -\dot{m}_k$$

* *Equation de conservation de l'énergie*

$$\frac{\partial}{\partial t} ((1-\varepsilon)\rho_s h_s + \varepsilon S \rho_l h_l + \varepsilon(1-S)\rho_g h_g) + \text{div}(\rho_l h_l \vec{u}_l + \rho_g h_g \vec{u}_g) = \text{div}(\lambda_{eff} \overrightarrow{\text{grad}}(T)) + Q \quad (3.118)$$

Q est une source volumique de chaleur.

3.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté quelques notions sur les milieux poreux. Nous avons ensuite établi les équations régissant, à l'échelle macroscopique, les transferts de chaleur et de masse dans les milieux poreux. Enfin, nous avons présenté les deux approches usuellement utilisées à savoir l'approche homogène et l'approche des phases séparées. Cette formulation sera utilisée plus loin pour l'étude des transferts dans la cathode.

Chapitre 4

Etude des transferts bidimensionnels de masse lors des écoulements diphasiques dans la cathode poreuse d'une pile PEMFC

4.1. Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier numériquement les transferts de masse dans la cathode poreuse d'une pile à combustible de type PEMFC.

Nous présentons d'abord la configuration du problème physique étudié. Les équations de conservations régissant le problème physique et la méthode de résolution sont ensuite présentées. Des résultats concernant l'évolution de la concentration d'oxygène et l'évolution de la saturation de l'eau liquide sont enfin présentés et analysés.

4.2. Formulation du problème

Le problème physique étudié est une couche poreuse horizontale (Figure 4.2) dont les deux faces latérales sont imperméables.

Au niveau de la face supérieure (interface cathode/membrane) la réaction d'oxydoréduction consomme l'oxygène et génère l'eau.

La face inférieure est accolée à un canal d'écoulement d'oxygène

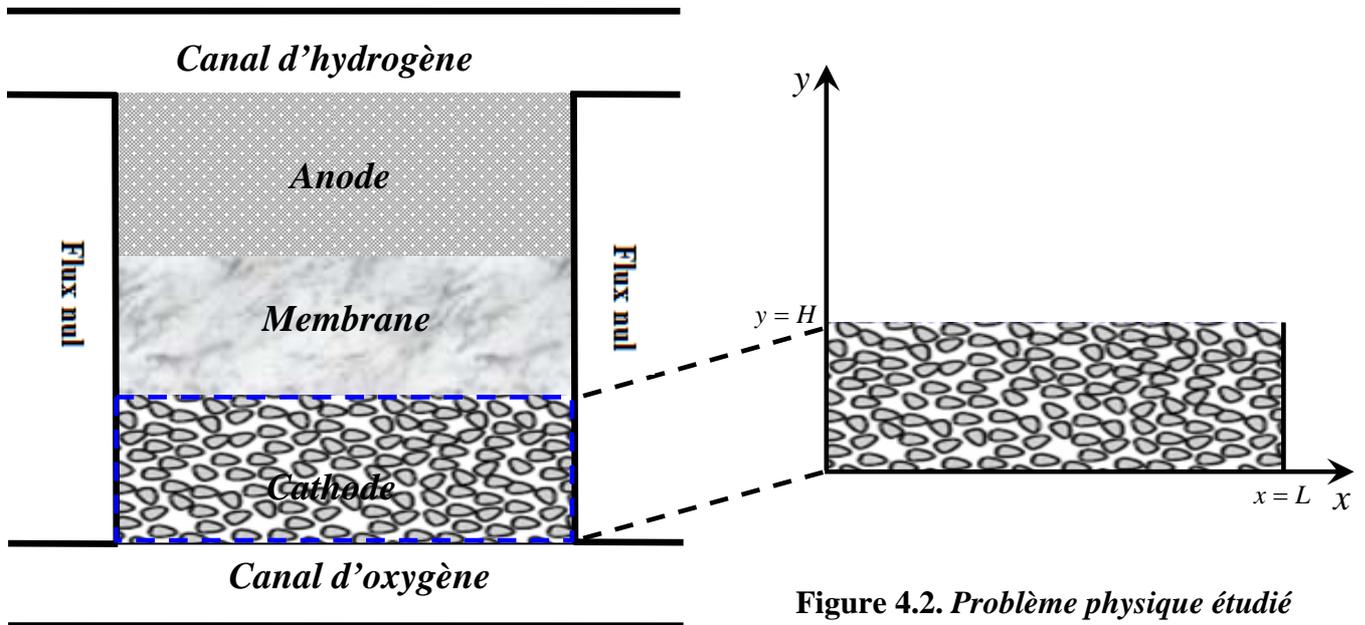


Figure 4.1. *Cellule élémentaire*

Figure 4.2. *Problème physique étudié*

Dans la cathode poreuse, on considère un écoulement diphasique de gaz et de liquide. Le gaz est composé de la vapeur de l'eau, de l'oxygène et de l'azote. Le liquide est de l'eau.

En utilisant la méthode des phases séparées, le système d'équations comporte quatre équations qui sont le bilan de masse du liquide, du gaz, et d'oxygène et le bilan d'énergie. Ces quatre bilans serviront respectivement pour déterminer la répartition des phases, le mouvement du gaz, la composition du gaz et la température. Les équations sont :

*** Equations de conservation de la masse pour les deux phases fluides**

❖ pour le liquide

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon S \rho_l^{H_2O}) - \text{div} \left(\rho_l^{H_2O} \frac{k k_{rl}}{\mu_l} (\overrightarrow{\text{grad}}(p_l^{H_2O})) \right) = \dot{m}_{\text{évap}} \quad (4.1)$$

❖ pour le gaz

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon(1-S) \rho_g) - \text{div} \left(\frac{k k_g(S) \rho_g}{\mu_l} (\overrightarrow{\text{grad}}(p_g)) \right) = -\dot{m}_{\text{évap}} \quad (4.2)$$

*** Equations de conservation des constituants gazeux**

Le coefficient de diffusion effectif est donné par :

$$D_g^{k,*} = \varepsilon^{\frac{3}{2}} (1-S) D_g^k, \quad k = O_2, H_2O \quad (4.3)$$

❖ Oxygène :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon(1-S) \rho_g^{O_2}) - \text{div} \left(\rho_g^{O_2} \frac{k k_g(S)}{\mu_g} \overrightarrow{\text{grad}}(p_g) + \varepsilon^{\frac{3}{2}} D_g^{O_2} (1-S) \rho_g \overrightarrow{\text{grad}} C_g^{O_2} \right) = -\dot{m}_{O_2} \quad (4.4)$$

❖ La vapeur d'eau :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon(1-S) \rho_v^{H_2O}) - \text{div} \left(\rho_v^{H_2O} \frac{k k_g(S)}{\mu_g} \overrightarrow{\text{grad}}(p_g) + \varepsilon^{\frac{3}{2}} D_v^{H_2O} (1-S) \rho_g \overrightarrow{\text{grad}} C_v^{H_2O} \right) = \dot{m}_{\text{évap}} \quad (4.5)$$

*** Equations de conservation de l'énergie**

L'équation de conservation de l'énergie s'écrit:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left((\rho C_p)^{\text{eff}} T \right) - \text{div} \left[\left[C_{P_{H_2O,l}} \frac{k k_{H_2O}(S)}{\mu_{H_2O}} \overrightarrow{\text{grad}}(p_{H_2O}) + C_{P_g} \frac{k k_g(S) \rho_{H_2O,l}}{\mu_{H_2O}} \overrightarrow{\text{grad}}(p_g) \right] \overrightarrow{\text{grad}}(T) \right] = Q_{\text{réaction}} - \dot{m}_{\text{évaporation}} \Delta h_v + \text{div} (\lambda^{\text{eff}} \overrightarrow{\text{grad}}(T)) \quad (4.6)$$

*** Relations de fermeture**

La pression capillaire est donnée par :

$$P_c(s) = P_g - P_{H_2O,l} \quad (4.7)$$

$$p_c(s) = \frac{\sigma \cos(\theta)}{\sqrt{\frac{k}{\varepsilon}}} \left[1.417(1-S) - 2,120(1-S)^2 + 1,263(1-S)^3 \right] \quad (4.8)$$

La pression de la vapeur d'eau est donnée par [121] :

$$p_{H_2O} = p_{H_2O}^{sat}(T) \exp\left(-\frac{P_c(S)M_{H_2O}}{\rho_v^{H_2O} RT}\right) \quad (4.9)$$

et

$$p_{H_2O}^{sat}(T) = \exp\left(13.669 - \frac{5096.23}{T}\right) \quad (4.10)$$

Les gaz sont supposés parfaits. On a l'additivité des pressions et des concentrations massiques.

$$p_g = p_{O_2} + p_{H_2O,v} + p_{N_2} \quad (4.11)$$

$$\rho_g = \rho_{O_2} + \rho_{H_2O,v} + \rho_{N_2} \quad (4.12)$$

$$1 = C^{O_2} + C^{H_2O,v} + C^{N_2}$$

De plus on a :

$$p_{O_2} = \frac{\rho_{O_2}}{M_{O_2}} RT \quad (4.13)$$

$$p_{H_2O,v} = \frac{\rho_{H_2O,v}}{M_{H_2O}} RT \quad (4.14)$$

$$p_{N_2} = \frac{\rho_{N_2}}{M_{N_2}} RT \quad (4.15)$$

$$\rho_v^{H_2O} = \frac{p_{H_2O,v}^{sat}(T) M_{H_2O} \exp\left(-\frac{P_c(S)M_{H_2O}}{\rho_v^{H_2O} RT}\right)}{RT} \quad (4.16)$$

Dans cette étude, on suppose que le système est isotherme. En effet, les sources internes de chaleur dans la cathode poreuse sont négligeables par rapport à celles dans les autres éléments de la pile à combustible.

4.2.1. Conditions aux limites

À l'interface membrane cathode la réaction d'oxydoréduction consomme l'oxygène et génère l'eau. Les flux d'oxygène et d'eau sont donnés par la loi de Faraday :

$$q_{O_2} = \frac{M^{O_2}}{4F} I, \quad q_{H_2O} = -\frac{M^{H_2O}}{2F} I \quad (4.20)$$

Le taux de consommation d'oxygène \dot{m}_{O_2} à l'interface cathode/membrane est relié au flux d'oxygène par la relation suivante :

$$(\dot{m}_{O_2} = q_{O_2} \frac{S_{CV}}{V_{CV}})_{y=H} \quad (4.21)$$

Avec : V_{CV} et S_{CV} sont respectivement, le volume et la surface du volume de contrôle qui correspond au nœud de l'interface.

De même le taux de production d'eau \dot{m}_{H_2O} est relié au flux d'eau par la relation suivante :

$$(\dot{m}_{H_2O} = q_{H_2O} \frac{S_{CV}}{V_{CV}})_{y=H} \quad (4.22)$$

L'équation de conservation de la masse du liquide évaporée est donnée par:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(-\rho_l^{H_2O} \frac{k k_{rl}}{\mu_l} \frac{\partial p_l^{H_2O}}{\partial y} - \rho_v^{H_2O} \frac{k k_g(S)}{\mu_g} \frac{\partial p_g}{\partial y} - \varepsilon^{\frac{3}{2}} D_v^{H_2O} (1-S) \rho_g \frac{\partial C_v^{H_2O}}{\partial y} \right)_{y=H} = \dot{m}_{H_2O} \quad (4.23)$$

De même pour l'oxygène on a :

$$-\frac{\partial}{\partial y} \left(\rho_g^{O_2} \frac{k k_g(S)}{\mu_g} \frac{\partial p_g}{\partial y} + \varepsilon^{\frac{3}{2}} D_g^{O_2} (1-S) \rho_g \frac{\partial C_g^{O_2}}{\partial y} \right)_{y=H} = \dot{m}_{O_2} \quad (4.24)$$

En supposant que la membrane est imperméable au mélange gazeux et que l'eau se déplace uniquement vers la cathode, on aura :

$$\frac{\partial p_g}{\partial y} = \frac{\partial p_l}{\partial y} = 0$$

À l'interface cathode canal de gaz ($y=0$), les conditions aux limites vont dépendre de la présence ou non de l'eau liquide. En effet, des gouttes d'eau liquide peuvent se trouver dans cet endroit. Le caractère discret des gouttes rend très difficile le couplage entre un modèle macroscopique qui suppose que le milieu poreux est continu et le modèle d'une goutte discrète.

Ainsi, soit un modèle réseau du milieu poreux doit être adopté, soit un modèle « moyenné » des gouttes. Cette dernière approche a été adoptée par Gondrand et al. [122] pour la modélisation de l'écoulement diphasique dans la cathode poreuse d'une pile PEMFC.

Le problème est découpé en deux temps : avant et après l'apparition des premières gouttes. Avant l'apparition des gouttes, les auteurs ont considéré que toute l'eau qui sort (liquide et vapeur) est évaporée. La pression du gaz et la concentration en oxygène sont constantes dans l'air.

Après l'apparition des gouttes, un modèle moyenné des gouttes a été développé. Le système de gouttes est représenté par un milieu « poreux » caractérisé par sa pression capillaire qui peut s'exprimer en fonction du rayon des gouttes r_g . L'hypothèse de gouttes de petites tailles a permis de les considérer hémisphériques. En se basant sur des résultats expérimentaux utilisant le modèle de réseau de pores, les auteurs ont estimé que les gouttes ne sortent du milieu poreux que si une saturation critique est atteinte. En plus, ces gouttes ne commencent à sortir de la cathode poreuse qu'une fois qu'elles ont atteint une certaine taille, typiquement égale à la taille des plus gros pores. Enfin, le nombre de gouttes peut être déterminé de manière à ce que la surface des gouttes au départ soit égale à la surface de la pile multipliée par la saturation.

Dans ce travail, on supposera que l'eau à l'interface canal/cathode est sous forme vapeur. Les conditions aux limites à l'interface sont :

$$p_g = p_{atm}, C_g^{H_2O} = C_0^{H_2O}$$

Pour tenir compte de la consommation de l'oxygène le long du canal d'écoulement, on suppose que la concentration de l'oxygène varie linéairement entre l'entrée et la sortie du canal :

$$C_g^{O_2} \Big|_{y=0} = (C_\infty^{O_2} - C_0^{O_2}) \frac{x}{L} + C_0^{O_2}$$

Où $C_0^{O_2}$ et $C_\infty^{O_2}$ sont respectivement la concentration en oxygène à l'entrée et à la sortie du canal.

Les deux faces latérales ($x=0$ et $x=L$) sont imperméables.

$$\frac{\partial C_g^{H_2O}}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C_g^{O_2}}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial p_g}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial x} = 0$$

A $t=0$
$$p_g = p_{atm}, C_g^{O_2} = C_0^{O_2}, S = S_{ini}, C_g^{H_2O} = C_0^{H_2O}$$

4.3. Résolution numérique

Pour résoudre le système d'équation de conservation, nous avons utilisé la Méthode des Volumes de Contrôle à base d'Eléments Finis (MVCEF) (Omri et al. [123]). Cette méthode numérique combine la méthode des éléments finis (MEF) et la méthode des volumes de contrôle (MVC) tout en conservant les avantages des unes et des autres et qui s'apprête à une interprétation physique facile.

4.3.1. Principe de la MVCEF

La MVCEF consiste à découper le domaine de calcul en volumes finis construits sur la trame d'un maillage en éléments finis. Ensuite, l'équation différentielle aux dérivées partielles régissant le problème physique étudié, sera intégrée sur chaque volume de contrôle en introduisant des fonctions d'interpolations qui tiennent compte des différents types de transports et d'écoulements. Nous obtenons ainsi, une équation algébrique sur chaque volume de contrôle. L'assemblage des équations algébriques sur tout le domaine nous permet d'obtenir un système linéaire qui sera résolu.

Le principe de ce maillage réside dans le découpage du domaine d'étude en sous domaines élémentaires triangulaires de dimensions finis (Fig.4.3 et Fig.4.4).

Le volume de contrôle est obtenu en joignant les centres de gravité des triangles entourant le nœud considéré.

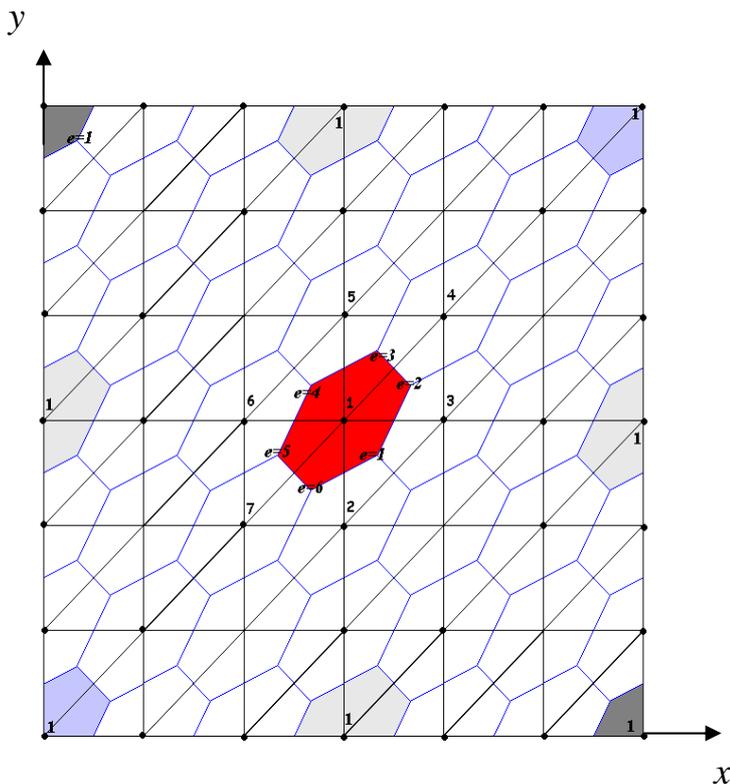


Figure 4.3. Schéma du maillage du domaine en 2D

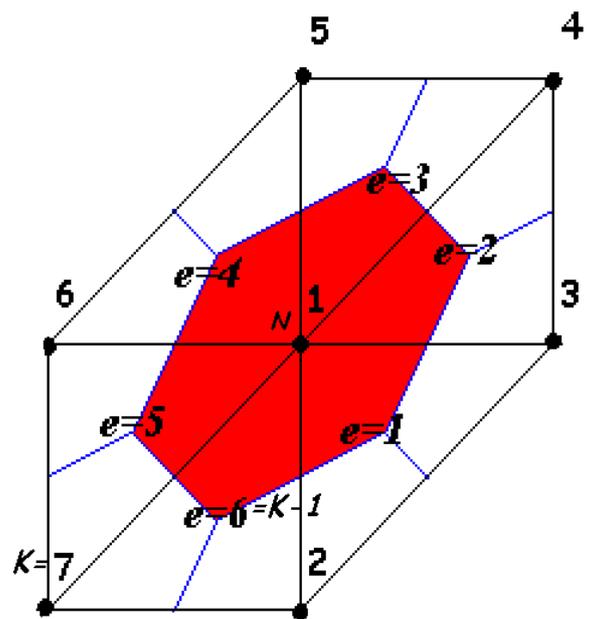


Figure 4.4. Schéma du volume du contrôle avec les numéros de nœuds

4.3.2. Formulation mathématique de la MVCEF

La forme générale d'une équation de conservation d'une grandeur ϕ , qui peut dépendre des variables d'espace (x, y) et du temps t , s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \text{div}(\rho\vec{u}\phi) - \text{div}(\Gamma \overrightarrow{\text{grad}}\phi) = S \quad (4.25)$$

(1) (2) (3) (4)

- (1) représente le terme d'accumulation
- (2) représente le terme de convection
- (3) représente le terme de diffusion
- (4) représente le terme source

4.3.2.1. Intégration sur un volume de contrôle

En introduisant le vecteur densité de flux \vec{J} défini par :

$$\vec{J} = \rho\vec{u}\phi - \Gamma \overrightarrow{\text{grad}}\phi \quad (4.26)$$

L'équation (4.24) peut se mettre sous la forme

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \text{div}(\vec{J}) = S \quad (4.27)$$

L'intégration de l'équation (4.26) sur le volume de contrôle V_c et sur l'intervalle de temps

Δt donne :

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{V_c} \frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) dV_c dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_{V_c} \text{div}(\vec{J}) dV_c dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{V_c} S dV_c dt \quad (4.28)$$

Le volume de contrôle et la réunion de tous les subvolumes S_e correspondant à chacun des éléments finis triangulaires entourant le nœud considéré (figure 4.4).

Les subvolumes sont géométriquement semblables, il suffit donc d'intégrer l'équation (4.27) sur un seul subvolume S_e .

L'intégrale sur la totalité du volume de contrôle V_c est obtenue en faisant la somme sur l'ensemble des subvolumes :

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{V_c} \left(\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \text{div}(\vec{J}) - S \right) dV_c dt = \int_t^{t+\Delta t} \sum_{S_e} \int_{S_e} \left(\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \text{div}(\vec{J}) - S \right) dS_e dt \quad (4.29)$$

En remarquant que le nombre des subvolumes correspond au nombre des triangles la relation précédente devient :

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{V_c} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho\phi) + \text{div}(\vec{J}) - S \right) dV_c dt = \int_t^{t+\Delta t} \sum_{e=1}^{e=K-1} \int_{S_e} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho\phi) + \text{div}(\vec{J}) - S \right) dS_e dt \quad (4.30)$$

- K est le nombre total de nœuds des triangles de sommet N
- les nœuds sont d'indices $1, 2, 3, 4, \dots, K$ en tournant dans le sens trigonométrique à partir de N .
- les éléments triangulaires sont affectés de l'indice (e), variant de 1 à $K-1$.

4.3.2.2. Fonctions d'interpolation

- Interpolation de la grandeur ϕ

Pour transformer les équations intégrales en équations algébriques, il est nécessaire d'exprimer la valeur de la grandeur physique dans le volume de contrôle en fonction de ses valeurs nodales.

La grandeur physique ϕ est approchée par une fonction qui garde la même forme pour tous les éléments et qui s'écrit dans le cas d'un problème bidimensionnel (x, y) sous la forme :

$$\phi = A f(x) + B g(y) + C \quad (4.31)$$

f et g sont des fonctions qui doivent vérifier les conditions suivantes :

- ❖ ϕ est continue sur tout élément triangulaire (e)
- ❖ ϕ est égale à sa valeur ϕ_i en chaque nœud (i) de coordonnées (x_i, y_i)
- ❖ ϕ vérifie l'équation différentielle en tout point de l'élément triangulaire (e), si la vitesse est uniforme à l'intérieur de l'élément.

Les coefficients A, B et C sont des constantes à déterminer uniquement à partir des valeurs nodales (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) de la variable ϕ aux sommets $(1, 2, 3)$ de l'élément triangulaire (e) (figure 4.4).

$$\begin{aligned} \phi_1 &= A f(x_1) + B g(y_1) + C \\ \phi_2 &= A f(x_2) + B g(y_2) + C \\ \phi_3 &= A f(x_3) + B g(y_3) + C \end{aligned} \quad (4.32)$$

Ce système peut s'écrire sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f(x_1) & g(y_1) & 1 \\ f(x_2) & g(y_2) & 1 \\ f(x_3) & g(y_3) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}$$

Ce qui donne :

$$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f(x_1) & g(y_1) & 1 \\ f(x_2) & g(y_2) & 1 \\ f(x_3) & g(y_3) & 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix}$$

On notant

$$M = \begin{pmatrix} f(x_1) & g(y_1) & 1 \\ f(x_2) & g(y_2) & 1 \\ f(x_3) & g(y_3) & 1 \end{pmatrix} \text{ et } M^{-1} = Q$$

On aura:

$$Q = \frac{1}{DET} \begin{pmatrix} g(y_2) - g(y_3) & g(y_3) - g(y_1) & g(y_1) - g(y_2) \\ f(x_3) - f(x_2) & f(x_1) - f(x_3) & f(x_2) - f(x_1) \\ f(x_2)g(y_3) - f(x_3)g(y_2) & f(x_3)g(y_1) - f(x_1)g(y_3) & f(x_1)g(y_2) - f(x_2)g(y_1) \end{pmatrix} \quad (4.33)$$

Où DET et le déterminant de la matrice M et est donné par la relation suivante :

$$DET = f(x_1)[f(y_2) - f(y_3)] - f(x_2)[f(y_1) - f(y_3)] - f(x_3)[f(y_1) - f(y_2)] \quad (4.34)$$

Les coefficients A, B et C sont donnés par :

$$A = \frac{1}{DET} [(g(y_2) - g(y_3))\phi_1 + (g(y_3) - g(y_1))\phi_2 + (g(y_1) - g(y_2))\phi_3] \quad (4.35)$$

$$B = \frac{1}{DET} [(f(x_3) - f(x_2))\phi_1 + (f(x_1) - f(x_3))\phi_2 + (f(x_2) - f(x_1))\phi_3] \quad (4.36)$$

$$C = \frac{1}{DET} [f(x_2)g(y_3) - f(x_3)g(y_2))\phi_1 + (f(x_3)g(y_1) - f(x_1)g(y_3))\phi_2 + (f(x_1)g(y_2) - f(x_2)g(y_1))\phi_3] \quad (4.37)$$

On peut écrire alors :

$$\phi = N_1(x, y)\phi_1 + N_2(x, y)\phi_2 + N_3(x, y)\phi_3$$

Où N_1, N_2 et N_3 sont des polynômes d'interpolations donnés par :

$$N_1(x, y) = \frac{1}{DET} [g(y_2) - g(y_3) + f(x_3) - f(x_2) + f(x_2)g(y_3) - f(x_3)g(y_2)]$$

$$N_2(x, y) = \frac{1}{DET} [g(y_3) - g(y_1) + f(x_1) - f(x_3) + f(x_3)g(y_1) - f(x_1)g(y_3)]$$

$$N_3(x, y) = \frac{1}{DET} [g(y_1) - g(y_2) + f(x_2) - f(x_1) + f(x_1)g(y_2) - f(x_2)g(y_1)]$$

➤ **Interpolation exponentielle**

L'interpolation exponentielle se traduit par une fonction exponentielle venant de la solution exacte du problème d'écoulement unidirectionnelle stationnaire et sans terme source, ce schéma nécessite le choix d'un nouveau repère lié au centre de gravité de l'élément triangulaire (e).

En général tout écoulement peut être considéré comme localement unidirectionnel et il est possible, dans un espace de très faible étendu, de définir une direction pour l'écoulement c'est la direction de la vitesse moyenne. Il est généralement intéressant d'utiliser l'interpolation exponentielle. En parallèle, l'utilisation de cette interpolation augmente le temps de calcul et peut entraîner l'encombrement de la mémoire.

➤ **Interpolation linéaire**

L'utilisation d'une interpolation linéaire est beaucoup plus simple, elle s'exprime à l'aide des coordonnées x, y du repère globale $R(o, \vec{ox}, \vec{oy})$ par :

$$\phi = Ax + By + c$$

Dans la suite nous utiliserons une interpolation linéaire pour la discrétisation des différents termes de l'équation (4.25).

En utilisant cette interpolation, les coefficients A, B et C , sont donnés par :

$$A = \frac{1}{DET} [(y_2 - y_3)\phi_1 + (y_3 - y_1)\phi_2 + (y_1 - y_2)\phi_3]$$

$$B = \frac{1}{DET} [(x_3 - x_2)\phi_1 + (x_1 - x_3)\phi_2 + (x_2 - x_1)\phi_3]$$

$$C = \frac{1}{DET} [(x_2y_3 - x_3y_2)\phi_1 + (x_3y_1 - x_1y_3)\phi_2 + (x_1y_2 - x_2y_1)\phi_3]$$

Et
avec

$$N_1(x, y) = \frac{1}{DET} [y_2 - y_3 + x_3 - x_2 + x_2y_3 - x_3y_2]$$

$$N_2(x, y) = \frac{1}{DET} [y_3 - y_1 + x_1 - x_3 + x_3y_1 - x_1y_3]$$

$$N_3(x, y) = \frac{1}{DET} [y_1 - y_2 + x_2 - x_1 + x_1y_2 - x_2y_1]$$

$$DET = x_1(y_2 - y_3) - x_2(y_1 - y_3) - x_3(y_1 - y_2)$$

- Interpolation des caractéristiques physiques

Pour un écoulement à propriétés physiques variables, on considère que les valeurs de ρ et Γ sont constantes sur l'élément fini.

Pour chaque élément triangulaire on approche ρ et Γ par :

$$\rho^e = \frac{\rho_1 + \rho_2 + \rho_3}{3} \quad (4.38)$$

$$\Gamma^e = \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3}{3} \quad (4.39)$$

4.3.2.3. Discrétisation temporelle

Nous utilisons un schéma implicite pour l'intégration sur le temps. Ce schéma est choisi pour assurer la stabilité du modèle numérique.

$$\int_t^{t+\Delta t} \phi dt = \Delta t \phi(t + \Delta t) \quad (4.40)$$

Dans la suite on désignera par ϕ et ϕ^o respectivement les valeurs de la variable ϕ à l'instant t et $t + \Delta t$

L'intégration de l'équation (4.27) sur le volume de contrôle V_c et sur l'intervalle de temps Δt donne :

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{V_c} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho\phi) + \text{div}(\vec{J}) - S \right) dV_c dt = \int_t^{t+\Delta t} \sum_{e=1}^{e=K-1} \int_{S_e} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho\phi) + \text{div}(\vec{J}) - S \right) dS_e dt \quad (4.41)$$

Ce qui donne :

$$\sum_{e=1}^{e=K-1} \int_t^{t+\Delta t} \int_{S_e} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho\phi) + \text{div}(\vec{J}) \right) dS_e dt = \int_t^{t+\Delta t} \sum_{e=1}^{e=K-1} \int_{S_e} S dS_e \quad (4.42)$$

On a donc :

$$\sum_{e=1}^{e=K-1} \left(\int_t^{t+\Delta t} \int_{S_e} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho\phi) \right) dS_e dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_{S_e} \text{div}(\vec{J}) dS_e dt \right) = \int_t^{t+\Delta t} \sum_{e=1}^{e=K-1} \int_{S_e} S dS_e \quad (4.43)$$

En utilisant un schéma implicite on obtient :

$$\sum_{e=1}^{K-1} \left[\int_{S_e} \rho(\phi - \phi^o) dS_e + \Delta t \int_{S_e} \text{div}(\vec{J}) dS_e \right] = \sum_{e=1}^{K-1} \left[\Delta t \int_{S_e} S dS_e \right] \quad (4.44)$$

- Intégration sur un élément triangulaire

Dans cette partie, on va intégrer l'équation (4.27) sur un subvolume S_e d'un élément triangulaire (e) contribuant au volume de contrôle V_c puisque le même calcul intervient dans chaque triangle.

➤ **Terme d'accumulation**

Pour l'évaluation du terme d'accumulation, on utilise une interpolation linéaire par morceau dans un subvolume.

Le subvolume $NMGP$ est divisé (figure 4.5) en deux triangles de centres de gravité G_1 et G_2 d'aires ΔG_1 et ΔG_2 à l'intérieur des quels ϕ varie linéairement :

$$\phi = Ax + By + C$$

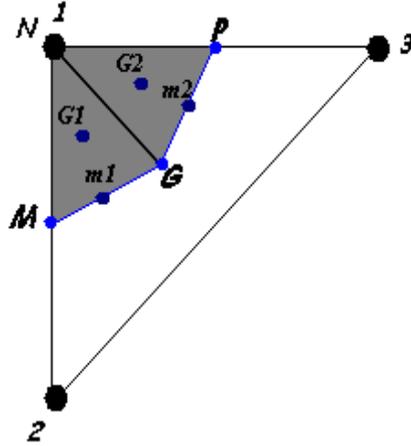


Figure 4.5. Division du subvolume pour l'interpolation du terme d'accumulation

$$(acc)^e = \int_{S_e} \rho(\phi - \phi^o) ds = \rho^e \left(\int_{Sub(G1)} (\phi - \phi^o) ds + \int_{Sub(G2)} (\phi - \phi^o) ds \right) \quad (4.45)$$

$$\int_{Sub(G1)} \phi ds = \int_{Sub(G1)} (Ax + By + C) ds = (\phi_N + \phi_G + \phi_M) \frac{\Delta G_1}{3} \quad (4.46)$$

$$\int_{Sub(G2)} \phi ds = \int_{Sub(G2)} (Ax + By + C) ds = (\phi_N + \phi_G + \phi_P) \frac{\Delta G_2}{3} \quad (4.47)$$

$$\Delta G_1 + \Delta G_2 = \frac{\Delta_e}{3} \quad (4.48)$$

Δ_e est l'aire de l'élément triangulaire

Compte tenu des relations :

$$\phi_M = \frac{\phi_1 + \phi_2}{2}, \phi_G = \frac{\phi_1 + \phi_3}{2}, \phi_G = \frac{\phi_1 + \phi_2 + \phi_3}{3} \quad (4.49)$$

On a

$$(acc)^e = (22\phi_1 + 7\phi_2 + 7\phi_3) \rho^e \frac{\Delta_e}{108} - (22\phi_1^o + 7\phi_2^o + 7\phi_3^o) \rho^e \frac{\Delta_e}{108} \quad (4.50)$$

Pour tout le volume de contrôle on a:

$$(acc) = \rho^e \int_{V_c} (\phi - \phi^o) ds = \sum_{e=1}^{e=K-1} (acc)^e \quad (4.51)$$

En remarquant que la valeur nodale ($\phi_N = \phi_1$) se répète ($K - 1$) fois dans cette somme et que chaque valeur ϕ_n ($n \geq 2$) se répète uniquement deux fois on aura :

$$(acc) = \left(\sum_{e=1}^{e=K-1} \frac{22}{108} \Delta_e \rho^e \right) \phi_1 + \frac{7}{108} [\rho^1 \Delta_1 + \rho^{K-1} \Delta_{K-1}] \phi_2 + \frac{7}{108} \sum_{n=3}^{n=K} [\rho^{n-1} \Delta_{n-1} + \rho^{n-2} \Delta_{n-2}] \phi_n - (acc)^o \quad (4.52)$$

Ce qui donne :

$$(acc) = \sum_{n=1}^{n=K} A_n^{acc} \phi_n - (acc)^o \quad (4.53)$$

Avec

$$(acc)^o = \left(\sum_{e=1}^{e=K-1} \frac{22}{108} \Delta_e \rho^e \right) \phi_1^o + \frac{7}{108} [\rho^1 \Delta_1 + \rho^{K-1} \Delta_{K-1}] \phi_2^o + \frac{7}{108} \sum_{n=3}^{n=K} [\rho^{n-1} \Delta_{n-1} + \rho^{n-2} \Delta_{n-2}] \phi_n^o \quad (4.54)$$

$$A_1^{acc} = \sum_{e=1}^{e=K-1} \frac{22}{108} \Delta_e \rho^e \quad (4.55)$$

$$A_2^{acc} = \frac{7}{108} [\rho^1 \Delta_1 + \rho^{K-1} \Delta_{K-1}] \quad (4.56)$$

$$A_n^{acc} = \frac{7}{108} \sum_{n=3}^{n=K} [\rho^{n-1} \Delta_{n-1} + \rho^{n-2} \Delta_{n-2}] ; 2 < n \leq K \quad (4.57)$$

➤ Terme flux

Soit :

$$(Flux)^e = \Delta t (\varphi) \text{ et } (\varphi)^e = \int_{S_e} \text{div}(\vec{J}) dS_e$$

En utilisant le théorème de Green_Ostrogradsky ce terme s'écrit :

$$(\varphi)^e = \int_C \vec{J} \vec{n} dC$$

Pour le cas d'un problème bidimensionnel, C représente la partie du contour qui délimite le subvolume S_e , \vec{n} le vecteur normal sortant : $C = NMGP_N = 1MGPI$ (figure 4.6)

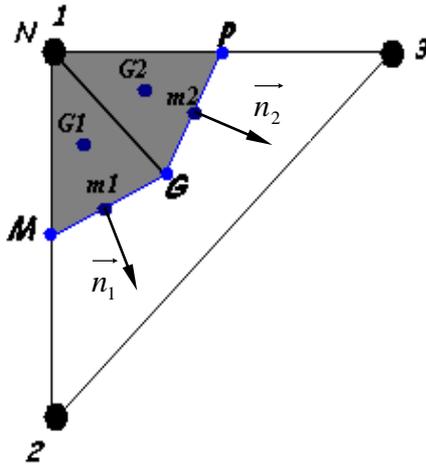


Figure 4.6. Division du subvolume pour l'interpolation du terme flux

Le flux $(\varphi)^e$ à travers le contour C est la somme des flux à travers les différentes faces de ce contour en parcourant C dans le sens trigonométrique :

$$(\varphi)^e = \int_{MG} \vec{J} n_1 dl + \int_{GP} \vec{J} n_2 dl + (F_{ran}) \quad (4.58)$$

\vec{n}_1 et \vec{n}_2 sont respectivement les vecteurs normaux sortants des faces MG et GP et ils sont donnés par :

$$\vec{n}_1 = \frac{1}{MG} \begin{pmatrix} y_G - y_M \\ x_M - x_G \end{pmatrix} ; \vec{n}_2 = \frac{1}{PG} \begin{pmatrix} y_P - y_G \\ x_G - x_P \end{pmatrix}$$

(F_{ran}) représente l'intégrale de \vec{J} sur les faces $1M$ et $P1$. Ce terme tient compte des conditions aux limites et il est nul à l'intérieur du domaine.

A l'intérieur du domaine on a :

$$(\varphi)^e = \int_M^G \vec{J} n_1 dl + \int_G^P \vec{J} n_2 dl$$

Soit
$$AM = \int_M^G \vec{J} n_1 dl ; AP = \int_G^P \vec{J} n_2 dl$$

En remplaçant \vec{n}_1 et \vec{n}_2 par leurs expressions on aura :

$$AM = \frac{y_G - y_M}{MG} \int_M^G J_x dl + \frac{x_M - x_G}{MG} \int_M^G J_y dl \quad (4.59)$$

$$AP = \frac{y_P - y_G}{PG} \int_G^P J_x dl + \frac{x_G - x_P}{PG} \int_G^P J_y dl \quad (4.60)$$

$$(\varphi)^e = AM + AP \quad (4.61)$$

J_x et J_y représentent les composantes du vecteur flux dans le repère $R(O, \overrightarrow{Ox}, \overrightarrow{Oy})$.

Pour calculer les intégrales, on utilise la règle de Simpson

$$\int_M^G J_x dl = \frac{Mm_1}{3} ((J_x)_M + 4(J_x)_{m_1} + (J_x)_G)$$

$$\int_M^G J_y dl = \frac{Mm_1}{3} ((J_y)_M + 4(J_y)_{m_1} + (J_y)_G)$$

$$\int_G^P J_x dl = \frac{Pm_2}{3} ((J_x)_P + 4(J_x)_{m_2} + (J_x)_G)$$

$$\int_G^P J_y dl = \frac{Pm_2}{3} ((J_y)_P + 4(J_y)_{m_2} + (J_y)_G)$$

Et d'après $Mm_1 = \frac{MG}{2}$ et $Pm_2 = \frac{PG}{2}$ on aura :

$$AM = \frac{y_G - y_M}{6} ((J_x)_M + 4(J_x)_{m_1} + (J_x)_G) + \frac{x_M - x_G}{6} ((J_y)_M + 4(J_y)_{m_1} + (J_y)_G) \quad (4.62)$$

$$AP = \frac{y_P - y_G}{6} ((J_x)_P + 4(J_x)_{m_2} + (J_x)_G) + \frac{x_G - x_P}{6} ((J_y)_P + 4(J_y)_{m_2} + (J_y)_G) \quad (4.63)$$

Les composantes du vecteur flux dans le repère $R(O, \overrightarrow{Ox}, \overrightarrow{Oy})$ sont :

$$J_x = \rho u_x \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} ; J_y = \rho u_y \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y}$$

u_x et u_y sont les composantes du vecteur vitesse

En utilisant l'interpolation linéaire de ϕ , on aura :

$$J_x = A(\rho u_x x - \Gamma) + B \rho u_x y + C \rho u_x ; J_y = B(\rho u_y y - \Gamma) + A \rho u_y x + C \rho u_y$$

Ce qui donne, compte tenu des expressions des coefficients A, B et C

$$J_x = \frac{1}{DET} \{(y_2 - y_3)(\rho u_x x - \Gamma) + (x_3 - x_2) \rho u_x y + (x_2 y_3 - x_3 y_2) \rho u_x\} \phi_1$$

$$+ \frac{1}{DET} \{(y_3 - y_1)(\rho u_x x - \Gamma) + (x_1 - x_3) \rho u_x y + (x_3 y_1 - x_1 y_3) \rho u_x\} \phi_2$$

$$+ \frac{1}{DET} \{(y_1 - y_2)(\rho u_x x - \Gamma) + (x_2 - x_1) \rho u_x y + (x_1 y_2 - x_2 y_1) \rho u_x\} \phi_3 \quad (4.64)$$

$$J_y = \frac{1}{DET} \{(y_2 - y_3) \rho u_y x + (x_3 - x_2)(\rho u_y y - \Gamma) + (x_2 y_3 - x_3 y_2) \rho u_y\} \phi_1$$

$$+ \frac{1}{DET} \{(y_3 - y_1) \rho u_y x + (x_1 - x_3)(\rho u_y y - \Gamma) + (x_3 y_1 - x_1 y_3) \rho u_y\} \phi_2$$

$$+ \frac{1}{DET} \{(y_1 - y_2) \rho u_y x + (x_2 - x_1)(\rho u_y y - \Gamma) + (x_1 y_2 - x_2 y_1) \rho u_y\} \phi_3$$

En regroupant les différents termes, on remarque que sur chaque élément triangulaire le flux $(\varphi)^e$ est une fonction du triangle et de la solution aux sommets du triangle considéré. On peut écrire :

$$(\varphi)^e = (AP(1) + AM(1))\phi_1 + (AP(2) + AM(2))\phi_2 + (AP(3) + AM(3))\phi_3 \quad (4.65)$$

$$(\varphi)^e = F(e, me)\phi_{me} \quad (4.66)$$

Avec $me = 1,2,3$ indice lié aux sommets du triangle

Pour tout le volume de contrôle :

$$(\varphi) = \sum_{e=1}^{e=K-1} (\varphi)^e = \sum_{e=1}^{e=K-1} F(e, me)\phi_{me} \quad (4.67)$$

En remarquant que :

- le nœud $n = 2$ est le deuxième dans le première triangle ($e = 1$) et il est le troisième dans le dernière triangle ($e = K - 1$)
- chaque nœud d'ordre $2 < n \leq K$ est le deuxième dans le triangle ($e = n - 1$) et le troisième dans le triangle ($e = n - 2$)

L'expression du terme flux devient :

$$(Flux) = \sum_{e=1}^{K-1} (Flux)^e = \sum_{n=1}^{n=K} A_n^{Flux} \phi_n \quad (4.68)$$

Avec

$$A_n^{Flux} = \Delta t \sum_{e=1}^{e=K-1} F(e,1) \quad (4.69)$$

$$A_2^{Flux} = \Delta t (F(1,2) + F(K-1,2)) \quad (4.70)$$

$$A_n^{Flux} = \Delta t (F(n-1,2) + F(n-2,3)) ; 2 < n \leq K \quad (4.71)$$

➤ Terme source

L'intégration du terme source sur le subvolume se fait de la même manière que pour le terme d'accumulation

$$(S^e) = \Delta t \int_{S_e} S dS \quad (4.72)$$

$$(S^e) = (22S_1 + 7S_2 + 7S_3) \frac{\Delta_e \Delta t}{108} \quad (4.73)$$

La contribution du terme source pour le volume de contrôle est :

$$(S) = \left(\sum_{e=1}^{e=K-1} \frac{22}{108} \Delta_e \right) \Delta t S_1 + \frac{7}{108} [\Delta_1 + \Delta_{K-1}] \Delta t S_2 + \frac{7}{108} \Delta t \sum_{n=3}^{n=K-1} [\Delta_{n-1} + \Delta_{n-2}] S_n \quad (4.74)$$

4.3.2.4. Equation discrétisée

- Equation discrétisée sur l'élément triangulaire

En assemblant les équations (4.50), (4.66) et (4.73) on obtient la forme générale de l'équation de conservation de la grandeur ϕ sur l'élément triangulaire (e).

$$A_1^e \phi_1 + A_2^e \phi_2 + A_3^e \phi_3 = B^e \quad (4.75)$$

Avec :

$$A_1^e = \frac{22\Delta_e \rho^e}{108} + \Delta t F(e,1) \quad (4.76)$$

$$A_2^e = \frac{7\Delta_e \rho^e}{108} + \Delta t F(e,2) \quad (4.77)$$

$$A_3^e = \frac{7\Delta_e \rho^e}{108} + \Delta t F(e,3) \quad (4.78)$$

$$B^e = (S^e) + (22\phi_1^o + 7\phi_2^o + 7\phi_3^o) \rho^e \frac{\Delta_e}{108} \quad (4.79)$$

- Equation discrétisée sur le volume de contrôle

La conservation de la grandeur ϕ sur le volume de contrôle sera assurée en regroupant les relations (4.53), (4.68) et (4.74) et se traduit par :

$$\sum_{n=1}^{n=K} A_n \phi_n = B \quad (4.80)$$

Avec :

$$A_n = A_n^{acc} + A_n^{Flux} \quad (4.81)$$

$$B = \sum_{e=1}^{e=K-1} B^e \quad (4.82)$$

Nous avons adapté un maillage structuré (Figure 4.3) formé de six triangles ($K=7$), le système linéaire obtenu est le suivant :

$$A_1 \phi_1 + A_2 \phi_2 + A_3 \phi_3 + A_4 \phi_4 + A_5 \phi_5 + A_6 \phi_6 + A_7 \phi_7 = B$$

En forme matricielle :

$$AX = B$$

A est une matrice carrée d'ordre NM , M et N désignent respectivement le nombre des nœuds suivant les deux axes.

X et B deux matrices colonnes d'ordre NM .

À la base de ce développement numérique, un code de calcul en langage Fortran à été développé. Des résultats concernant l'évolution spatiotemporelle de l'oxygène et de la saturation de l'eau liquide sont présentés et discutés.

4.4. Résultats et discussions

Les calculs numériques appliqués au problème étudié, sont effectués dans les conditions indiquées dans le tableau 4.1.

Paramètres	Symbole	valeur
Epaisseur de la cathode	H	0.05cm
Longueur de la cathode	L	5cm
Concentration initiale de l'oxygène	$C_0^{O_2}$	0.21
Porosité de la cathode	ε	0.4
Perméabilité de la cathode	k	$1.10^{-11} m^2$
Temperature	T	80° C
Constante dans l'équation de Tafel	$I_0 / C_{ref}^{O_2}$	0.3125 Acm^{-2}
Tension	σ	$6.26 \cdot 10^{-2} N / m$
Coefficient de diffusion d'oxygène	$D_g^{O_2}$	$0,284 \cdot 10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$
Coefficient de diffusion de la vapeur	$D_v^{H_2O}$	$0,335 \cdot 10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$
Concentration de l'oxygène à la sortie du canal	$C_\infty^{O_2}$	0.09
Saturation initiale	S_{ini}	0.005

Tableau 4.1. Données numériques

4.4.1. Description des phénomènes en régime transitoire

Les résultats sont présentés pour des intensités de courant qui dépassent le courant seuil à partir du quel le régime diphasique apparaît. Cette densité de courant seuil est prise égale à $0,64 A/cm^2$ (Wang et al. [53]).

Des profils de concentrations d'oxygène sont représentés sur les figures 4.7 à $t=5s$ pour une densité de courant $I = 0.7 A/cm^2$. On remarque que la concentration d'oxygène diminue de l'interface canal/cathode vers l'interface cathode/membrane (fig.4.7). L'oxygène doit diffuser à travers la couche poreuse contenant l'eau liquide générée par la réaction électrochimique à l'interface cathode/membrane pour être consommé. D'autre part la concentration d'oxygène diminue de l'entrée de la cathode vers la sortie. En effet, l'oxygène est consommé le long de l'interface canal/cathode.

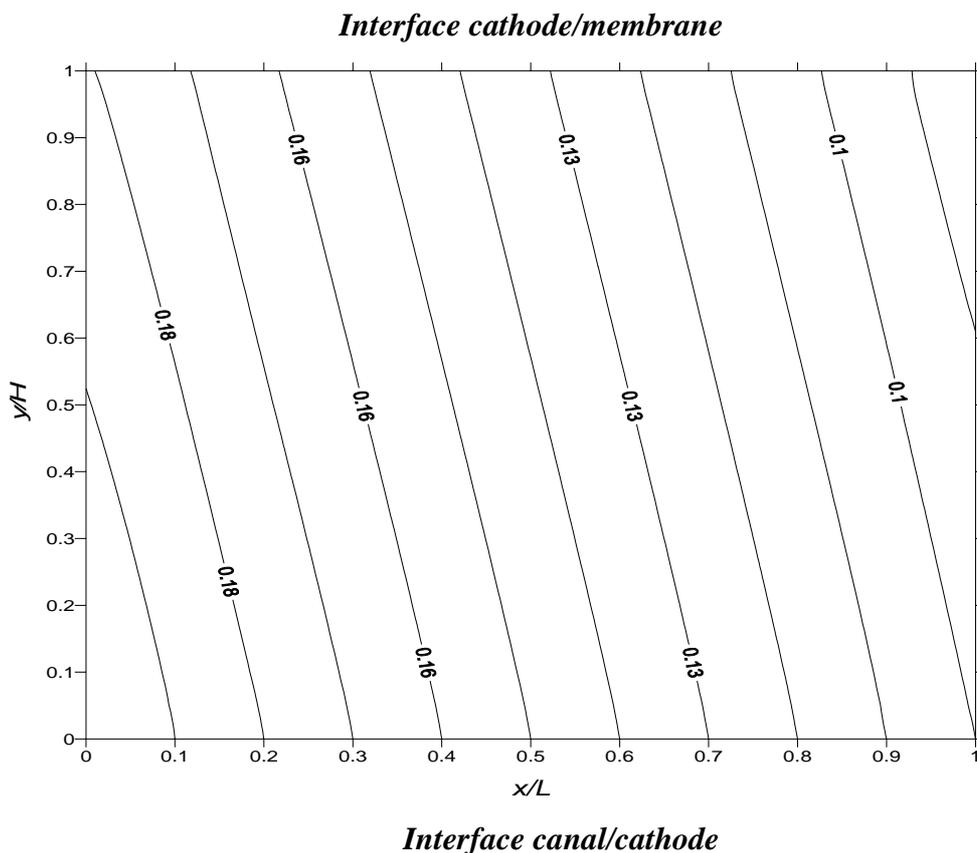


Figure 4.7. Concentration d'oxygène à $t=5s$ ($I = 0.7 A/cm^2$)

La figure 4.8 montre la distribution de la saturation de l'eau liquide dans la cathode poreuse à $t=5s$ pour une densité de courant $I=0.7 A/cm^2$. On remarque que pour une intensité de courant légèrement supérieure au courant seuil, l'eau liquide apparaît à l'interface membrane/cathode (figure 4.8). La quantité d'eau liquide augmente dans la direction de l'écoulement et elle est plus importante dans le coin droit de la cathode poreuse. En effet, d'après l'équation (4.12) la concentration de la vapeur d'eau a une variation opposée à la concentration d'oxygène. Ces résultats sont conformes à ceux présentés par Wang et al. [53].

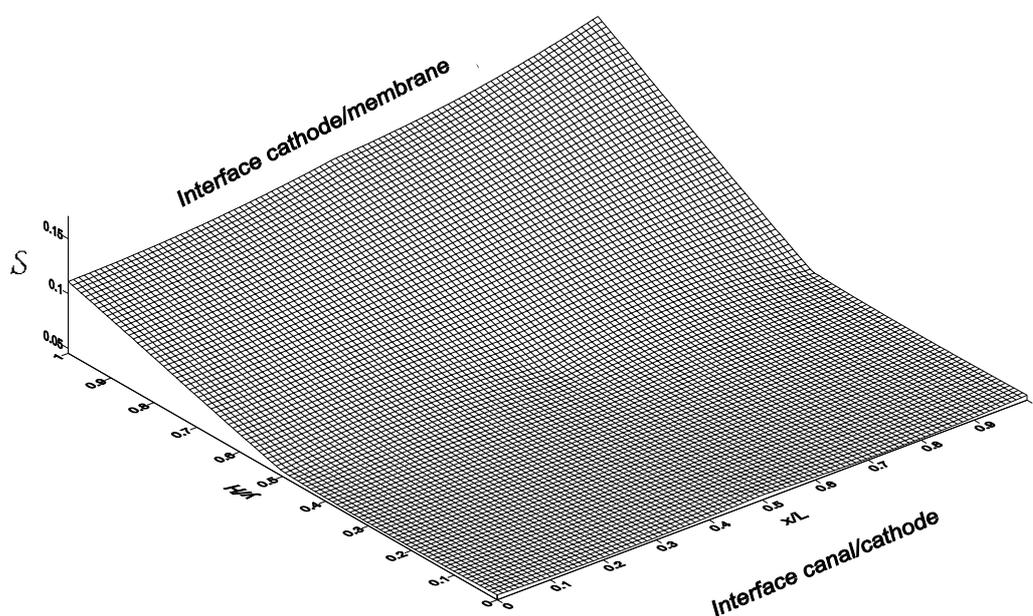


Figure 4.8. Saturation de l'eau liquide à $t=5s$
($I = 0.7 A/cm^2$)

Les figures 4.9 et 4.10 montrent la variation de la concentration d'oxygène et de la saturation en fonction de la largeur de la cathode (en $x=L/2$), à différents instants. On remarque bien que pour un courant donné, la quantité d'eau liquide générée par la réaction électrochimique

dans la zone active augmente au cours du temps et s'étend sur la totalité de la cathode poreuse sous l'effet des phénomènes de transport par capillarité. En parallèle, la concentration d'oxygène diminue au cours du temps.

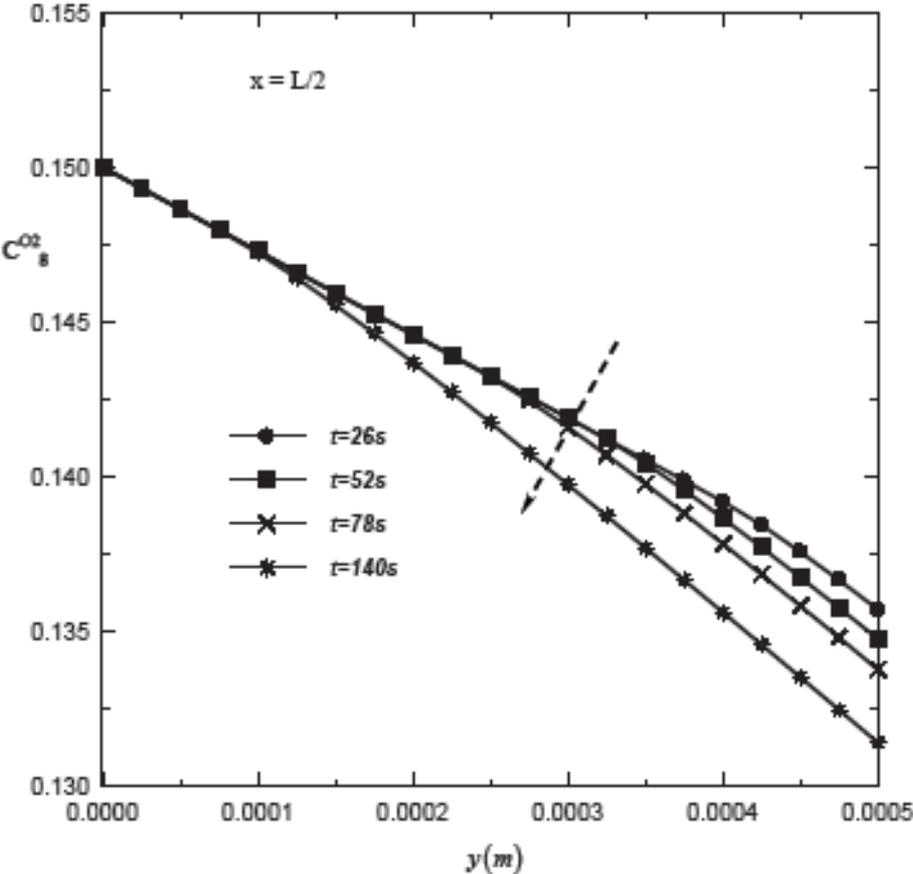


Figure 4.9. Distribution de la concentration d'oxygène à différents instants

$I = 0.7A/cm^2$ et $x=L/2$

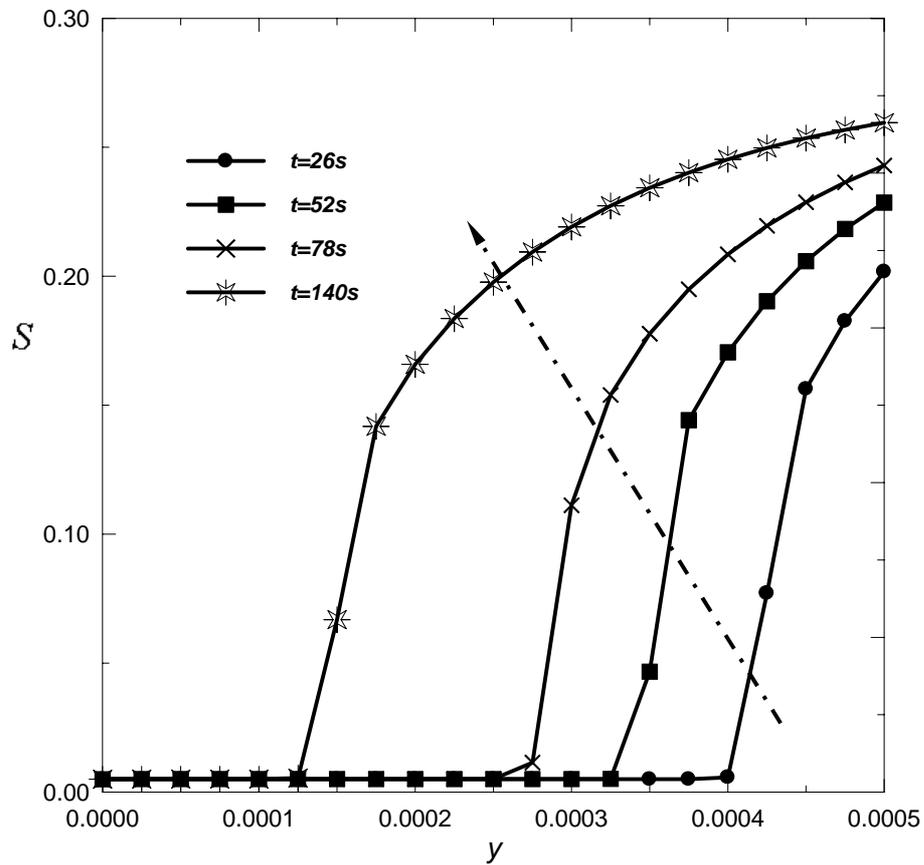


Figure 4.10. *Distribution de la saturation de l'eau liquide à différents instants ($x=L/2$ et $y=H$)*

La figure 4.11 montre l'évolution au cours du temps de la saturation d'eau liquide en un point donné ($y=H$ et $x=L/2$) de la cathode poreuse pour une densité de courant fixe. On remarque que la saturation augmente au cours du temps et tend vers une constante. Cet instant correspond à un équilibre entre la génération et le transport par capillarité de l'eau liquide vers l'interface canal/cathode.

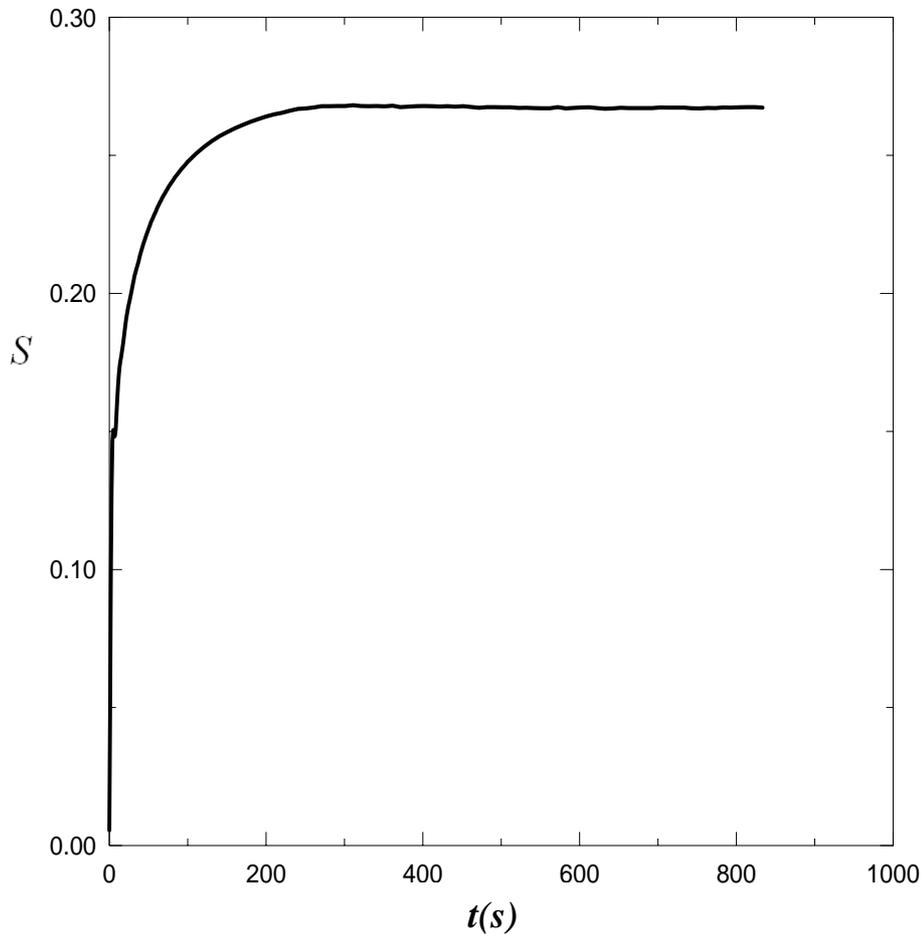


Figure 4.11. *Evolution au cours de temps de la saturation de l'eau liquide ($x=L/2$ et $y=H$)
 $I = 0.7 A/cm^2$*

4.4.2. Effet de l'augmentation de la densité de courant

La figure 4.12 montre la variation de la concentration d'oxygène en fonction de la largeur de la cathode, pour plusieurs valeurs du courant. On remarque bien que pour un courant donné, la concentration de l'oxygène diminue en se rapprochant de la zone active. En augmentant la densité de courant, la quantité d'eau liquide augmente à l'interface cathode/membrane (figure 4.13) et une zone d'eau liquide gênant le passage de l'oxygène se forme et s'étend dans la cathode poreuse.

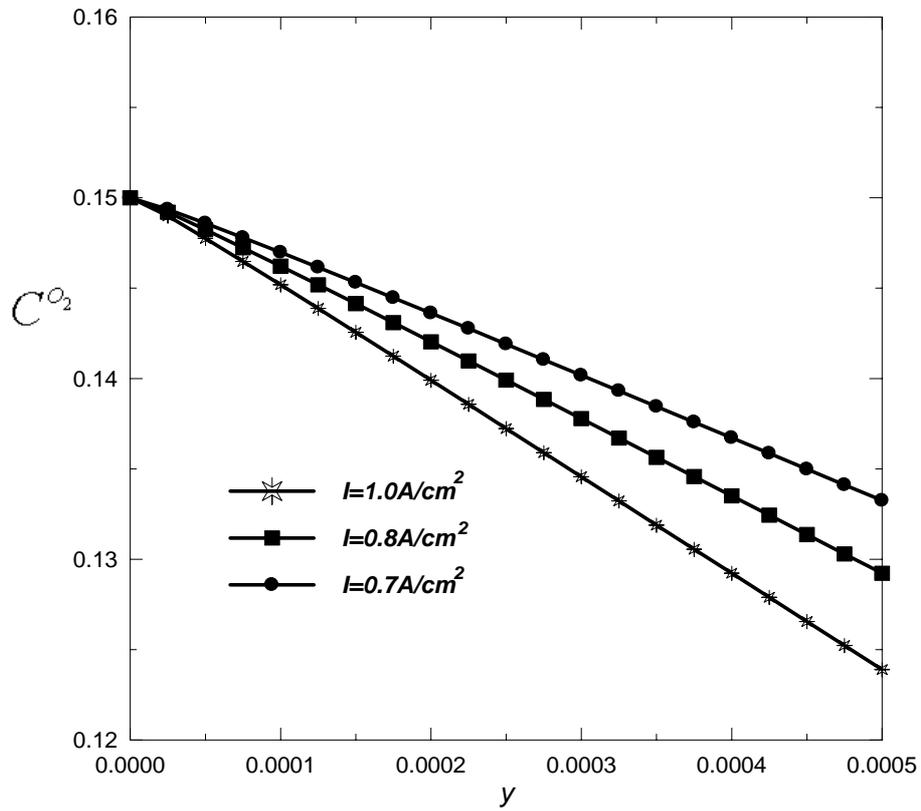


Figure 4.12. Distribution de la concentration d'oxygène pour différentes densités de courant en $x=L/2$

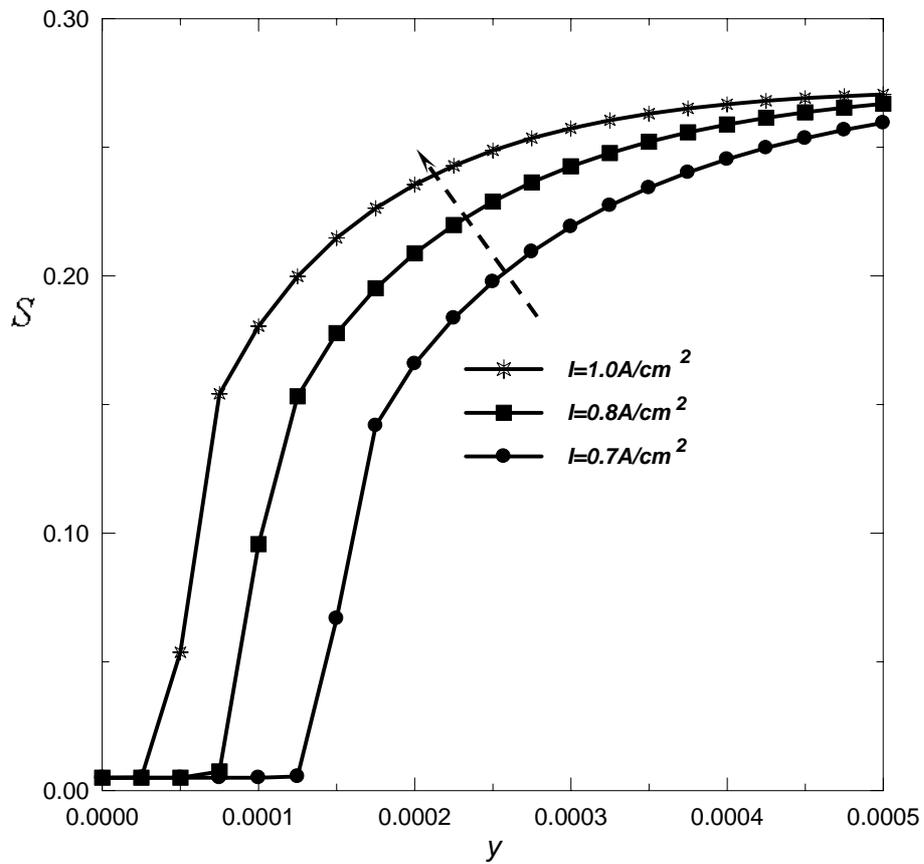


Figure 4.13. Distribution de la saturation de l'eau liquide pour différentes densités de courant en $x=L/2$

4.4.3. Etude de l'influence de la porosité

La porosité de la cathode est un paramètre important qui à un effet sur les mécanismes de transport. En effet, la porosité figure dans la plupart des équations de conservations. Pour étudier son effet, des calculs pour différentes valeurs de la porosité sont effectués.

Les figures 4.14 et 4.15 montrent les profils de la concentration de l'oxygène et de la saturation le long de la cathode pour trois porosités.

La saturation décroît avec la porosité. Pour des pores de faibles diamètres la pression de la phase gazeuse atteint rapidement la pression de vapeur saturante ce qui augmente la condensation. La figure 4.15 montre que la concentration d'oxygène croît avec la porosité et le gradient de concentration de l'oxygène entre l'entrée et la sortie de la cathode est plus faible lorsqu'on augmente la porosité. En effet, le coefficient de diffusion de l'oxygène croît avec la porosité.

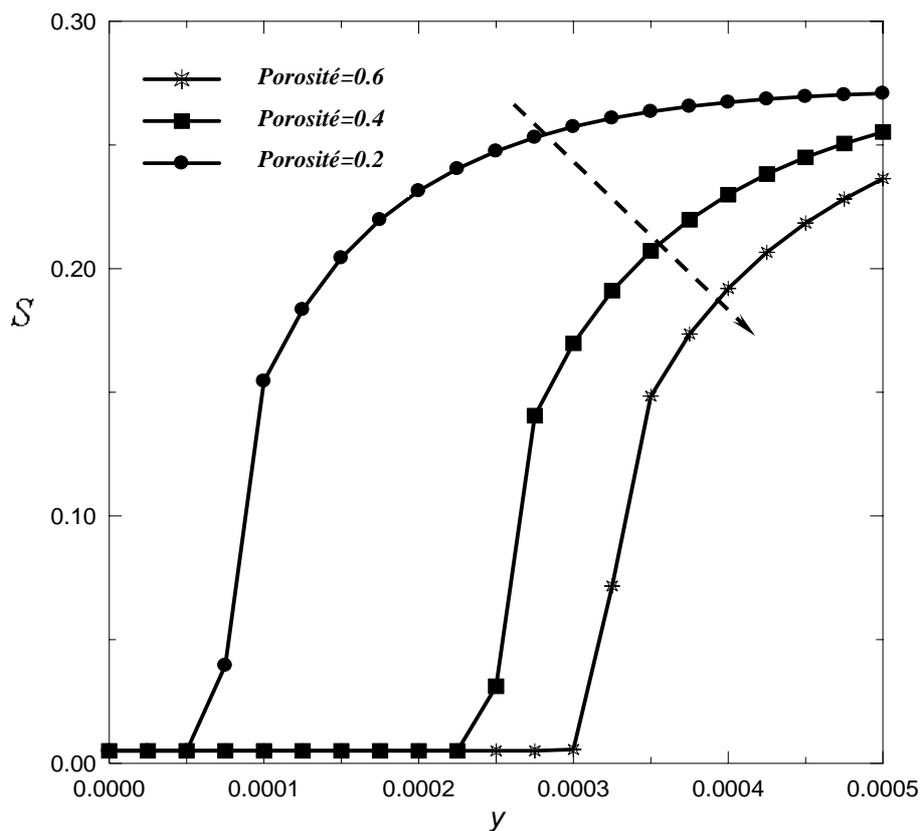


Figure 4.14. Distribution de la saturation de l'eau liquide pour différentes valeurs de la porosité pour $x=L/2$ et $I = 0.7 A / cm^2$

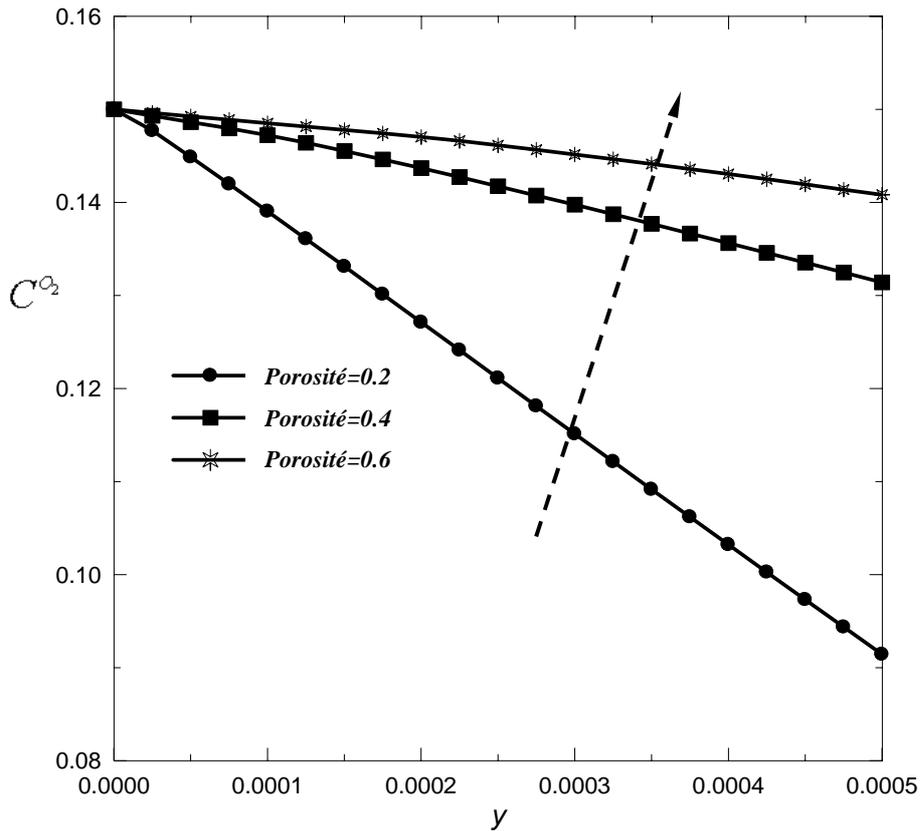


Figure 4.15. *Distribution de la concentration en oxygène pour différentes valeurs de la porosité pour $x=L/2$ et $I = 0.7 A/cm^2$*

4.4.4. Étude de l'effet de la perméabilité

La figure 4.16 montre les profils de la saturation le long de la cathode pour trois valeurs de la perméabilité. Plus la perméabilité est faible, plus le gradient de la saturation entre l'entrée et la sortie de la cathode est important. La concentration en oxygène croît légèrement avec la perméabilité (figure 4.17).

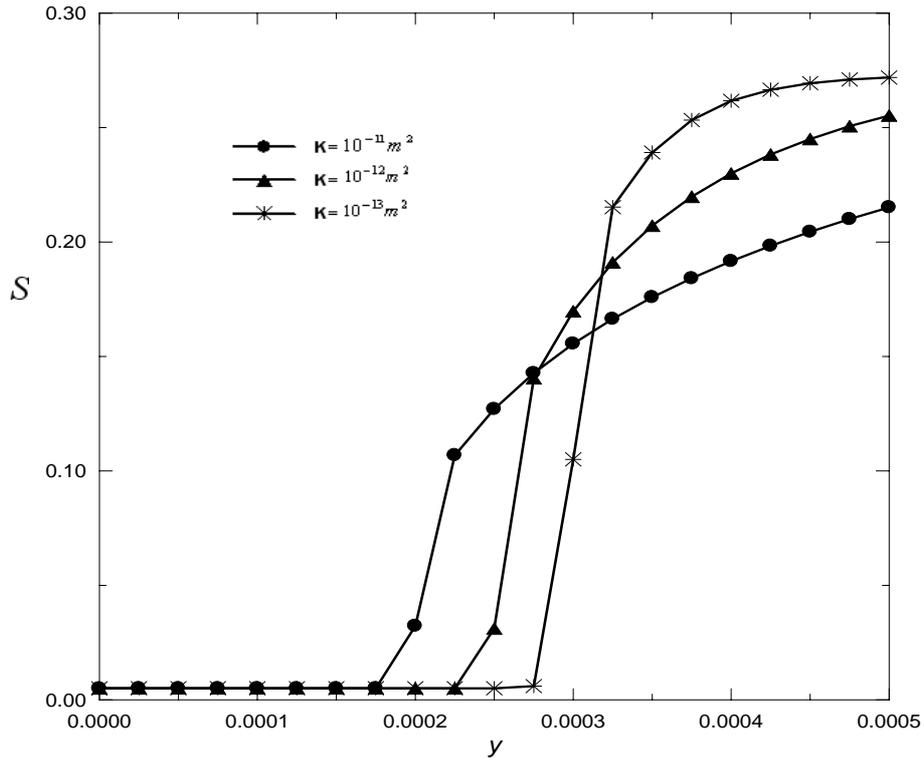


Figure 4.16. *Distribution de la saturation de l'eau liquide pour différentes valeurs de la perméabilité pour $x=L/2$ et $I = 0.7 \text{ A/cm}^2$*

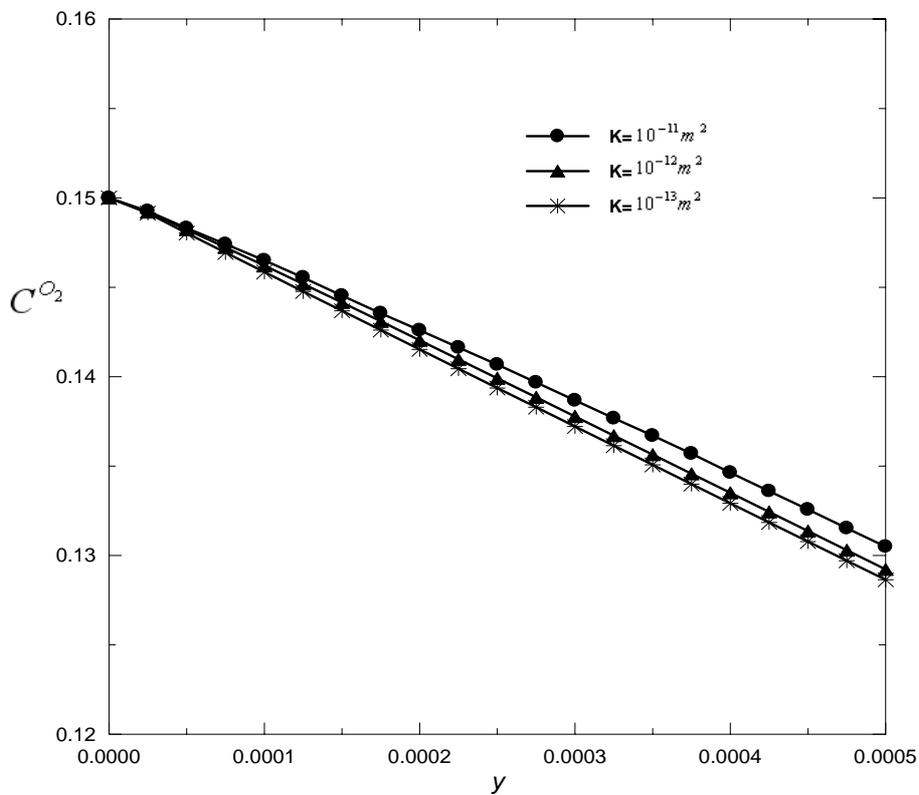


Figure 4.17. *Distribution de la concentration en oxygène pour différentes valeurs de la perméabilité pour $x=L/2$ et $I = 0.7 \text{ A/cm}^2$*

4.4.5. Étude de l'effet du coefficient de diffusion de l'oxygène

La figure 4.18 montre l'influence du coefficient de diffusion de l'oxygène (équation 4.3) sur les profils de concentration de l'oxygène. La concentration de l'oxygène croît avec le coefficient de diffusion et le gradient de concentration d'oxygène entre l'entrée et la sortie de la cathode est plus faible lorsque le coefficient de diffusion augmente. Les profils de la saturation d'eau liquide sont semblables quelque soit la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène.

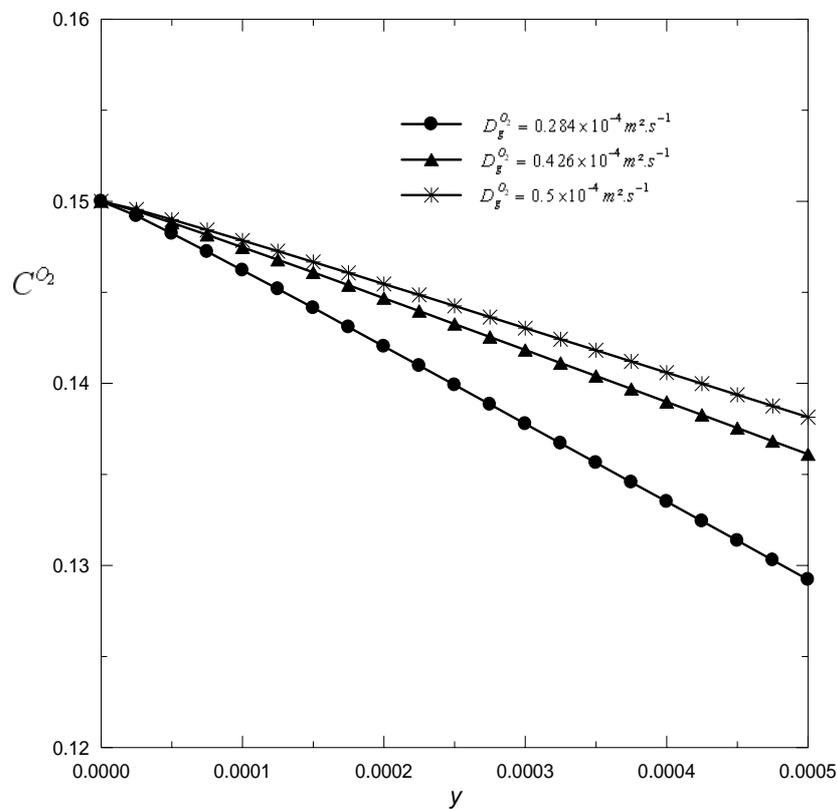


Figure 4.18. Distribution de la concentration en oxygène pour différentes valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène pour $x=L/2$ et $I = 0.7 A/cm^2$

4.4.6. Effet de l'épaisseur de la cathode

L'épaisseur de la cathode est un paramètre important qui intervient dans le calcul du taux de production d'eau et de consommation d'oxygène. Pour étudier son influence sur la répartition des phases, des calculs ont été effectués pour trois valeurs de l'épaisseur.

La figure 4.19 montre que la saturation d'eau liquide croît d'autant plus vite que l'épaisseur est faible. En effet, le taux de production d'eau est plus important dans le cas d'un faible volume (équation 4.21).

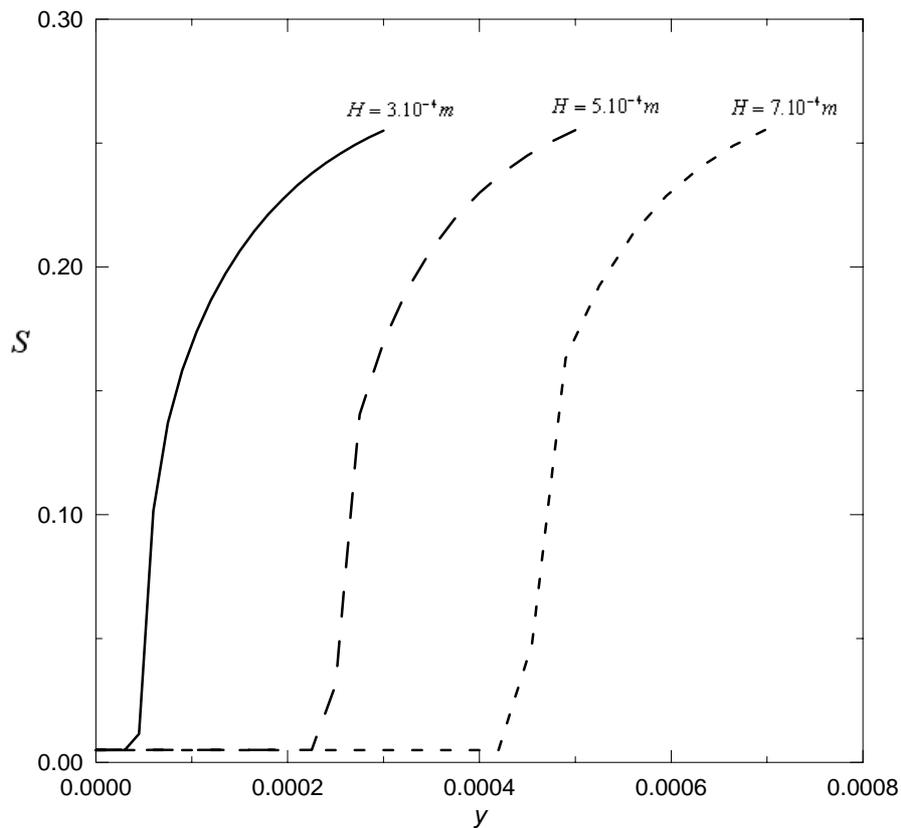


Figure 4.19. *Distribution de la saturation de l'eau liquide pour différentes valeurs de l'épaisseur de la cathode pour $x=L/2$ et $I = 0.7 \text{ A} / \text{cm}^2$*

Le gradient de la concentration d'oxygène entre l'entrée et la sortie de la cathode croît avec l'épaisseur de la cathode (figure 4.20). Ceci est dû au taux de consommation d'oxygène qui est plus important pour des faibles volumes.

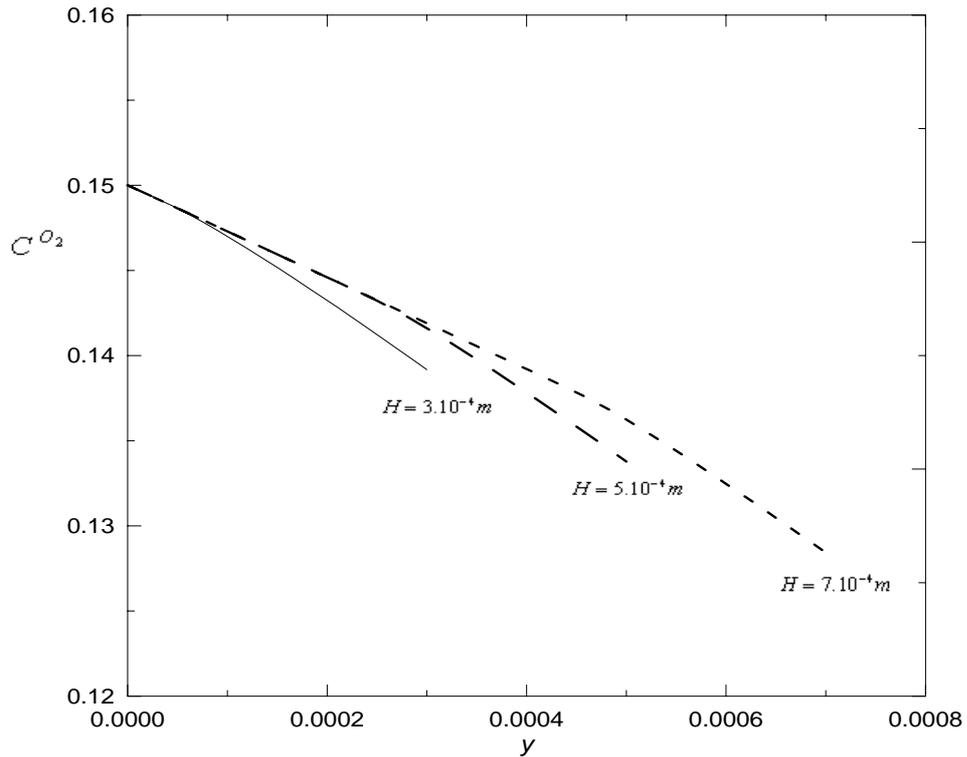


Figure 4.20. Distribution de la concentration en oxygène pour différentes valeurs de l'épaisseur de la cathode pour $x=L/2$ et $I = 0.7 A/cm^2$

4.4.7. Effet de la Pression capillaire

Les calculs réalisés précédemment sont effectués en supposant que la cathode est un milieu hydrophile. Dans ce cas la pression capillaire est donnée par l'équation 4.8. Dans le cas d'un milieu hydrophobe la pression capillaire est donnée par :

$$p_c = \frac{\sigma \cos(\theta)}{\sqrt{\frac{k}{\varepsilon}}} (1.417S - 2.120S^2 + 1.263S^3)$$

Nous avons réalisé des calculs dans les deux cas et nous avons obtenu des résultats identiques. Aucune influence de la pression capillaire sur la saturation d'eau liquide et sur la composition du gaz. Pasaogullari et Wang [124], Gondrand et al. [122] ont également montré que les profils de saturation sont semblables dans les deux cas.

4.4.8. Effet de la température sur l'évolution de la concentration de l'oxygène et de la saturation de l'eau liquide

Les figures 4.21 et 4.23 montrent que l'oxygène est plus consommé par la réaction électrochimique à l'interface cathode/membrane lorsque la température augmente. Cela est dû à la cinétique de la réaction électrochimique à l'interface cathode/membrane qui est plus importante lorsque la température est élevée.

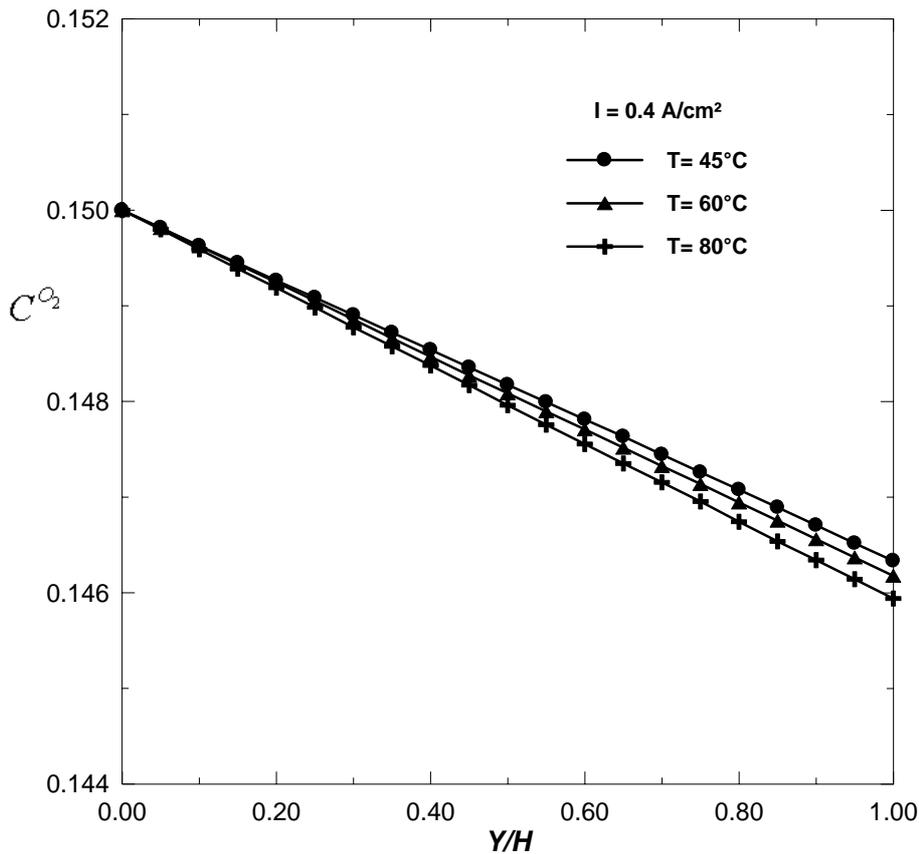


Figure 4.21. Distribution de la concentration d'oxygène pour différentes valeurs de la température en absence de la phase liquide pour $x=L/2$ et $I=0.4\text{A/cm}^2$

En régime diphasique, une augmentation de la température entraîne une faible diminution de la saturation de l'eau liquide à l'interface cathode/membrane (Figure 4.22), ceci peut être dû à la réduction du phénomène de condensation.

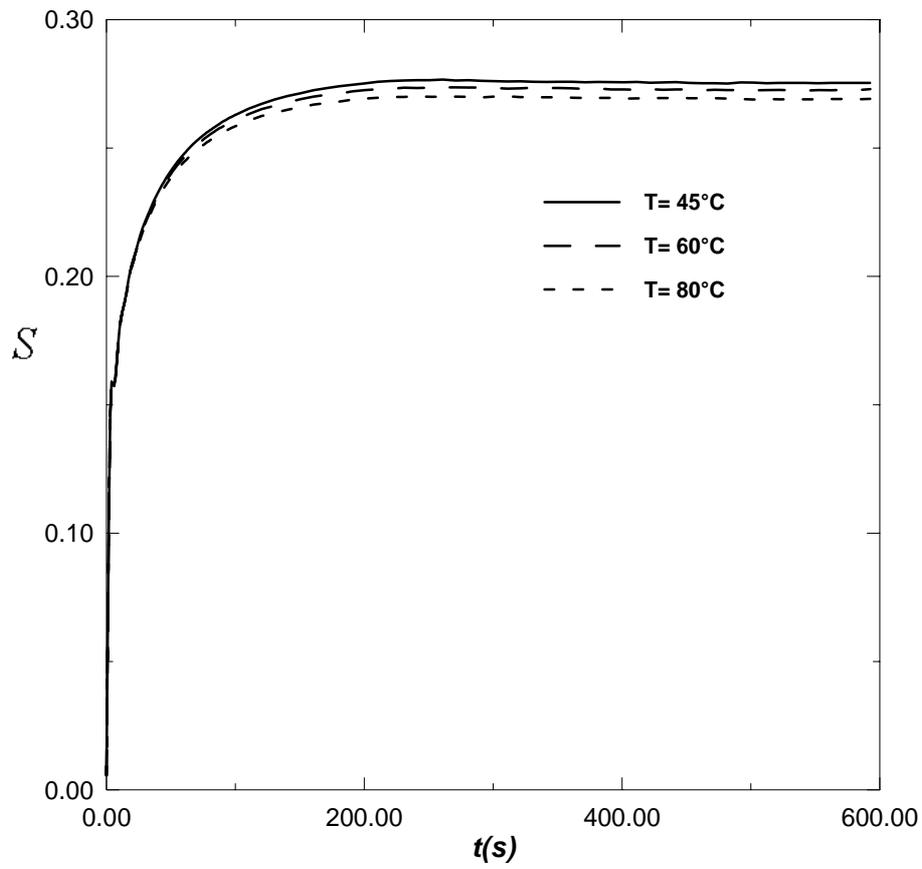


Figure 4.22. Evolution de la saturation de l'eau liquide pour différentes valeurs de la température en régime stationnaire ($x=L/2$ et $I=0.8\text{A}/\text{cm}^2$), $y=H$

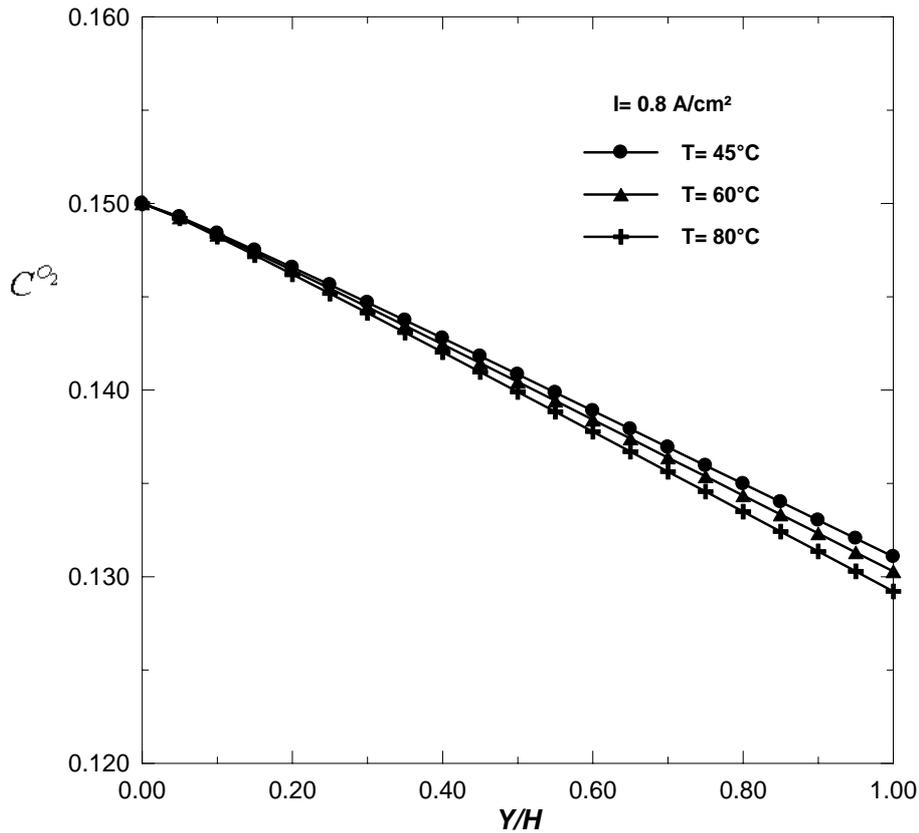


Figure 4.23. *Distribution de la concentration d'oxygène en fonction de l'épaisseur de la cathode pour différentes valeurs de la température en présence de la phase liquide ($x=L/2$ et $I=0.8A/cm^2$)*

4.4.9. Étude de la surtension cathodique

4.4.9.1. Effet de l'augmentation de la densité de courant sur la surtension cathodique

La densité de courant de la pile à combustible est le paramètre qui contrôle le passage du régime monophasique au régime diphasique. En effet, lorsque la densité du courant dépasse une valeur seuil, l'eau liquide commence à apparaître à l'interface cathode/membrane. La quantité d'eau liquide augmente avec le courant et un écoulement diphasique de gaz et de liquide prend place dans la cathode poreuse.

La surtension cathodique est donnée par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{C_{g,ref}}{I_{ref}} \frac{I}{(1-S)C_{g/y=H}^{O_2}} \right)$$

La figure 4.24 montre l'évolution de la surtension cathodique en fonction de la densité de courant. Cette courbe présente deux zones; une zone qui correspond au régime monophasique et une zone au régime diphasique. On remarque que la surtension cathodique augmente avec la densité de courant. La surtension est plus importante lorsque la densité de courant dépasse

le courant seuil à cause de l'effet de la phase liquide qui provoque l'inondation de la cathode poreuse et rend le transport d'oxygène plus difficile. Pour étudier la surtension cathodique dans les régimes monophasique et diphasique, des profils de la surtension cathodique locale sont présentés pour trois valeurs de la densité de courant.

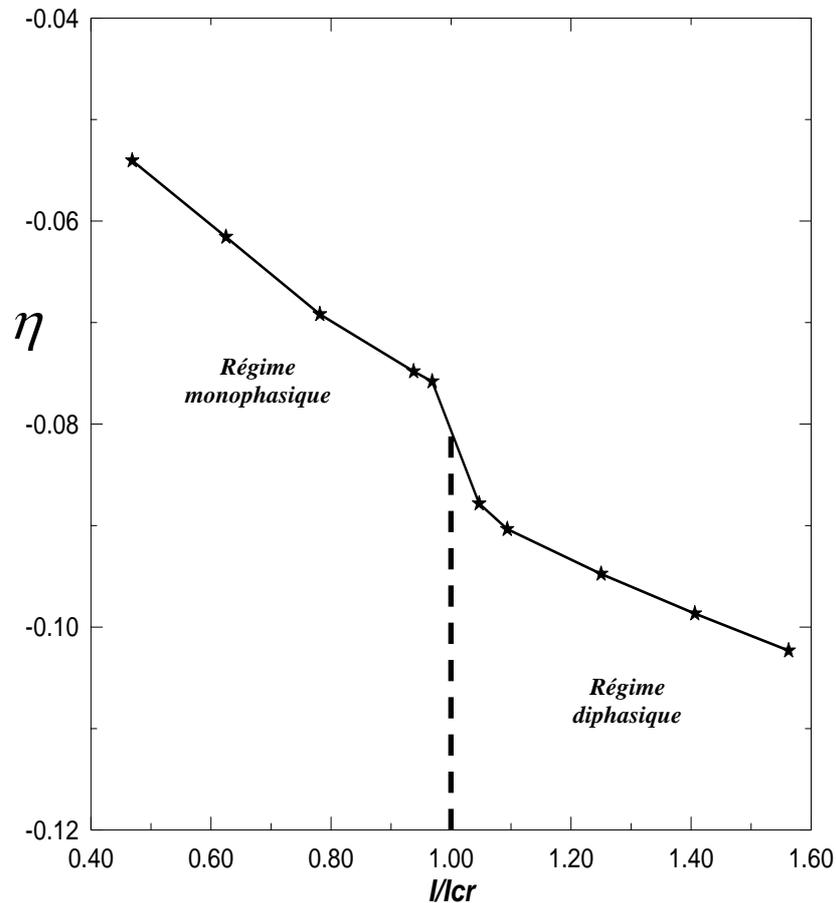


Figure 4.24. *Distribution de la surtension cathodique en fonction de la densité de courant*

La figure 4.25 montre l'évolution de la surtension cathodique locale en fonction de la largeur de la cathode poreuse pour trois valeurs de la densité du courant. Pour des faibles densités de courant, la surtension cathodique est une fonction qui dépend uniquement de la concentration de l'oxygène puisque le régime est monophasique. Dans ce cas, la surtension est faible. Pour des densités de courant supérieures au courant seuil, l'eau liquide commence à apparaître dans la cathode. La présence de la phase liquide bloque les pores de la cathode et limite le transport d'oxygène vers la zone active. La surtension est plus importante en régime diphasique. En

augmentant la densité de courant, la quantité d'eau générée est plus importante et l'oxygène est plus consommé et, par conséquent, la surtension est plus importante. La surtension est plus importante en se rapprochant du coin droit de la cathode, cela est dû à la quantité d'eau liquide qui est plus importante dans cette zone.

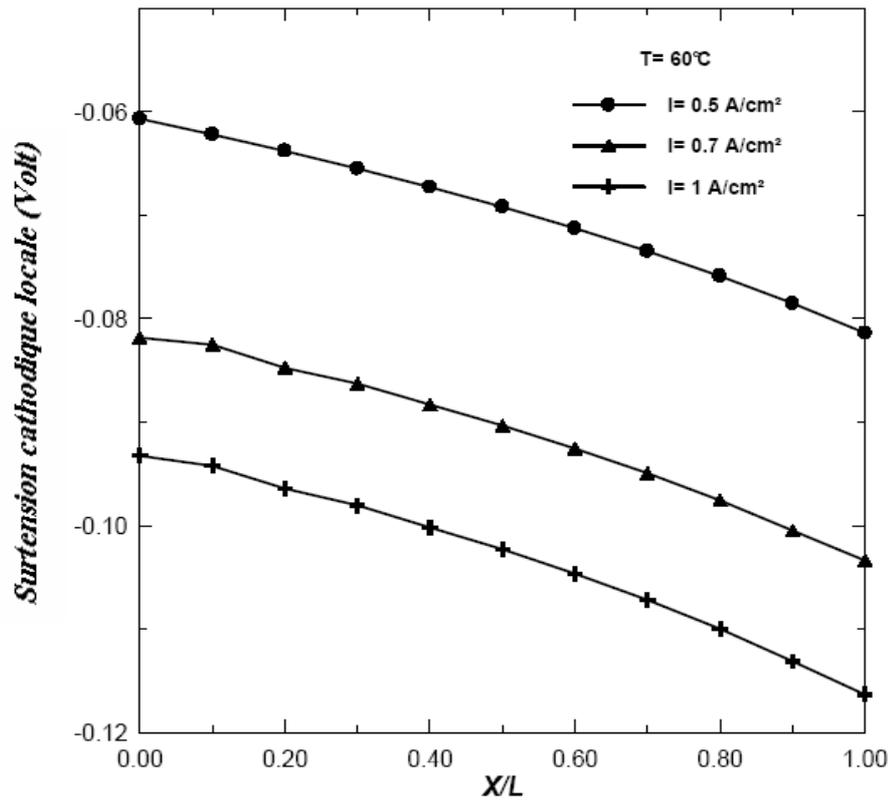


Figure 4.25. Effet de la densité de courant sur la distribution de la surtension cathodique locale en fonction de x

4.4.9.2. Effet de la température sur la surtension cathodique

La température a un effet significatif sur la surtension cathodique. En effet, la température joue un rôle important dans l'activation de la réaction électrochimique au niveau de l'interface cathode/membrane et par suite sur la consommation d'oxygène et la génération de l'eau liquide. Nous avons présenté les profils de la surtension cathodique en fonction de la densité du courant pour différentes valeurs de la température (figure 4.26). On remarque que la surtension cathodique décroît avec la température. En augmentant la température, l'activation de la réaction électrochimique est plus importante, l'eau est moins générée, le coefficient de diffusion effectif est plus important et par conséquent le gradient de l'oxygène entre l'interface canal/cathode et l'interface cathode/membrane augmente, ce qui diminue la surtension cathodique.

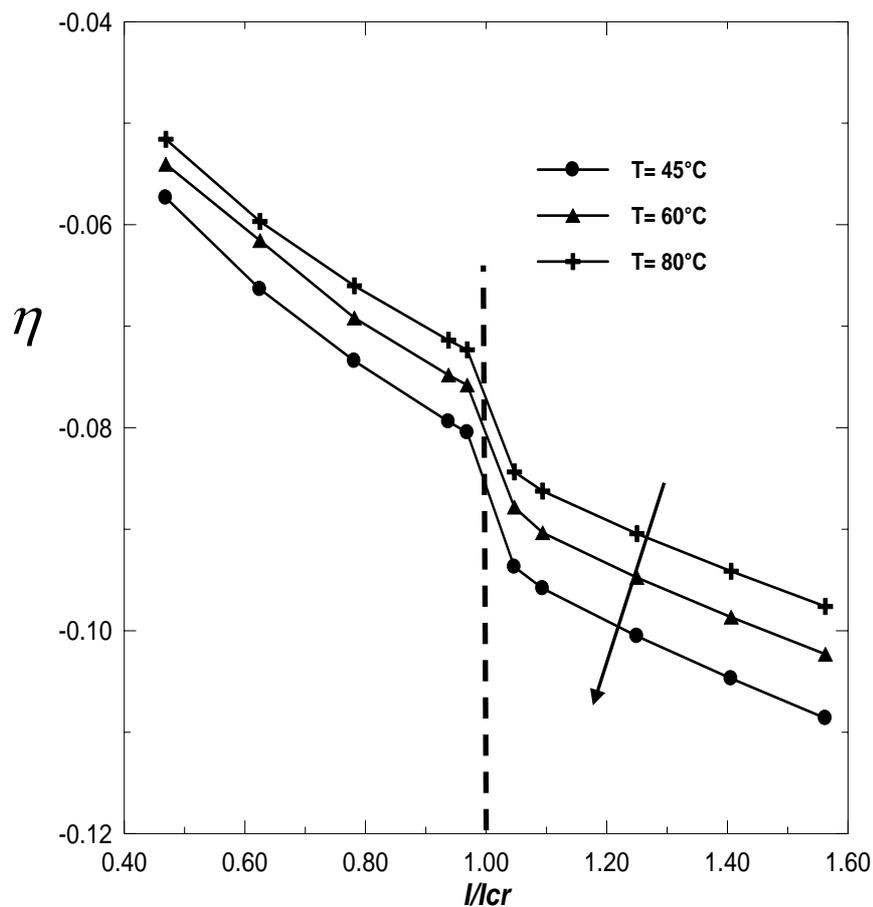


Figure 4.26. Distribution de la surtension cathodique en fonction de la densité de courant pour trois valeurs de la température

Les figures 4.27 et 4.28 montrent la distribution de la surtension cathodique en fonction de la longueur de la cathode (en $y=H$) pour différentes valeurs de la température dans les régimes monophasique et diphasique. On remarque que, dans les deux régimes, pour des faibles températures, la surtension cathodique locale est plus importante à cause de l'activation de la réaction électrochimique à l'interface cathode/membrane qui décroît avec la température. La surtension cathodique locale est plus importante dans le régime diphasique à cause de la présence de la phase liquide qui limite le transport d'oxygène.

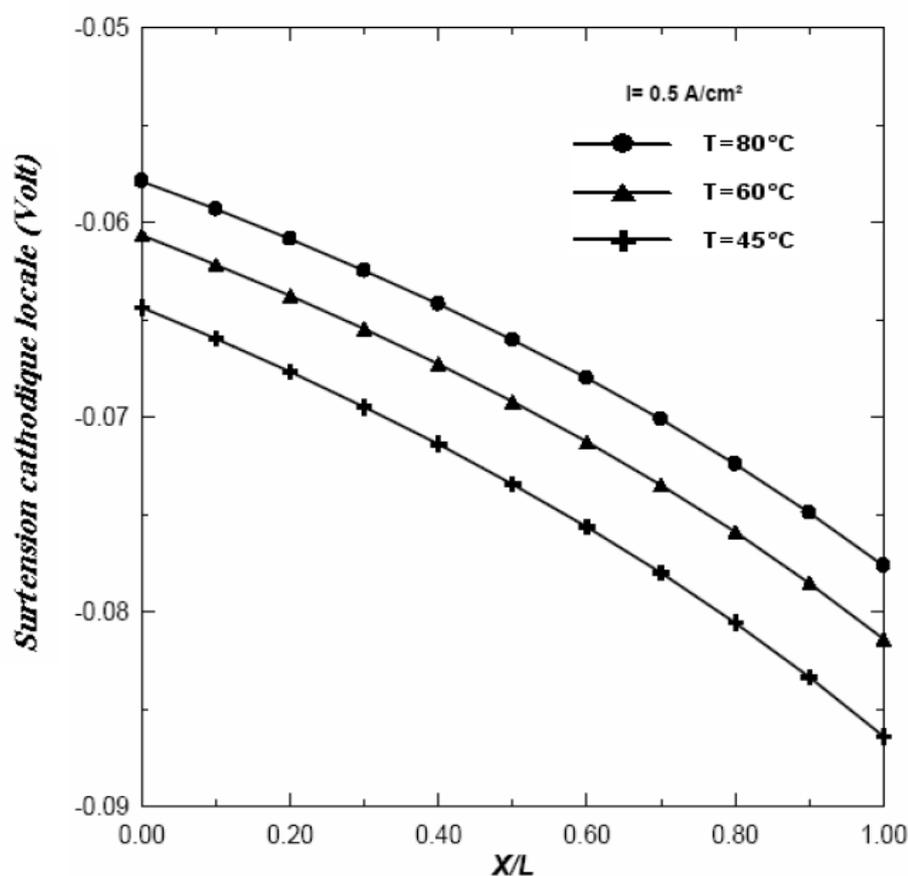


Figure 4.27. Distribution de la surtension cathodique locale en fonction de la longueur de la cathode pour différentes valeurs de la température en régime stationnaire en absence de la phase liquide ($I=0.5\text{A/cm}^2$)

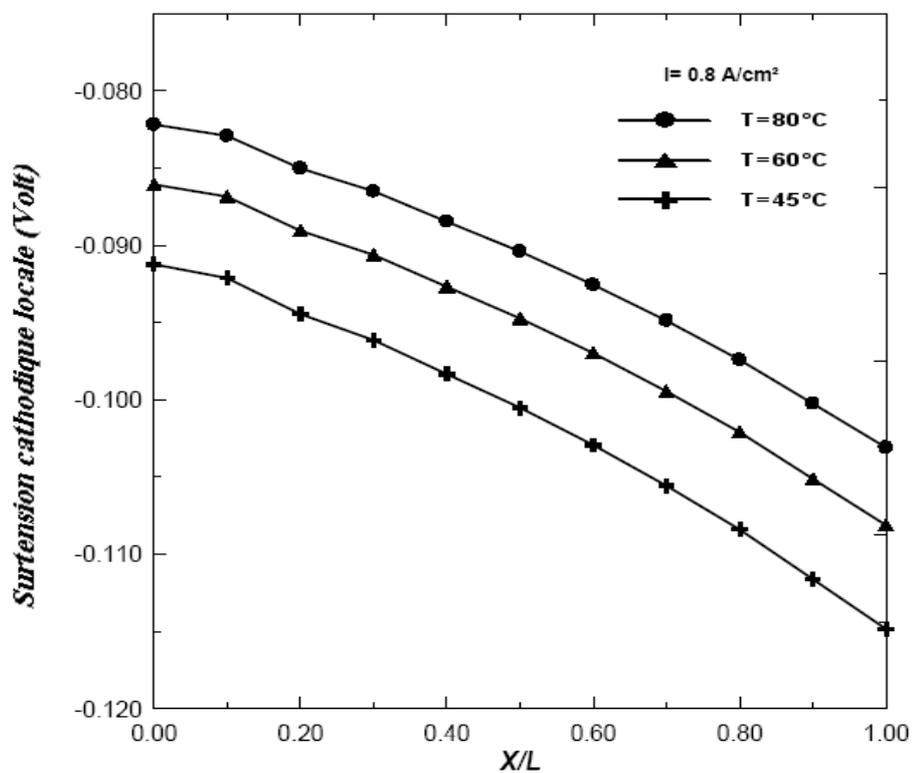


Figure 4.28. Distribution de la surtension cathodique locale en fonction de la longueur de la cathode pour différentes valeurs de la température en régime stationnaire en présence de la phase liquide ($I=0.7A/cm^2$)

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons simulé numériquement l'écoulement et les transferts dans la cathode poreuse d'une pile à combustible. Nous avons déterminé et analysé l'effet de plusieurs paramètres sur la saturation en eau liquide, sur la concentration en oxygène et sur la réponse électrochimique de la pile à combustible de type PEMFC.

A partir de cette étude on peut tirer les conclusions suivantes :

- Pour des densités du courant légèrement supérieures à la densité du courant seuil, l'eau liquide apparaît à l'interface cathode/membrane. La quantité d'eau liquide générée par la réaction électrochimique dans la zone active croît au cours du temps et s'étend sur la totalité de la cathode poreuse sous l'effet des phénomènes de transport par capillarité. En parallèle la concentration d'oxygène diminue au cours du temps. La saturation de l'eau liquide évolue au cours du temps et dévient constante lorsque le régime stationnaire est atteint. Cet instant correspond à un équilibre entre la génération et le transport par capillarité de l'eau liquide à l'interface canal/cathode.
- La porosité a un effet significatif sur les mécanismes de transport dans la cathode poreuse.
- La température de fonctionnement de la pile a un effet significatif sur les mécanismes de transport et les réponses électrochimiques dans la pile.

Conclusion générale

La maîtrise de l'eau et la gestion thermique sont nécessaires pour maintenir la haute performance des piles à combustible.

Dans la pile PEMFC l'eau liquide apparaît dans la cathode lorsque la pression de la vapeur d'eau devient supérieure à la pression de la vapeur saturante. La cathode poreuse assure un rôle important dans la gestion de l'eau en évacuant à la fois l'eau et en humidifiant la membrane. La quantité d'eau liquide produite dans la pile est fortement liée à la température de celle-ci. Une augmentation de la température peut être bénéfique en évitant la condensation ou non bénéfique pour le fonctionnement de la pile en séchant la membrane.

La modélisation des écoulements et des transferts dans la cathode poreuse est nécessaire pour comprendre les mécanismes de transport d'eau dans la cathode de la pile. Dans ce cadre, nous avons présenté quelques travaux récents sur ce thème. Il résulte de cette étude bibliographique qu'il y'a beaucoup de travaux traitant le problème de gestion de l'eau. Ces travaux utilisent différentes approches à l'échelle porale et à l'échelle macroscopique. Différents modèles théoriques sont développés et résolus par différentes méthodes numériques.

Un modèle stationnaire monodimensionnel utilisant les équations de Séfan-Maxwell est développé pour décrire les transferts de chaleur et de masse dans l'assemblage Anode-Membrane-cathode. Compte tenu du caractère poreux des composants de la pile nous avons présenté les phénomènes de base d'un milieu poreux et l'ensemble des paramètres nécessaires à l'étude des phénomènes de transfert de chaleur et de masse dans ces milieux.

La complexité géométrique et la discontinuité des milieux poreux rendent difficile la modélisation des écoulements à l'échelle microscopique. Une technique de changement d'échelle pour contourner le problème a été utilisée pour établir le système d'équations régissant les écoulements et les transferts dans les domaines poreux de la pile en régime diphasique.

Pour résoudre le système d'équation nous avons utilisé la méthode des Volumes de Contrôles à base d'Elément Finis. Des calculs en 2D ont été effectués et des résultats concernant les transferts de chaleur et de masse dans la cathode sont présentés et analysés.

Des études concernant l'effet de quelques paramètres (densité de courant, porosité...) ont été réalisées.

Comme perspectives nous envisageons :

- Etendre l'étude entreprise à la deuxième partie du chapitre 2 en régime transitoire
- Utiliser la modélisation macroscopique développée au chapitre 3 pour étudier le couplage entre les différents composants de la pile
- Mettre en place des outils d'étude théoriques des transferts à l'échelle porale dans certains composants de la pile (méthode de Lattice Boltzmann, percolation etc...)

ANNEXE A

Tension à vide

L'équation de la réaction globale dans la pile PEMFC est donné par :



Cette équation exprime la réaction dans la pile pour une mole d'hydrogène consommé :

La variation de l'énergie libre est donc :

$$\Delta G = G_{H_2O} - G_{H_2} - \frac{1}{2}G_{O_2} \quad (A2)$$

Pour établir une relation entre l'énergie libre est l'énergie électrique, il suffit de connaître le débit molaire d'hydrogène nécessaire pour un courant donné. On sait que deux électrons sont échangés ($n = 2$) par chaque molécule d'hydrogène. D'une part, une mole contient N électrons ($N = 6.022 \cdot 10^{23}$ est le nombre d'Avogadro), d'autre part, un électron porte la charge élémentaire $q = -1.06 \times 10^{-19} C$. Il en résulte que la charge échangée par mole d'hydrogène est donc :

$$-2qN = -2F \quad (A3)$$

Où $F = 96846 C / mol$ est la constante de Faraday.

le travail électrique est le produit de la charge électrique par la tension E . Dans le cas d'une réaction réversible, il est égal au travail chimique représenté par l'enthalpie libre :

$$W_e = -2F E = -\Delta G \quad (A4)$$

ANNEXE B

La variation d'enthalpie libre

Dans la pile PEMFC, la réaction d'oxydoréduction (en présence d'un catalyseur (platine)) fait réagir l'hydrogène et l'oxygène pour produire de l'eau, de l'électricité et de la chaleur selon les équations suivantes :

L'hydrogène est oxydé à l'anode selon la réaction:



A la cathode, l'oxygène est réduit selon la réaction:



Les électrons circulent par le circuit externe durant ces réactions. Une fois arrivés à la cathode, les protons se recombinaient avec les ions oxygène pour former de l'eau selon la réaction:



Dans le cas d'une pile idéale, la totalité de l'enthalpie libre est transformée en énergie électrique. La tension aux bornes de la pile est :

$$E_{rev}^0 = \frac{-\Delta G^0}{2F} \quad (B4)$$

Où $F = 96846C / mol$ est la constante de Faraday.

L'indice 0 indique des conditions standards.

Quand on s'éloigne de ces conditions, l'enthalpie libre change en fonction de la température et de la pression.

La variation de l'enthalpie libre de la réaction globale est la différence entre l'enthalpie libre des produits et l'enthalpie libre des réactifs :

$$\Delta G = G_{produits} - G_{réactifs} \quad (B5)$$

Or:

$$G = H - TS$$

$$H = U + pV$$

Avec :

U : l'énergie interne

P : pression

V : volume

La forme différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = \delta Q + \delta W + pdV - Vdp - TdS - SdT \quad (\text{B6})$$

Pour des transformation réversibles $\delta Q - TdS = 0$ suite à la deuxième loi de la thermodynamique. L'expression précédente s'écrit ($\delta W + pdV = 0$):

$$dG = Vdp - SdT \quad (\text{B7})$$

La variation de l'enthalpie libre à pression constante suite au changement de la température est donnée par :

$$G_2 - G_1 = -\int_1^2 SdT = -S(T_2 - T_1) \quad (\text{B8})$$

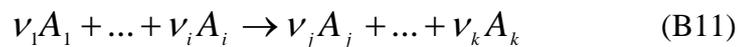
Si on considère $G_1 = G^0$ à la température standard T^0 , on aura :

$$G(T) = G^0 - S(T - T^0) \quad (\text{B9})$$

L'enthalpie libre molaire g est donnée par :

$$g(T) = g^0 - s(T - T^0) \quad (\text{B10})$$

Soit la réaction chimique suivante :



$$\begin{aligned} \Delta G = G_{\text{produits}} - G_{\text{réactifs}} = & \nu_j (g_{A_j}^0 - s_{A_j}(T - T^0)) + \dots + \nu_k (g_{A_k}^0 - s_{A_k}(T - T^0)) \\ & - \nu_1 (g_{A_1}^0 - s_{A_1}(T - T^0)) + \dots + \nu_i (g_{A_i}^0 - s_{A_i}(T - T^0)) \end{aligned} \quad (\text{B12})$$

On posant :

$$\begin{aligned} \Delta G^0 = & \nu_j g_{A_j}^0 + \dots + \nu_k g_{A_k}^0 - \nu_1 g_{A_1}^0 - \dots - \nu_i g_{A_i}^0 \\ \Delta S = & \nu_j s_{A_j} + \dots + \nu_k s_{A_k} - \nu_1 s_{A_1} - \dots - \nu_i s_{A_i} \end{aligned} \quad (\text{B13})$$

On obtient finalement la relation suivante à pression constante :

$$\Delta G = \Delta G^0 - T \Delta S \quad (\text{B14})$$

L'équation (B7) s'écrit pour des processus isotherme d'un gaz parfait :

$$dG = Vdp = nRT \frac{dp}{p} \quad (\text{B15})$$

La différence des enthalpies libres s'écrit lorsque la pression varie de p_1 à p_2 :

$$G_2 - G_1 = nRT \int_1^2 \frac{dp}{p} = nRT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (\text{B16})$$

Donc on peut écrire :

$$G(p) = G^0 + nRT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (\text{B17})$$

Avec p^0 la pression standard et G^0 l'enthalpie libre correspondante.

La dépendance de l'enthalpie libre molaire d'une espèce en fonction de la température et de la pression s'écrit :

$$g(T, p_i) = g^0 + nRT \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right) \quad (\text{B18})$$

Où p_i est la pression partielle de l'espèce i . le rapport $\frac{p_i}{p^0}$ est appelé activité noté a_i .

L'équation précédente s'écrit :

$$g(T, p_i) = g^0 + nRT \ln(a_i) \quad (\text{B19})$$

La différence de l'enthalpie libre de la réaction suivante :



Est donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta G = & \nu_j \left(g_{A_j}^0 + RT \ln\left(\frac{p_{A_j}}{p_0}\right) \right) + \dots + \nu_k \left(g_{A_k}^0 + RT \ln\left(\frac{p_{A_k}}{p_0}\right) \right) \\ & - \nu_1 \left(g_{A_1}^0 + RT \ln\left(\frac{p_{A_1}}{p_0}\right) \right) + \dots + \nu_i \left(g_{A_i}^0 + RT \ln\left(\frac{p_{A_i}}{p_0}\right) \right) \end{aligned} \quad (\text{B20})$$

En utilisant la définition de $\Delta G^0 = \nu_j g_{A_j}^0 + \dots + \nu_k g_{A_k}^0 - \nu_1 g_{A_1}^0 - \dots - \nu_i g_{A_i}^0$, on obtient :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln\left(\prod (a_i)^{\nu_i}\right) \quad (\text{B21})$$

REFERENCES

- [1] J.M. Andujar, F. Segura. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2009; 13: 2309–2322.
- [2] Sudipta Chakraborty , Bill Kramer, Benjamin Kroposki. A review of power electronics interfaces for distributed energy systems towards. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2009; 13: 2323-2335
- [3] Fang-Bor Weng, Ay Su, Guo-Bin Jung, Yen-Chiao Chiu, Shih-Hung Chan. Numerical prediction of concentration and current distribution in PEMFC. *Journal of Power Sources* 2005; 145: 546-554.
- [4] k.P. Adzakpa, J. Ramousse, Y. Dubé, H. Akremi, K. Agbossou, M. Dostie, A. Poulin, M. Fournier. Transient air cooling thermal modeling of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* 2008; 179: 164-176.
- [5] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/intro.htm>
- [6] Y. Lin, S.B. Beale. Performance predictions in solid oxide fuel cells. *Applied Mathematical Modelling* 2006; 30: 1485–1496.
- [7] H. Morita, M. Kawase, Y. Mugikura, K. Asano. Degradation mechanism of molten carbonate fuel cell based on long-term performance: Long-term operation by using bench-scale cell and post-test analysis of the cell. *Journal of Power Sources* 2010; 195: 6988–6996.
- [8] M.K. Mahapatra, K. Lu. Seal glass for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 2010; 195: 7129–7139.
- [9] Marielle MARCHAND, gestion de l'eau dans les piles à combustible, thèse de doctorat Institut polytechnique de Grenoble, 1998.
- [10] J.J. Baschuk, Xianguo Li. Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding. *Journal of Power Sources* 2000; 86: 181-196.
- [11] EG&G Services, Parsons, Inc., and Science Applications. International Corporation, Fuel Cell Handbook 5th ed., U.S. Department of Energy, Morgantown, WV, 2000.
- [12] M.G. Santarelli , M.F. Torchio, P. Cochis. Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature. *Journal of Power Sources* 2006; 159: 824-835.

- [13] Adam Z. Weber and John Newman. Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *Chemical Reviews* 2004; 104: 4679-4726 .
- [14] F. Laurencelle, R.Chahine, J. Hamelin, K. Agbossou, M. Fournier, T. K. Bose and A. Laperrière, Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack, *FUEL CELLS* 2001;1: 66-71.
- [15] Falin Chen, Min-Hsing Chang, Ping-Tso Hsieh. Two-phase transport in the cathode gas diffusion layer of PEM fuel cell with a gradient in porosity. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008; 33: 2525-2529.
- [16] M. Watanabe, H. Igarashi, H. Uchida and F. Hirasawa. Experimental analysis of water behavior in Nafion electrolyte under fuel cell operation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1995; 399: 239-271.
- [17] FN. Buchi and GC. Scherer. Investigation of the transversal water profile in Nafion membranes in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of the electrochemical Society* 2001; 148-3: A183-A188.
- [18] M.V. Williams, E. Begg, L. Bonville, H.R. Kunz, J.M. Fenton. Characterization of Gas Diffusion Layers for PEMFC. *Journal of the Electrochemical Society* 2004; 151 (8): A1173-A1180
- [19] J. Benziger, J. Nehlsen, D. Blackwell, T. Brennan, J. Itescu. Water flow in the gas diffusion layer of PEM fuel cells. *Journal of Membrane Science* 2005; 261 (1-2): 98-106
- [20] J.P. Feser, A.K. Prasad, S.G. Advani. Experimental characterization of in-plane permeability of gas diffusion layers. *Journal of Power Sources* 2006; 162 (2): 1226-1231
- [21] T. Koido, T. Furusawa, K. Moriyama, K. Takato, Two-phase transport properties and transport simulation of the gas diffusion layer of a PEFC. *ECS Transactions* 2006; 3 (1): 425-434.
- [22] T.V. Nguyen, G. Lin, H. Ohn, X. Wang, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif. Measurements of Two-Phase Flow Properties of the Porous Media Used in PEM Fuel cells. *ECS Transactions* 2006; 3 (1): 415-423.
- [23] J.D. Fairweather, P. Cheung, J. St-Pierre, D.T. Schwartz. A microfluidic approach for measuring capillary pressure in PEMFC gas diffusion layers. *Electrochemistry Communications* 2007; 9 (9): 2340-2345
- [24] M. Acosta, C. Merten, G. Eigenberger, H. Class, R. Helmig, B. Thoben, H. Müller-Steinhagen. Modeling non-isothermal two-phase multicomponent flow in the cathode of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 2006; 159 (2): 1123-1141.

- [25] A. Hakenjos, H. Muentert, U. Wittstadt and C. Hebling. A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding. *Journal of Power Sources* 2004; 131: 213-216.
- [26] X. G. Yang, F. Y. Zhang, A. L. Lubawy, and C. Y. Wang. Visualization of Liquid Water Transport in a PEFC. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2004; 7 (11): A408-A411.
- [27] S. Litster, D. Sinton, N. Djilali. Ex situ visualization of liquid water transport in PEM fuel cell gas diffusion layers. *Journal of Power Sources* 2005; 131: 213-216.
- [28] Jerome Bedet, Pierre Mutzenhardt, Daniel Canet, Gael Maranzana, Sébastien Leclerc, Olivier Lottin, Christian Moyne, Didier Stemmelen. Étude du comportement de l'eau dans une pile à combustible à membrane échangeuse d'ions (PEMFC) : étude par RMN et IRM. *Compte Rendus de Chimie* 2008; 11: 465-473.
- [29] M. Watanabe, Structure of electrochemical cell for wetting diaphragm of solid polymer electrolyte. European Patent 1992: 0499593B1.
- [30] W. GU, G. F. FLY and M. F. MATHIAS. Capillary layer on flow field for water management in PEM Fuel Cell. US Patent 2005:181264.
- [31] L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio and E. Passalacqua. Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochimica Acta* 1998; 43: 3675-3680.
- [32] J. Moreira, A. L. Ocampo, P. J. Sebastian, Mascha A. Smit, M. D. Salazar, P. del Angel, J. A. Montoya, R. Pérez, L. Martínez. Influence of the hydrophobic material content in the gas diffusion electrodes on the performance of a PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 2003; 28: 625-627.
- [33] Chan Lim, C. Y. Wang. Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell. *J. Electrochimica Acta* 2004; 49: 4149-4156.
- [34] Jinhua Chen, Toyooki Matsuura and Michio Hori. Novel gas diffusion layer with water management function for PEMFC. *Journal of Power Sources* 2004; 131: 155-161.
- [35] Shan-Hai Ge, Xu-Guang Li, and I.-Ming Hsing. Water Management in PEMFCs Using Absorbent Wicks, *Journal of the Electrochemical Society* 2004;151, B523.
- [36] Tobias Metz, Nils Paust, Claas Müller, Roland Zengerle and Peter Koltay. Passive water removal in fuel cells by capillary droplet actuation. *Sensors and Actuators* 2008; 143: 49-57.
- [37] Er-Dong Wang, Peng-Fei Shi and Chun-Yu Du. A novel self-humidifying membrane electrode assembly with water transfer region for proton exchange membrane fuel cells. *Fuel Cells Bulletin* 2008;175: 183-188.

- [38] Masahiro Watanabe, Hiroyuki Uchida, and Masaomi Emori. Analyses of Self-Humidification and Suppression of Gas Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society* 1998;145: 1137.
- [39] Xiaobing Zhu, Huamin Zhang, Yu Zhang, Yongmin Liang, Xiaoli Wang and Baolian Yi. An Ultrathin Self- Humidifying Membrane for PEM Fuel Cell Application: Fabrication, Characterization, and Experimental Analysis. *J. Phys. Chem. B* 2006; 110: 14240-14248
- [40] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. *Journal of The Electrochemical Society* 1991; 138(8): 2334–2342.
- [41] T. E. Springer, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld. Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Electrochemical. Soc* 1993;140(12):3513–3526.
- [42] D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge. Mathematical Model of Gas Diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte. *AIChE J* 1991;37(8):1151–1163.
- [43] D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge. A Mathematical Model of the Solid Polymer-Electrolyte Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society* 1992; 139(9): 2477–2491.
- [44] Nedjib Djilali, Dongming Lu. Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells. *International Journal of Thermal Sciences* 2002; 41: 29-40.
- [45] J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet. Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell. *Journal of Power Sources* 2005; 145: 416–427.
- [46] Jin Hyun Nam, Massoud Kaviany. Effective diffusivity and water-saturation distribution in single and two-layer PEMFC diffusion medium. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2003; 46: 4595–4611.
- [47] T. F. Fuller and J. Newman. Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 1993 ; 140(5):1218–1225.
- [48] T. V. Nguyen and R. E. White. A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 1993; 140(8): 2178-2186.
- [49] V. Gurau, H. Liu, S. Kakac. Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells. *AIChE J* 1998; 44-1: 2410-2422.
- [50] J.S. Yi and T.V. Nguyen. Multicomponent Transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society* 1999; 146(1): 38-45.
- [51] K.T. Jeng, S.F. Lee, G.F. Tsai, C.H. Wang. Oxygen mass transfer in PEM fuel cell gas diffusion layers. *Journal of Power Sources* 2004; 138: 41–50.

- [52] C.R. Tsai, Falin Chen, A.C. Ruo, Min-Hsing Chang, Hsin-Sen Chu, An analytical solution for transport of oxygen in cathode gas diffusion layer of PEMFC. *Journal of Power Sources* 2006; 160: 50–56
- [53] Z.H. Wang, C.Y. Wang, K.S. Chen, Two-phase flow and transport in the air cathode of PEM fuel cells. *J. Power Source* 2001; 94: 40–50
- [54] C.Y. Wang, P. Cheng, A multiphase mixture model for multiphase, multi-component transport in capillary porous media – I: model development. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 1996; 39: 3607–3618.
- [55] L. You, H.T. Liu, A two-phase flow and transport model for the air cathode in PEM fuel cells, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2002 ; 45: 2277–2287
- [56] Hua Meng, Chao-Yang Wang, Model of Two-Phase Flow and Flooding Dynamics in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 2005 ; 152 : A1733-A1741
- [57] Min-Hsing Chang, Falin Chen, Hong-She Teng, Effects of two-phase transport in the cathode gas diffusion layer on the performance of a PEMFC. *Journal of Power Sources* 2006; 160: 268-276.
- [58] Hong Sun, Guangsheng Zhang, Lie-Jin Guo, Hongtan Liu. PEM fuel cell performance and its two-phase mass transport. *Journal of Power Sources* 2005; 158: 125-135
- [59] Najjari Mustapha, Khemili Faycel, Ben Narallah Sassi. The effects of the cathode flooding on the transient responses of a PEM fuel cell. *Renewable Energy* 2008; 33: 1824-1832.
- [60] T. Berning, N. Djilali. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell a parametric study. *Journal of Power Sources* 2003; 124: 440-452.
- [61] Dutta S, Shimpalee S, Van Zee JW. Three-dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells. *J. Appl Electrochem* 2000;30:135-46.
- [62] Mingruo Hu, Anzhong Gu, Minghua Wang, Xinjian Zhu, Lijun Yu. Three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell: Part I. Model development. *Energy Conversion and Management* 2004; 45:1861-1882.
- [63] Wang Ying, Young-Jun Sohn, Won-Yong Lee, J. Ke, Chang-Soo Kim. Three-dimensional modeling and experimental investigation for an air-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). *Journal of Power Sources* 2005; 145: 563–571.
- [64] Lian-Ping Wang, Behnam Afsharpoya. Modeling fluid flow in fuel cells using the lattice-Boltzmann approach. *Mathematics and Computers in Simulation* 2006 ; 72 : 242–248.

- [65] Liang Hao, Ping Cheng. Lattice Boltzmann simulations of anisotropic permeabilities in carbon paper gas diffusion layers. *Journal of Power Sources* 2009;186: 104–114.
- [66] Liang Hao, Ping Cheng. Lattice Boltzmann simulations of water transport in gas diffusion layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 2010; 195: 3870–3881.
- [67] B. Markicevic, N. Djilali, Analysis of liquid water transport in fuel cell gas diffusion media using two-mobile phase pore network simulations. *Journal of Power Sources* 2011; 196 : 2725–2734.
- [68] O. Chapuis, M. Prat, M. Quintard, E. Chane-Kane, O. Guillot, N. Mayer. Two-phase flow and evaporation in model fibrous media Application to the gas diffusion layer of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 2008; 178: 258–268.
- [69] K. Broka, P. Ekdunge, Modelling the PEM fuel cell cathode. *Journal of Applied Electrochemistry* 1997; 27: 281-289.
- [70] N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. Von Spakovsky, Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry. *Journal of Power Sources* 2003; 115: 81-89.
- [71] J. Liu, M. Eikerling, Model of cathode catalyst layers for polymer electrolyte fuel cells: The role of porous structure and water accumulation. *J. Electrochimica Acta* 2008; 53: 4435–4446.
- [72] D. Gerteisen, T. Heilmann, C. Ziegler, Modeling the phenomena of dehydration and flooding of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 2009; 187: 165–181.
- [73] Sylvain Chupin, Thibaut Colinart, Sophie Didierjean, Yves Dubé, Kodjo Agbossou, Gaël Maranzana, Olivier Lottin, Numerical investigation of the impact of gas and cooling flow configurations on current and water distributions in a polymer membrane fuel cell through a pseudo-two-dimensional diphasic model. *Journal of Power Sources* 2010; 195: 5213–5227.
- [74] Xun Zhu, Qiang Liao, P.C. Sui, Ned Djilali, Numerical investigation of water droplet dynamics in a low-temperature fuel cell microchannel: Effect of channel geometry. *Journal of Power Sources* 2010; 195: 801–812.
- [75] Anh Dinh Le, Biao Zhou, Huan-Ruei Shiu, Chun I. Lee, Wen-Chen Chang, Numerical simulation and experimental validation of liquid water behaviors in a proton exchange membrane fuel cell cathode with serpentine channels. *Journal of Power Sources* 2010 ; 195: 7302–7315.

- [76] D. Singh, D.M. Lu, N. Djilali. A two-dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Engineering Science* 1999; 37: 431-452.
- [77] O. Lottin, B. Antoine, T. Colinart, S. Didierjean, G. Maranzana, C. Moyne, J. Ramousse. Modelling of the operation of Polymer Exchange Membrane Fuel Cells in the presence of electrodes flooding. *International Journal of Thermal Sciences* 2009; 48 : 133–145.
- [78] Nikhil H. Jalani, Ravindra Datta. The effect of equivalent weight, temperature, cationic forms, sorbates, and nanoinorganic additives on the sorption behavior of Nafion. *Journal of Membrane Science* 2005; 264:167-175.
- [79] T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, 1993 140 (7): 1981-1985.
- [80] J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka, Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor, *Journal of the Electrochemical Society* 1994; 141(6): 1493-1498.
- [81] X.D. Din, E.E. Michaelides, Transport processes of water and protons through micropores. *AIChE Journal* 1998; 44 (1): 35-47.
- [82] E. Spohr, P. Commer, A.A. Kornyshev, Enhancing proton mobility in polymer electrolyte membranes: lessons from molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry B* 2002; 106 (41): 10560-10569.
- [83] P. Commer, A.G. Cherstvy, E. Spohr, A.A. Kornyshev. The effect of water content on proton transport in polymer electrolyte membranes. *Fuel Cells* 2002; 2 (3-4): 127-136.
- [84] D. Seeliger, C. Hartnig, E. Spohr, Aqueous pore structure and proton dynamics in solvated Nafion membranes. *J. Electrochimica Acta* 2005; 50 (21): 4234-4240.
- [85] S. Dokmaisrijan, E. Spohr, MD simulations of proton transport along a model Nafion surface decorated with sulfonate groups, *Journal of Molecular Liquids* 2006; 129 (1-2): 92-100.
- [86] R. Paul, S.J. Paddison, The phenomena of dielectric saturation in the water domains of polymer electrolyte membranes, *Solid State Ionics* 2004; 168 (3-4): 245–248.
- [87] J. Gross and J.F. Osterle, Membrane transport characteristics of ultrafine capillaries. *Journal of Chemical Physics* 1968; 49 (1): 228-234.
- [88] P. Choi, N.H. Jalani, R. Datta, Thermodynamics and Proton Transport in Nafion II. Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity. *Journal of the Electrochemical Society* 2005; 152 (3): 123-130.

- [89] E.H. Cwirko, R.G. Carbonell, Interpretation of transport coefficients in Nafion using a parallel pore model. *Journal of Membrane Science* 1992; 67 (2-3): 227-247.
- [90] A.G. Guzmangarcia, P.N. Pintauro, M.W. Verbrugge, R.F. Hill, Development of a spacecharge transport model for ion-exchange membranes. *AIChE Journal* 1990; 36 (7): 1061-1074.
- [91] J.R. Bontha, P.N. Pintauro, Water orientation and ion solvation effects during multicomponentsalt partitioning in a Nafion cation exchange membrane. *Chemical Engineering Science* 1994; 49 (23): 3835-3851.
- [92] R. Tandon, P.N. Pintauro, Divalent/monovalent cation uptake selectivity in a Nafion cationexchange membrane: Experimental and modeling studies, *Journal of Membrane Science* 1997; 136 (1-2): pp 207-219.
- [93] T. Colinart, Gestion de l'eau et performances électriques d'une pile à combustible, thèse LEMTA Nancy université, 2008.
- [94] T. Okada, G. Xie, O. Gorseth, S. Kjelstrup, N. Nakamura, and T. Arimura. Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes. *J. Electrochimica Acta* 1998; 43(24): 3741-3747.
- [95] R. Schlögl, U. Schödel, Über das Verhalten geladener Porenmembranen bei Stromdurchgang. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1955; 5: 372-397.
- [96] Pandiyan, S., Jayakumar, K., Rajalakshmi, N. and Dhathathreyan, K.S., Thermal and electrical energy management in a PEMFC stack—An analytical approach, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2007; 51: 51469-473.
- [97] W-M. Yan, F. Chen, H-Y. Wu, C-Y. S, H-S. Chu. Analysis of thermal and water management with temperature-dependent diffusion effects in membrane of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 2004; 129:127-137.
- [98] Julien Ramousse, Olivier Lottin, Sophie Didierjean, Denis Maillet, Heat sources in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2009; 192: 435-441.
- [99] Tatsuhiro Okada. Theory for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells. Part 1. The effect of impurity ions at the anode side on the membrane performances. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1999; 465: 1–17.
- [100] Sophie Didierjean, Olivier Lottin, Gael Maranzana, Thierry Geneston, PEM fuel cell voltage transient response to a thermal perturbation. *J. Electrochimical Acta* 2008; 53: 7313-7320.
- [101] Hao Wu, Peter Berg, Xianguo Li. Non-isothermal transient modeling of water transport in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 2007; 165: 235-243.

- [102] S. Kjelstrup, A. Rosjorde, Local Entropy Production, Heat and Water Fluxes Out of a One dimensional Polymer Electrolyte Fuel Cell. *J. Phys. Chem. B* 2005; 109: 9020-9033.
- [103] Denver F. Cheddie, Norman D.H. Munroe. A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007; 32: 832 – 841.
- [104] Hyunchul Ju, Hua Meng, Chao-Yang Wang. A single-phase, non-isothermal model for PEM fuel cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2005; 48: 1303–1315.
- [105] Sylvain Chupin, Thibaut Colinart, Sophie Didierjean, Yves Dubé, Kodjo Agbossou, Gaël Maranzana, Olivier Lottin. Numerical investigation of the impact of gas and cooling flow configurations on current and water distributions in a polymer membrane fuel cell through a pseudo-two-dimensional diphasic model. *Journal of Power Sources* 2010; 195: 5213–5227.
- [106] T. Watari, H. Wang, K. Kuwahara, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, Water vapor sorption and diffusion properties of sulfonated polyimide membranes, *Journal of Membrane Science*, 2003; 219: 137-147.
- [107] D.J. Burnett, A.R. Garcia, F. Thielmann, Measuring moisture sorption and diffusion kinetics on proton exchange membranes using a gravimetric vapor sorption apparatus, *Journal of Power Sources*, 2006; 160: 426-430.
- [108] P. Atkins, J. de Paula. *Physical Chemistry*, 2002.
- [109] C. Moyne, S. Didierjean, H. P. Amaral Souto, and O. T. da Silveira. Thermal dispersion in porous media: one-equation model. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2000; 43: 3853-3867
- [110] Yuyao Shan, Song-Yul Choe, Seo-Ho Choi. Unsteady 2D PEM fuel cell modeling for a stack emphasizing thermal effects. *Journal of Power Sources* 2007; 165: 196–209.
- [111] Patankar V. *Numerical heat transfer fluid flow*. New York: Hemisphere/MacGraw-Hill
- [112] Najjari Mustapha, *Contribution à l'étude de l'ébullition en milieux poreux*, thèse faculté des sciences de Tunis, 2002.
- [113] A.A. Shah, G.-S. Kimb, P.C. Sui, D. Harvey. Transient non-isothermal model of a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2007; 166: 793-806.
- [114] C.Y. Wang and W.B. Gu, Micro-Macroscopic Coupled Modeling of Batteries and Fuel Cells Part 1. Model Development. *Journal of the Electrochemical Society* 1998.
- [115] W. B. Gu and C. Y. Wang, Thermal-Electrochemical Modeling of Battery Systems. *Journal of The Electrochemical Society* 2000;147: 2910-2922.
- [116] J. Newman, *Electrochemical Systems*, 2nd ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991.

- [117] P. De Vidts, J. Delgado, B. Wu, D. See, K. Kosanovicb, and R. E. White. A nonisothermal Nickel-Hydrogen Cell Model. *Journal of the electrochemical Society* 1998; 145: 3874-3883.
- [118] G. G. Botte, B. A. Johnson, and R. E. White. Influence of Some Design Variables on the Thermal Behavior of a Lithium-Ion Cell. *Journal of the electrochemical Society* 1999; 146: 914-923.
- [119] Jemni abdelmajid, Contribution à l'étude de transfert de chaleur et de masse dans un réacteur métal hydrogène, Thèse doctorat faculté des sciences de Tunis, 1997.
- [120] S. Ben nasrallah and P. Perre. Detailed study of a model of heat and mass transfer during convective drying of porous media. *Int. J. Heat. Mass Transfer* 1988; 31(5): 957-967.
- [121] Vafai, K., *Handbook of Porous Media*, 2nd ed., London: Taylor & Francis Group, 2005.
- [122] Cécile Gondrand, Analyse des transferts d'eau dans les micropiles à combustible, thèse de doctorat Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [123] Omri Ahmed, Etude de la Convection Mixte à travers une Cavité par la Méthode des Volumes de Contrôle à base d'Eléments Finis, thèse faculté des sciences de Tunis, 2000.
- [124] U. Pasaogullari, C.Y. Wang, Liquid water transport in gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cells. *Electrochem. Soc* 2004 ;151 : A399–A406