

N° d'ordre : 14/2015-D/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE
FACULTE DE PHYSIQUE



T H È S E

Présentée pour obtenir le grade de docteur

En Physique

Spécialité : Energétique et Mécanique des Fluides

Par : **Bachir DADDA**

Sujet

Etude des transferts de chaleur et de masse dans une membrane de pile à combustible pour des applications basse et moyenne température

Soutenue publiquement le 11/02/2015, devant le jury composé de :

Mme	Amina MATAOUI	Professeur	USTHB	<i>Présidente</i>
M	Saïd ABOUDI	Professeur	UTBM	<i>Directeur de Thèse</i>
M	Abderrahmane GHEZAL	Professeur	USTHB	<i>Co-Directeur de Thèse</i>
M	Amor BOUHDJAR	Dir de Recherche	CDER	<i>Examineur</i>
M	Pierre SPITERI	Professeur	ENSEEIH	<i>Examineur</i>
M	Nouredine ZERAIBI	Professeur	UMBB	<i>Examineur</i>

Dédicaces

À mes parents
À ma femme et mes enfants
À mes sœurs et frères
À mes amis
À tous ceux qui m'aiment

Remerciements

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur le Professeur S. ABBOUDI de l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard, pour l'encadrement remarquable qu'il a dispensé durant toute la durée de ma thèse. Son implication a permis de donner à ces travaux cette finalité.

J'aimerais exprimer aussi à Monsieur le Professeur A. GHEZAL de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene ma profonde gratitude de m'avoir codirigé dans mes recherches, pour ses encouragements constants et l'aide précieuse qu'il m'a apportée tout au long de ce travail de recherche.

Je remercie profondément Madame le Professeur A. MATAOUI pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de thèse.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent également à Messieurs les professeurs P. SPETERI de l'École nationale supérieure ENSEEIHT de Toulouse, N. ZERAIBI de l'université M'hamed Bougara de Boumerdes et Monsieur A. BOUHDIJAR Directeur de recherche au CDER qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Il est difficile de mener à bien un travail aussi dense qu'une thèse sans un ensemble de personnes n'apparaissant généralement pas dans les documents officiels. J'adresse un merci tout particulier à mes collègues de l'URAER –Ghardaïa- et mes amis de l'USTHB qui n'ont cessé de m'encourager et de me conseiller.

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'établir un modèle mathématique et d'élaborer un code de calcul numérique simulant le phénomène de transport au sein d'une membrane d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) et d'étudier ses performances sous l'influence de différents paramètres.

Le modèle établi dans ce travail est une extension en deux dimensions d'un modèle transitoire unidimensionnel présenté par Brandon Eaton [52]. Il est constitué d'un système d'équations couplées régissant les phénomènes de transport des espèces et de transfert de chaleur. La résolution de ce système a été réalisée numériquement par trois méthodes de discrétisation à savoir: les différences finies, les volumes finis et les éléments finis. Elles sont considérées comme les plus utilisées dans le traitement des problèmes de transfert de chaleur et de masse en mécanique des fluides.

La résolution du système obtenu a permis d'étudier les variations de la température et de la concentration en eau au sein de la membrane en fonction des différents paramètres responsables du phénomène de transport et leur influence sur les performances d'une pile à combustible à travers les variations du potentiel.

L'analyse des résultats obtenus nous a révélé que le modèle développé et le code de calcul élaboré sont des outils très puissants pour les futures études et en bon accord avec les résultats de la littérature.

A travers ces résultats, nous avons analysé l'effet de quelques paramètres, tels que les forces convectives et électriques et également quelques exemples de conditions aux limites, sur le comportement de la concentration en eau, de la température et du potentiel au sein de la membrane échangeuse de protons. En outre, ces résultats nous ont permis de voir l'importance de ces paramètres dans la détermination des performances d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

Abstract :

The aim of this work is to establish a mathematical model and elaborate a CFD code to simulate the transport phenomenon within a membrane of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) and then to study its performances under the influence of several parameters.

The established model is an extension to two dimensional of a one dimensional transient model proposed by Brandon Eaton [52]. It is composed of a set of coupled equations governing the transport phenomena of species and heat. The resolution of the problem has been performed numerically using three numerical methods, such as; finite differences, finite volumes and finite elements, considered as the most used in heat and mass transfer and fluid dynamic problems.

The resolution of the governing equations allowed us to investigate the temperature and the water concentration variations within the membrane in terms of the parameters responsible of the transport phenomenon, as well as their influence on the performance of a fuel cell through the potential variations.

The analysis of the obtained results revealed that the developed model and CFD code present a powerful tool for the future investigations and a good agreement with the literature has been noticed.

Through these results, the effect of some parameters, such as the convective and electrical forces as well as some cases of boundary conditions, on the behavior of the water concentration, of the temperature and the potential within the membrane, have been analysed. In addition, these results have revealed the importance of these parameters in the performance improvement of a proton exchange membrane.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو إنشاء نموذج رياضي ووضع برنامج الحساب العددي لمحاكاة ظواهر النقل في غشاء خلية الوقود ذات غشاء تبادل البروتون و دراسة فعاليتها تحت تأثير عدة عوامل.

النموذج المنشأ في هذا العمل هو امتداد إلى ثنائي البعد لنموذج أحادي البعد و مؤقت قدم من طرف الباحث براندون إيتون [52]. هذا النموذج متكون من مجموعة معادلات مترابطة فيما بينها تعبر عن ظواهر نقل أنواع المادة و انتقال الحرارة. تم حل هذه المعادلات باستعمال ثلاث طرق عددية، الفروق المنتهية، الحجم المنتهية و العناصر المنتهية و التي تعتبر من بين الطرق الأكثر استعمالا في معالجة مواضيع ميكانيكا الموائع.

لقد مكنا حل جملة المعادلات من دراسة تغيرات درجة الحرارة و تركيز الماء داخل الغشاء مع مختلف المعايير المسؤولة عن ظاهرة النقل و تأثيراتها على أداء خلية الوقود عبر تغيرات جهد التيار.

كما أن تحليل النتائج كشف لنا أن النموذج الذي وضعناه مع برنامج الحساب المنجز تعتبر أدوات جد فعالة لدراسات مستقبلية كما أننا وجدنا تطابقا جيدا بين هذه النتائج و التي وجدناها في المصادر.

و بواسطة النتائج المتحصل عليها تمكنا من تحليل مفعول بعض المعايير، كقوى النقل و القوى الكهربائية و كذلك بعض الأمثلة لشروط الحدود، على سلوك درجة الحرارة و تركيز الماء و جهد التيار وسط الغشاء المبادل للبروتونات. علاوة على ذلك فقد مكنتنا هذه النتائج من معاينة أهمية هذه المعايير في تحديد فعالية خلية الوقود ذات الغشاء المبادل للبروتونات.

Nomenclature

Indices:

H_2O : Composition chimique de l'eau

H^+ : Proton

m : Membrane

Exposants:

m : Membrane

g : Gaz

Paramètres et variables

U^m : Vitesse du mélange [$m\ s^{-1}$]

p : Pression [Pa]

K : Perméabilité absolue du milieu poreux [$m^2\ s^{-1}$]

K_r : Perméabilité relative

μ : Viscosité dynamique [$Kg\ m^{-1}\ s^{-1}$]

M : Masse molaire [$kg\ mol^{-1}$]

C : Concentration [$mol\ m^{-3}$]

D : Coefficient de diffusion [$m^2\ s^{-1}$]

n_{drg} : Coefficient de trainée

λ_{H_2O/SO_3} : Teneur en eau de la membrane [$mol_{H_2O}\ mol_{SO_3}^{-1}$]

ρ_{dry}^m : Densité de la membrane sèche [$kg\ m^{-3}$]

F : Constante de Faraday [$C\ mol^{-1}$]

i : Densité de courant protonique [$A\ m^{-2}$]

b : Coefficient d'extension de la membrane

λ : Conductivité thermique [$W\ m^{-1}\ K^{-1}$]

σ : Conductivité électrique [$s\ m^{-1}$]

R : Constante de gaz universelle [$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$]

C_p : Chaleur spécifique à pression constante [$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$]

l : Longueur de la membrane [m]

h : Epaisseur de la membrane [m]

q_T : Flux de chaleur [$W\ m^{-2}$]

q_C : Flux d'eau [$mol\ m^{-4}$]

Table des matières

Remerciements.....	2
Résumé.....	3
Nomenclature.....	6
Sommaire.....	8
CHAPITRE I Introduction générale	10
I-1 Historique de la pile à combustible	11
I-2 Les avantages et inconvénients des piles à combustible	15
I-3 Principe et mode de fonctionnement	16
I-4 Les différents types de PAC	17
I-4-a Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)	18
I-4-b Pile à combustible à Méthanol Direct (DMFC)	19
I-4-c Pile à combustible Alcaline (AFC).....	19
I-4-d Pile à combustible à Acide Phosphorique (PAFC)	20
I-4-e Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC)	20
I-4-f Pile à combustible à Oxyde Solide (SOFC).....	21
I-5 Les composants de la PEMFC.....	22
I-5-a Les plaques bipolaires	23
I-5-b Les couches de diffusion	23
I-5-c Les catalyseurs.....	24
I-5-d La membrane électrolyte	24
CHAPITRE II Revue bibliographique	28
II-1 Modèles unidimensionnels :.....	29
II-2 Modèles à deux dimensions:	35
II-3 Modèles à trois dimensions :	48
CHAPITRE III Modèle mathématique	53
III-1 Le domaine d'étude.....	54
III-2 Les hypothèses du modèle	55
III-3 Equation de conservation de la quantité de mouvement.....	56
III-4 Equations de conservation des espèces.....	57
III-5 Equation de conservation de l'énergie	59
III-6 Conditions initiales et aux limites.....	60
CHAPITRE IV Résolution numérique	62
IV-1 Introduction.....	63
IV-1-a La méthode expérimentale.....	63

IV-1-b La méthode analytique	63
IV-1-c La méthode numérique	63
IV-2 La méthode des différences finies	64
IV-2-a Définition du maillage	65
IV-2-b Discrétisation des dérivées partielles	65
IV-2-c Résolution du système d'équations algébriques	68
IV-2-d Introduction des conditions aux limites.....	69
IV-3 La méthode des volumes finis	71
IV-3-a Construction du maillage.....	71
IV-3-b Discrétisation de l'équation générale de transport	73
IV-3-c Résolution des équations algébriques.....	76
IV-3-d Introduction des conditions aux limites.....	77
IV-3-e Organigramme de calcul.....	77
IV-4 Méthode des éléments finis	80
IV-4-a Les fonctions d'interpolation.....	80
IV-4-b Subdivision du domaine	81
IV-4-c L'élément de référence	82
IV-4-d La formulation intégrale	83
IV-4-e Calcul de la forme intégrale élémentaire.....	87
IV-4-f Processus de calcul.....	88
IV-4-g Introduction des conditions aux limites.....	89
IV-4-h Organigramme de calcul	89
CHAPITRE V Résultats et discussion.....	94
V-1 Introduction.....	95
V-2 Comparaison des résultats des différentes méthodes de discrétisation.....	95
V-3 Validation.....	98
V-4 Traitement des résultats	99
V-4-a La dépendance spatiale	100
V-4-b La dépendance temporelle	102
V-4-c Influence des forces Convectives.....	105
V-4-c-1 Sur la concentration en eau.....	106
V-4-c-2 Sur la température.....	107
V-4-c-3 Sur le potentiel.....	107
V-4-d Influence des forces électriques.....	108
V-4-d-1 Sur la concentration en eau	109

V-4-d-2 Sur la température	109
V-4-d-3 Sur le potentiel.....	110
V-4-e Influence des conditions aux limites.....	111
V-4-e-1 Sur la concentration de l'eau	112
V-4-e-2 Sur la température.....	112
V-4-e-3 Sur le potentiel.....	113
Conclusion générale	115
Références	119

CHAPITRE I
Introduction générale

I-1 Historique de la pile à combustible

Le principe de la pile à combustible a été découvert en 1838 par l'avocat et chercheur amateur en électrochimie Sir Schönbein. En réalisant une électrolyse, il avait observé que lorsqu'il coupait l'alimentation, les produits donnaient lieu pendant quelques secondes à un courant électrique de sens inverse à celui appliqué pour réaliser l'expérience. En 1839, Sir William Grove, juriste réputé au Royaume de Sa Majesté, a réalisé la célèbre expérience de la pile à combustible avec une cellule hydrogène-oxygène, des électrodes en platine poreuses et de l'acide sulfurique comme électrolyte. Après cela, personne n'a essayé d'améliorer le processus. Ce n'est qu'en 1889 que Mond et Langer ont introduit les catalyseurs en platine et ont amélioré donc l'électrolyte. En 1921, Baur a fabriqué une cellule fonctionnant à 1000°C. Depuis, l'électrolyte a été amélioré progressivement avec l'introduction de nouveaux matériaux tels que les carbonates fondus, les oxydes solides et l'acide phosphorique qui seront ensuite les bases de plusieurs piles encore d'actualité. En 1922, Rideal et Evan ont été les premiers à donner le nom "fuel cell" aux piles à combustible. En 1953, Francis T. Bacon a fait renaître la pile à combustible en réalisant une pile hydrogène-oxygène avec un électrolyte alcalin et des électrodes poreuses de Nickel et d'oxyde de Nickel. Cette pile fonctionnait entre 80 et 200 °C pour une pression de 50 bars et représente le premier prototype de PAC à 1 kW. En 1959, Bacon a réalisé un prototype de 5 kW qui servira de modèle pour les futures piles à combustible utilisées comme générateurs lors des missions spatiales de la NASA (Gemini en 1963 équipée de piles à membrane échangeuse de protons PEMFC et Apollo en 1968 nantie de piles à combustible alcaline AFC).

Relativement à la même période, les premiers prototypes automobiles avec PAC ont vu le jour aux Etats-Unis tels que:

- Un tracteur électrique propulsé par une PAC de type AFC de 15 kW.
- Une voiture de marque Austin A40, à propulsion électrique associée, alimentée par une PAC de type AFC de 6 kW et l'hydrogène sous pression comme combustible avec une autonomie de 300 km.

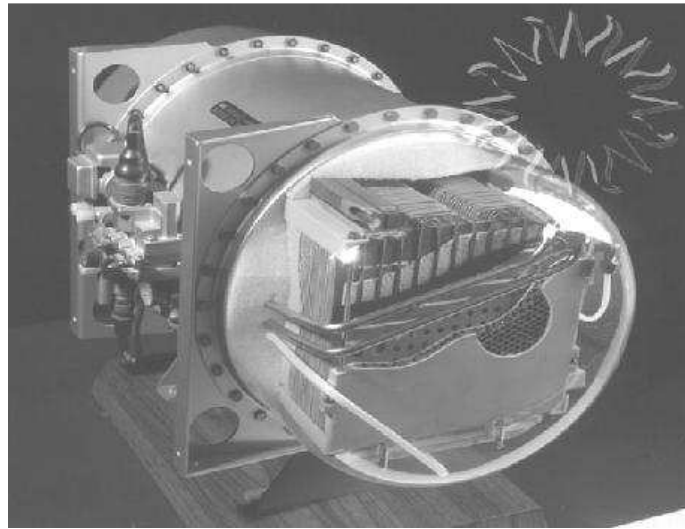


Figure I-1 : La pile à combustible embarquée dans la mission spatiale GEMINI de la NASA fabriquée par General Electric.

En 1973, suite au premier choc pétrolier, la pile à combustible est devenue un véritable enjeu et les recherches se sont accélérées. Depuis, les Etats-Unis, l'Europe et le Japon ont pris conscience de la nécessité d'être énergétiquement indépendant. Des améliorations ont été alors apportées avec l'apparition de la membrane Nafion[®] en tant qu'électrolyte. En raison des coûts excessifs des catalyseurs et des membranes, l'élan des recherches sur les PAC a été freiné durant les années 1980.

Néanmoins, un développement technique et commercial important a été poursuivi, notamment avec les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC). Un avenir brillant a été prédit pour cette technologie dans les applications stationnaires et dans les moyens de transport urbains. Des travaux ambitieux d'améliorations des stations produisant jusqu'à 100 MW ont été proposés et publiés. D'autant plus que des productions des dizaines de milliers d'unités opérationnelles en fin de la décennie ont été envisagées, mais seulement quelques centaines ont vraiment vu le jour. Sans oublier qu'aux années 80, la marine des Etats-Unis d'Amérique a utilisé la pile à combustible dans les sous-marins.

Aux cours des années 1990, une attention particulière a été portée sur les PEMFC et les SOFC, particulièrement pour les petites applications stationnaires. Ceci a été vu comme un facteur très favorable pour la commercialisation, en raison du coût relativement bas et le grand nombre des marchés potentiels (eg. énergie de secours pour les sites de télécommunication et les micro-CHP résidentiels). En Allemagne et au Japon, des budgets

gouvernementaux ont été consacrés au développement des technologies des PEMFC et des SOFC pour les applications des micro-CHP résidentielles. Les politiques des gouvernements à promouvoir le transport propre ont bien favorisé le développement des PEMFC pour les applications automobiles. En 1990, la “ California Air Resource Board (CARB) ” a introduit, pour la première fois au monde, le règlement sur les Véhicules à Zéro Emission (ZEV). Ce règlement prévoyait que d’ici 1998, 2 % des véhicules produits par les gros constructeurs pour le marché Californien devraient entrer dans la catégorie ZEV, 5 % en 2001 et 10 % en 2003. Les constructeurs ne se conformant pas à cette obligation s’exposaient à une amende pouvant atteindre 5000 USD pour chaque infraction. Les gros constructeurs tels que Daimler-Chrysler, General Motors, et Toyota ont tous répondu à ce règlement en investissant dans la recherche sur les PEMFC. Des avancées importantes dans la technologie DMFC ont été réalisées en même temps que les technologies PEMFC. La technologie MCFC, qui a été en premier lieu développée en 1950, a fait elle aussi des progrès commerciaux considérables, en particulier pour les grandes applications stationnaires dans lesquelles ces piles ont été vendues par des compagnies telles que Fuel Cell Energy et MTU.

La dernière décennie a été caractérisée par les préoccupations croissantes de la part des gouvernements, des industriels et des consommateurs envers la sécurité énergétique, l’efficacité énergétique et les émissions du dioxyde de carbone. Ce qui a tourné l’attention vers les piles à combustible comme l’un des différents potentiels technologiques capables de délivrer de l’énergie efficace à faible quantité de dioxyde de carbone tout en réduisant la dépendance aux énergies fossiles. Des financements gouvernementaux et privés destinés à la recherche dans les PAC ont considérablement augmenté dans cette dernière décennie. Des dizaines de bus ont été déployés au milieu des années 2000 comme partie du projet HyFleet :CUTE en Europe, Chine et Australie.

En 2007 les PAC commencent à être commercialisées dans différentes applications. Elles ont été vendues aux utilisateurs avec des garanties et services après-vente conformément aux normes des marchés de leur vente. Des milliers de groupes auxiliaires de puissance (APU) de piles à combustible PEMFC et DMFC ont été commercialisés pour des applications de loisir, tels que les bateaux, les camping-cars et autant de micro systèmes de piles à combustible qui ont été vendus comme batteries pour jouets et jeux éducatifs. Le secteur militaire a aussi connu la mise en service des centaines d’unités de piles DMFC et PEMFC portables au profit

des soldats d'infanterie, afin d'alimenter leurs appareils de communication et de surveillance pour réduire la charge des batteries lourdes.

En 2008 Honda a commencé la location de son véhicule FCX Clarity à pile à combustible.

Durant les cinq dernières années, la vente des piles à combustible a connu une croissance accélérée, puisque différentes applications sont devenues commercialisables. Les PAC portables ont eu le taux de croissance le plus rapide depuis 2009 puisque un nombre croissant de kits pédagogiques à PAC fut vendu. Le secteur portable a également été poussé par les livraisons des produits APU pour le marché des loisirs, notamment en camping et batelage. La livraison dans le secteur portable a vu aussi une augmentation par le lancement des chargeurs de batterie PAC « Toshiba Dynario » en 2009. L'adoption des PAC stationnaires a augmenté rapidement après le lancement du projet Japonais Ene-Farm et l'adoption des PAC pour onduleurs en Amérique du nord.

La récession économique mondiale en 2008 a eu des conséquences négatives sur certaines compagnies des PAC. La disponibilité limitée des crédits et la restriction dans les subventions des gouvernements, ainsi que le manque de rentabilité pour les organismes qui étaient encore concentrés sur la recherche et le développement, ont poussé de nombreux constructeurs à se retirer du marché. Néanmoins, elle a donné à d'autres compagnies l'occasion de s'orienter plus vers la commercialisation et d'exploiter les possibilités de génération de revenus qui pourraient soutenir davantage la recherche et développement dans leurs compétences de base. Depuis la crise, de nombreux gouvernements voyaient les PAC comme un secteur prometteur pour la croissance de l'économie du futur et ont investi davantage de ressources dans leur développement, et les compagnies des PAC n'ont pas tardé à capitaliser dessus.

L'industrie des PAC a levé le défi face à la crise mondiale et a complété la transition de l'étape recherche et développement vers la commercialisation. Même si plusieurs compagnies de PAC sont encore loin d'en profiter, les opportunités pour la croissance dans le futur sont très prometteuses. Le succès connu ces dernières années dans certains domaines d'application signifie qu'il ya eu un mouvement de consolidation des technologies particulières dans un design de référence standard pour un type particulier de PAC. Cela a conduit à des PAC plus performantes et qui sont présentées comme des solutions énergétiques évolutives capables de servir différents secteurs du marché mondial.

I-2 Les avantages et inconvénients des piles à combustible

Les piles à combustible ont suscité un grand engouement car elles présentent de nombreux avantages comparées aux sources d'énergie conventionnelles à l'instar des moteurs à combustion interne ou les batteries. Parmi ces avantages, on trouve :

- Un rendement énergétique élevé :

Les piles à combustible ont un rendement énergétique supérieur à celui des moteurs diesel ou à gaz.

- Peu de pollution :

Les PACs peuvent réduire la pollution causée par la combustion des hydrocarbures. Pour les piles alimentées par l'hydrogène pur, le seul produit qui sort c'est de l'eau. Néanmoins, il ne faut pas oublier que l'hydrogène est généralement produit en utilisant des produits polluants (tels que le pétrole, le gaz naturel, le charbon ...etc), sauf que ces quantités ne sont pas assez importantes.

- Différentes températures de fonctionnement :

Le fait d'avoir différentes températures de fonctionnement présente un avantage pour les piles car ça leur permet d'assurer différents domaines d'application. Les PAC fonctionnant à haute température conviennent plus aux applications de cogénération comme par exemple la combinaison de la chaleur et de l'électricité pour les utilisations résidentielles. Quant aux PAC fonctionnant à basse température (DMFC, PEMFC), elles ont une faible transmission de chaleur ce qui les rend plus adaptées aux applications militaires, portables, et de transport.

- Pas de nuisance sonore :

Les PACs fonctionnent sans bruit, comparées aux moteurs à combustion interne ou aux turbines à gaz. Elles sont donc convenables à l'utilisation dans l'habitat ainsi que les hôpitaux.

- Pas de vibration (pas de pièces tournantes) :

La maintenance de la PAC est plus simple et sa durée de vie est plus longue du fait qu'il n'y a pratiquement pas de vibration de pièces.

- Plus d'autonomie :

La durée de fonctionnement est beaucoup plus longue, puisque il suffit juste de doubler la quantité du carburant pour que le temps de marche soit doublé et non nécessairement d'ajouter d'autres piles.

Bien qu'elle présente de nombreux avantages, la pile à combustible n'est pas encore sortie au marché grand public. Il reste en effet plusieurs points importants à améliorer pour que cette technologie puisse véritablement parvenir à maturité :

- Le coût de fabrication très élevé:

Les piles à combustible sont très chères, puisque elles contiennent des composants très chers tels que, le catalyseur, la membrane, le reformeur, le convertisseur AC/DC. Le prix des piles pour les applications automobiles est environ 100 fois supérieur à celui des moteurs à combustion interne et il est de 20 à 50 % plus élevé dans les applications stationnaires.

- Le poids et le volume importants:

Les systèmes de piles à combustible sont en général plus grands en volume comparés aux batteries ou aux moteurs. Cet inconvénient se manifeste surtout dans les applications automobiles où l'on doit mettre le stockage du carburant et éventuellement le reformeur si l'hydrogène est directement utilisé comme carburant. Néanmoins les tailles des unités sont en diminution grâce aux recherches avancées.

- Le carburant à utiliser:

L'alimentation des piles à combustible reste encore un problème majeur puisque la production, le transport, la distribution et le stockage de l'hydrogène sont difficiles. Le reformage des hydrocarbures pour produire de l'hydrogène est techniquement un défi et n'est pas vraiment propre.

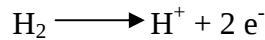
I-3 Principe et mode de fonctionnement

Les piles à combustible produisent de l'électricité sous forme de courant continu par un processus électrochimique. Elles fonctionnent sous le mode inverse de l'électrolyse de l'eau. Contrairement à l'électrolyse qui décompose l'eau en hydrogène et en oxygène sous l'action d'un courant électrique, la pile à combustible les recombine tout en créant un courant électrique.

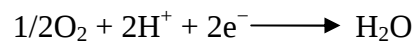
Si dans une pile conventionnelle, l'oxydant et le réducteur sont progressivement consommés, une pile à combustible doit être alimentée continuellement de ces deux composants qui sont généralement introduits sous forme gazeuse (parfois liquide) pour maintenir la stabilité de son fonctionnement. La pile à combustible ne rejette que de l'eau lorsqu'elle est alimentée par l'hydrogène pur, et de ce fait, elle représente un générateur complètement propre.

Au sein de la pile à combustible se produisent des réactions d'oxydoréduction:

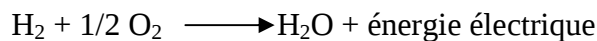
Si l'on considère une pile hydrogène-oxygène, on voit qu'au niveau de l'anode (qui est l'électrode négative), l'hydrogène subit une oxydation anodique au niveau du catalyseur et se transforme en ions H^+ en libérant des électrons:



La conduction des électrons via un circuit externe, reliant l'anode à la cathode, est accompagnée d'une conduction ionique. Ces ions qui sont les H^+ vont migrer de l'anode vers la cathode grâce à un électrolyte. Ce qui donne un transfert simultané des ions H^+ et des électrons qui vont permettre la production d'un courant électrique et de l'eau. La réduction de l'oxygène se produit à la cathode au niveau du catalyseur selon la réaction:



La réaction globale s'écrit donc:



Une pile à combustible produit une tension électrique d'environ 0.7 à 0.8 Volt, selon la charge (densité de courant) et produit de la chaleur. Sa température de fonctionnement varie de 60 à 200 °C selon les modèles.

I-4 Les différents types de PAC

Il existe différents types de piles à combustible qu'on peut classer par exemple en fonction de la nature de l'électrolyte qu'elles utilisent. Cette classification détermine principalement le type des réactions chimiques se produisant dans la pile, le type du catalyseur requis, l'intervalle de température d'opération de la pile et autres facteurs. Ces caractéristiques affectent les applications pour lesquelles ces piles sont le plus appropriées. Il y a différents types de piles à combustible actuellement en développement avec, pour chacun, des avantages, des inconvénients et aussi des potentiels d'application.

-Applications stationnaires:

Actuellement, les réalisations atteignent des puissances de 1 MW. La production décentralisée d'électricité, pour des applications domestiques ou industrielles légères fait aussi l'objet des applications stationnaires. Ces installations servent dans les sites isolés.

-Application dans le domaine du transport:

Ce domaine d'application est assuré par des puissances variant de 40 jusqu'à 150 kW. Le marché de l'automobile et du transport commun est largement ouvert à ce type de piles à combustible.

-Applications portables:

Comme pour l'automobile, les piles à combustible sont sujettes à pénétrer le marché des applications portables. Pour produire des puissances variant de 0.1 à 40 W, il suffit de miniaturiser ces piles pour les introduire ensuite dans les appareils électroniques tels que les ordinateurs et téléphones portables.

-Applications militaires et spatiales:

Les secteurs de pointe, tels que le militaire et le spatial, ont été les premiers à faire recours aux PAC. Dans son programme GEMINI et ses missions APOLLO, la NASA a alimenté les circuits électriques des navettes spatiales par des piles à combustible. Quant aux Allemands, ils ont fait fonctionner un sous-marin de l'armée avec des PAC. Cependant, ces applications restent encore rares.

I-4-a Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Les piles à membrane électrolyte polymère (appelées aussi à membrane échangeuse de protons), délivrent une densité d'énergie importante et offrent l'avantage de poids et de volume faibles, comparées aux autres piles à combustible. Les PEMFC utilisent un polymère solide comme électrolyte et des électrodes poreuses en carbone contenant un catalyseur en platine. Pour fonctionner, elles ont besoin seulement de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'eau et d'aucuns fluides corrosifs comme d'autres piles à combustible. Elles sont alimentées par l'hydrogène pur fourni à partir d'un tank ou bien d'un reformeur à bord.

Les PEMFC fonctionnent à des températures relativement basses, autour de 80°C. Ce qui leur permet un démarrage rapide minimisant l'usure des pièces et assurant ainsi une meilleure durabilité. Elles requièrent cependant, un catalyseur en métal noble (à savoir le platine) pour séparer les électrons et les protons de l'hydrogène. Le platine catalyseur est extrêmement sensible au CO, ce qui nécessite d'ajouter un réacteur pour réduire le CO dans le carburant si l'hydrogène a été extrait de l'alcool ou des hydrocarbures, ce qui fait des frais en plus. Des recherches sont menées sur des catalyseurs platine/ruthénium qui résistent plus au monoxyde de carbone.

Les PEMFC sont utilisées principalement pour les applications de transport et quelques applications stationnaires. A cause de leur temps court de mise en marche, leur faible sensibilité à l'orientation et leur rapport puissance-poids adéquat, les PEMFC sont

particulièrement plus appropriées aux véhicules pour passagers à l'instar des voitures et des bus.

Le plus grand obstacle à l'utilisation de ces piles dans les véhicules c'est le stockage de l'hydrogène. La plupart des véhicules roulant avec des piles à combustible alimentées par l'hydrogène pur doivent stocker l'hydrogène sous forme de gaz comprimé dans des tanks pressurisés. La faible densité d'énergie de l'hydrogène rend difficile le stockage en quantité suffisante d'hydrogène à bord pour permettre au véhicule de parcourir la même distance que les véhicules à gasoil sans avoir besoin de refaire le plein. Les carburants liquides à forte densité, tels que le méthanol, l'éthanol, le gaz naturel, le GPL et le gasoil peuvent être utilisés comme carburant, à condition que le véhicule soit muni d'un système de reformage du méthanol à l'hydrogène. Cela rend le système plus cher et nécessite davantage de maintenance. Le reformeur dégage du dioxyde de carbone (gaz à effet de serre), mais pas autant que les générateurs de courant alimentés par le gazole.

I-4-b Pile à combustible à Méthanol Direct (DMFC)

La plupart des piles à combustible sont alimentées avec de l'hydrogène, contrairement aux piles DMFC qui sont alimentées par le méthanol pur, qui est mélangé avec de la vapeur et directement introduit à l'anode de la pile. Les DMFCs n'ont pas beaucoup de problèmes de stockage car le méthanol possède une densité d'énergie supérieure à celle de l'hydrogène, mais pas autant que le gazole. Le méthanol est aussi facile à transporter et à délivrer au public en utilisant les infrastructures existantes, par sa nature liquide. La technologie des piles DMFC est relativement récente comparée à celle des piles alimentées par l'hydrogène pur.

I-4-c Pile à combustible Alcaline (AFC)

La pile à combustible Alcaline a été l'une des premières technologies de pile à combustible développées, et le premier type utilisé aux Etats-Unis dans les programmes spatiaux pour la production de l'énergie électrique et de l'eau à bord des navettes spatiales. Ces piles à combustible utilisent une solution alcaline aqueuse (hydroxyde de potassium) comme électrolyte et peut utiliser une multitude de métaux non précieux comme catalyseur à l'anode et à la cathode. Les piles AFC à haute température fonctionnent entre 100 et 250°C. Néanmoins, les nouvelles AFCs fonctionnent à des températures plus basses, approximativement entre 23 et 70°C. La haute performance des AFC est due au taux auquel les réactions chimiques se produisent dans la pile. Elles ont prouvé leur efficacité avec un

taux de près de 60% de rendement dans les applications spatiales. La première pile a été fabriquée en 1965 et elle avait une puissance de 5 kW.

L'inconvénient de ce type de piles réside dans leur sensibilité au dioxyde de carbone (CO_2). Une toute petite quantité dans l'air peut affecter le fonctionnement de ces piles, exigeant ainsi une purification aussi bien de l'hydrogène que de l'oxygène. Cette purification représente un coût très élevé.

Les systèmes de piles AFC ont prouvé une stabilité suffisante pour plus de 8000 heures de fonctionnement. Pour être économiquement viable dans un large intervalle d'applications utilitaires, ces piles doivent dépasser les 40000 heures. Ce qui n'est pas encore atteint, faute de durabilité des matériaux.

I-4-d Pile à combustible à Acide Phosphorique (PAFC)

Les piles à combustible à acide phosphorique utilisent comme électrolyte, l'acide phosphorique liquide (H_3PO_4). L'acide est immobilisé dans une matrice de particules de carbure de silicium liées par du téflon (PTFE). Les électrodes sont constituées de papier carbone enduit de platine finement dispersé. La pile à combustible à acide phosphorique est la première génération des piles modernes. Elle est l'une des piles les plus matures et la première à être commercialisée. Ce type de piles à combustible est généralement utilisé pour les applications stationnaires, mais quelques PAFCs sont utilisées pour alimenter les grands véhicules comme les bus. Les PAFC sont plus tolérantes aux impuretés des carburants fossiles reformés à l'hydrogène que les PEMFC. Elles ont un rendement de 85% quand elles sont utilisées pour la cogénération de l'électricité et de la chaleur mais moins efficaces lorsqu'elles ne produisent que de l'électricité (37%-42%). Pour les mêmes poids et volume, les piles PAFC sont moins puissantes comparées aux autres piles à combustible. Elles sont lourdes, volumineuses et chères.

I-4-e Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC)

Les piles à combustible à carbonate fondue (Molten Carbonate Fuel Cell) font partie des piles à électrolyte liquide. Elles sont actuellement développées pour les centrales électriques fonctionnant au gaz naturel et au charbon, les applications dans l'industrie et à l'armée. Les MCFC sont des piles à haute température qui utilisent un électrolyte composé d'un mélange de sel de carbonate fondu suspendu dans une matrice en céramique poreuse d'oxyde d'aluminium lithium (LiAlO_2) chimiquement inerte. Grace à ses températures de

fonctionnement élevées, environ 650°C, le Ni poreux suffit comme catalyseur, ce qui ne nécessite pas de métaux nobles. Les MCFCs, peuvent atteindre des rendements de près de 65% lorsqu'elles sont couplées avec des turbines, et lorsque les pertes de chaleur sont récupérées et exploitées, le rendement s'élève à 85%. Contrairement aux PAFCs et les PEMFCs, les MCFCs n'ont pas besoin de reformeur externe pour convertir les carburants, aux pouvoirs énergétiques élevés, en hydrogène à cause des hautes températures nécessaires à leur fonctionnement. Ces carburants sont transformés en hydrogène à l'intérieur de la pile grâce à un processus interne de reformage qui est relativement moins cher. Les MCFC ne sont pas sensibles au monoxyde et au dioxyde de carbone, elles peuvent même les utiliser comme carburant. A cause de leur résistance aux impuretés, les scientifiques disent qu'elles sont même capables d'assurer le reformage interne du charbon, en supposant qu'elles peuvent être résistantes aux impuretés telles que le sulfure et les particules dégagées par la transformation du charbon, considéré comme un carburant plus agressif, vers l'hydrogène.

L'inconvénient majeur et actuel de la technologie MCFC est la durabilité. Les températures élevées auxquelles elles fonctionnent et l'électrolyte corrosif utilisé accélère la corrosion et la dégradation de ses composants et par conséquent, leur durée de vie diminue. Les recherches se concentrent actuellement sur l'exploration des matériaux qui résistent à la corrosion ainsi que les designs qui assurent une augmentation de la durée de vie sans affaiblissement des performances.

I-4-f Pile à combustible à Oxyde Solide (SOFC)

Les piles à combustible à oxyde solide utilisent comme électrolyte, de la céramique dure non-poreuse. Elles ont un rendement électrique autour de 50 à 60%. Dans les applications destinées à capturer et utiliser la chaleur dégagée par le système, le rendement peut atteindre 80 à 85%. Les piles SOFC fonctionnent à des températures très élevées (1000 °C). A cause de cette température de fonctionnement très élevée les SOFC n'ont pas besoin de catalyseurs en métaux précieux, ce qui réduit leur coût. Comme elles peuvent aussi effectuer le reformage à l'intérieur, ce qui leur permet d'utiliser différentes variétés de carburants en ajoutant un reformeur au système et par conséquent réduire le coût. Les SOFCs sont aussi les piles qui résistent le plus au sulfure. Elles peuvent tolérer beaucoup plus de sulfure par rapport aux autres types de piles à combustible. En outre, elles ne sont pas sensibles au monoxyde de

carbone (CO), qui peut lui aussi être utilisé comme carburant. Ce qui leur permet d'utiliser des gaz à base de charbon.

Les SOFC présentent aussi des inconvénients. Elles sont connues par leur temps de démarrage assez long à cause de leur température de fonctionnement très élevées. En outre elles nécessitent une bonne isolation thermique pour retenir la chaleur produite. Pour cela, elles conviennent plus aux applications stationnaires qu'aux applications portables et de transport. Ces températures de fonctionnement très élevées nécessitent des matériaux durables et résistants. L'un des défis de cette technologie est le développement de matériaux à faible coût avec une bonne durabilité et résistivité à ces températures de fonctionnement.

Actuellement, les recherches essayent de développer des SOFCs moins chères à températures plus basses (800°C ou moins) qui auront moins de problèmes de durabilité.

I-5 Les composants de la PEMFC

Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et de courant voulues (figure I-2). C'est un générateur qui convertit directement et continuellement l'énergie d'un combustible en électricité par réaction électrochimique. Le système le plus simple permet, à partir de l'hydrogène et de l'oxygène de fournir de l'eau et de l'électricité. Une cellule de PAC de type PEM est constituée de deux électrodes, une anode et une cathode. Ces électrodes sont séparées par un électrolyte (un matériau qui bloque le passage des électrons). L'anode est chargée en hydrogène provenant d'un réservoir et la cathode en oxygène provenant de l'air. Dans l'anode, les molécules de l'hydrogène se dissocient en électrons et ions. Tandis que ces derniers diffusent dans l'électrolyte, les électrons sont contraints de circuler dans un circuit externe créant ainsi un courant électrique continu. Dans la cathode, les électrons, les ions et l'oxygène se recombinent pour former de l'eau. La réaction produit également de la chaleur qui peut être récupérée. La PAC continue à fonctionner tant qu'elle est approvisionnée en réactif. Les cellules individuelles sont électriquement interconnectées entre elles par des plaques bipolaires pour former le module d'une pile à combustible.

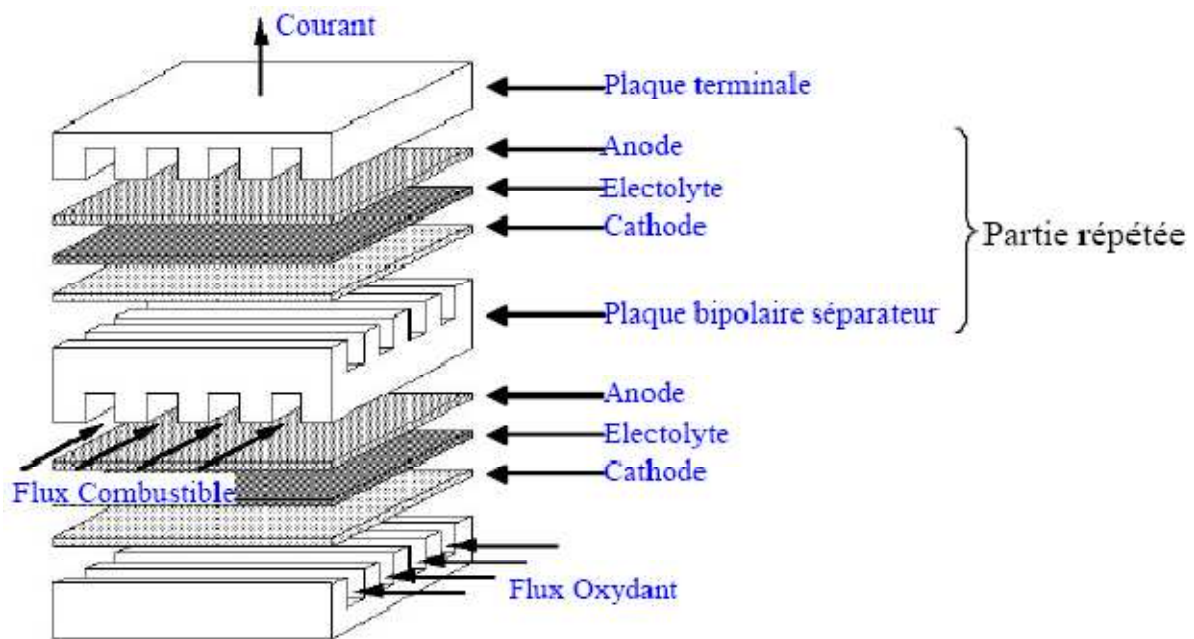


Figure I-2: Structure d'un empilement de cellule PEMFC.

I-5-a Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires sont généralement faites avec du graphite haute densité ou en métal. Leur épaisseur varie entre 1 et 10 mm selon le constructeur. Elles ont différents rôles au sein de la pile :

- Assurer la distribution des gaz réactant et oxydant sur les diffuseurs et la tenue mécanique de la pile.
- Séparer les cellules juxtaposées.
- Permettre la liaison électrique entre les cellules d'une part et le circuit externe d'autre part.
- Assurer l'évacuation de l'eau produite dans la cellule.

Comme la plaque bipolaire sépare deux cellules adjacentes, ses deux faces sont connectées à l'anode d'une cellule et à la cathode de la cellule voisine. C'est pour cela qu'elle porte le nom bipolaire. Sur ces deux faces, des micro-canaux sont greffés, permettant ainsi de véhiculer le réactant et l'oxydant dans l'état le plus homogène possible.

I-5-b Les couches de diffusion

Le rôle principal des diffuseurs, aussi appelés GDL (Gas Diffusion Layer), est d'assurer une distribution homogène des gaz et une conduction des électrons au niveau des catalyseurs, afin qu'un maximum de sites catalytiques soit atteint par les gaz et qu'une bonne conduction électrique soit garantie entre le catalyseur et les plaques bipolaires. En plus, ils doivent

permettre le passage des réactants vers les interfaces réactionnelles ainsi que l'évacuation de l'eau et de la chaleur produites par la réaction pour libérer les sites catalytiques et éviter l'immersion des pores. Les diffuseurs doivent donc être faits de matériaux poreux conducteurs électriques et thermiques, souvent un feutre de carbone et rarement une mousse métallique. Afin d'améliorer l'évacuation de l'eau produite, ces diffuseurs sont recouverts d'une couche hydrophobe (Téflon).

I-5-c Les catalyseurs

La couche catalytique ou la zone active est le siège des deux demi-réactions d'oxydoréduction. Elle assure aussi la jonction entre la membrane et les GDL. La condition nécessaire pour que les réactions aient lieu est l'existence de zones de triple contact entre le gaz réactif, les protons, et le catalyseur. La couche catalytique est d'autant plus efficace que le nombre de zones de triple contact est élevé. Le catalyseur est une couche très mince composée du platine disposé sur du tissu de carbone. Le platine convient parfaitement aux systèmes alimentés en gaz purs (hydrogène et oxygène) car il est efficace pour produire la réaction et transmettre les électrons de la réaction vers le carbone qui, à son tour, assure les échanges avec la GDL. Les couches de diffusion et les catalyseurs constituent la partie appelée « électrode ».

I-5-d La membrane électrolyte

La fonctionnalité de la pile à combustible dépend essentiellement des propriétés de la membrane. La membrane autorise le transport des protons et de l'eau mais reste surtout imperméable à l'hydrogène et à l'oxygène. L'un des types de membrane les plus largement utilisés est le Nafion[®], produite et commercialisée par la société Dupont de Nemours.

Cette membrane est perfluorée à laquelle des groupements d'acide sulfonate SO_3^- ou COOH sont greffés. Elle doit assurer une bonne conduction protonique (au moins 10^{-2} S/cm) et une bonne isolation électrique. La composition chimique du Nafion[®] est illustrée dans la figure I-3. Le Nafion[®] est constitué de chaînes d'atomes de carbone, de fluorine et d'oxygène avec des groupes d'acide sulfonique, (SO_3H), attachés. Elle doit avoir aussi une stabilité chimique et électrochimique très élevée et une solidité mécanique suffisante pour supporter les contraintes comme le cisaillement, ou la compression, etc. Des fonctions sulfoniques SO_3H , situées sur des chaînes pendantes du polymère, ou directement rattachées à la chaîne principale assurent la conduction des protons de l'anode vers la cathode. Lorsque la membrane est complètement

hydratée, les groupes chargés négativement SO_3^- servent comme des sites de charge fixés qui attirent les ions positifs d'hydrogène (figure I-4). Les protons se déplacent donc en sautant d'un site négatif à un autre le long de la membrane [1].

Les seules espèces qui doivent traverser la membrane sont les protons et l'eau. Les forces principales responsables du transfert de l'eau dans la membrane sont:

- Une force convective due au gradient de pression
- Une force diffusive due au gradient de concentration
- Une force électrique due à la migration des protons de l'anode à la cathode et leur effet sur le dipôle eau-molécules.

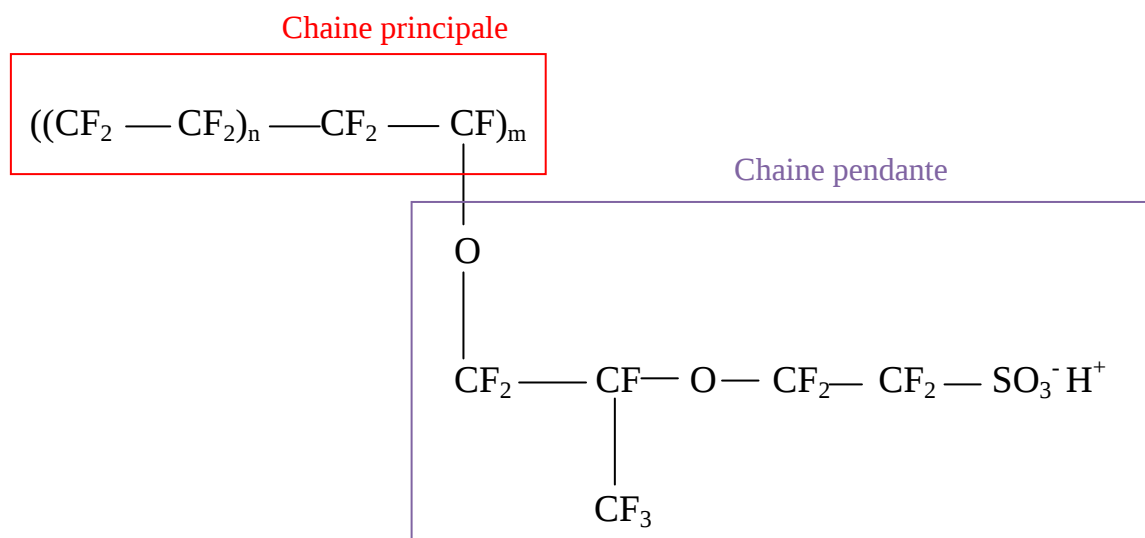


Figure I-3 : Composition chimique du Nafion avec $n=6-10$ et $m \geq 1$.

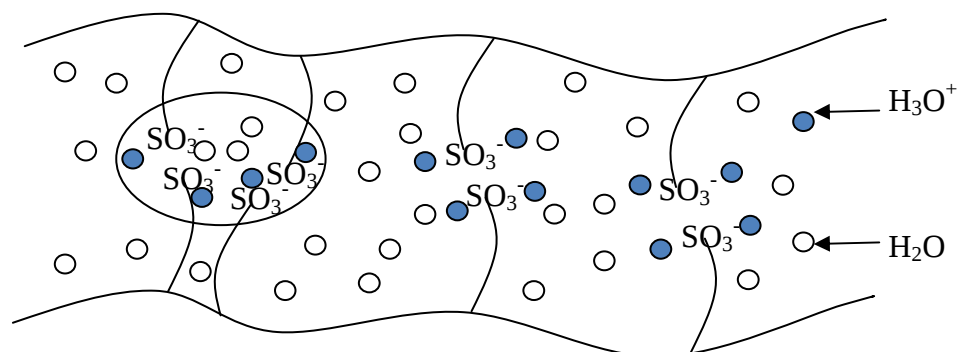


Figure I-4 : la membrane hydratée.

La membrane doit présenter de bonnes propriétés de résistance mécanique et chimique dans les conditions de fonctionnement à savoir, ne pas être perméable aux gaz et maintenir une teneur en eau contrôlée car cela conditionne les propriétés de conduction. Un taux d'humidité caractérisant la teneur en eau de la membrane s'exprime comme le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre de sites sulfoniques SO_3 du polymère. En pratique ce taux évolue entre 1 et 22 ou 23.

L'arrivée des membranes Nafion[®], commercialisées par la société américaine Dupont de Nemours, a assuré une avancée majeure pour les piles PEM. Bien que le Nafion[®] est considéré actuellement comme le matériau de référence, son coût (de l'ordre de 500 €/m²) présente un frein au développement des piles PEM. On estime habituellement qu'un totale de 10 à 20 m² est nécessaire à la construction d'une pile de 50 kW de puissance destinée à propulser une automobile.

La gestion de l'eau et de la chaleur dans les membranes est un des problèmes majeurs dans la technologie PEM. Les piles à combustible actuelles à membranes protoniques de type Nafion[®], ne peuvent travailler qu'à une température maximale de 90°C. En pratique, la température de fonctionnement est le plus souvent comprise entre 60°C et 80°C. A des températures supérieures à ces niveaux, les membranes ne peuvent plus assurer une conductivité convenable des protons à cause de leur inaptitude à retenir l'eau. Leur rendement diminue donc en fonction de l'élévation de la température.

Il est absolument nécessaire que la membrane soit constamment humide, la gestion de l'eau étant en effet un point clé de la membrane d'une pile de type PEMFC. L'eau est un produit de fonctionnement de la pile et doit être évacuée à l'extérieur. Mais, dans le même temps, il est primordial que le carburant et le comburant soient correctement humidifiés pour maintenir la membrane convenablement hydratée. Cela est nécessaire, pour permettre le déplacement des ions H^+ , faute de quoi la production de courant électrique cesse. Par contre si la membrane devient trop sèche, elle se rompt. Ce qui provoquera la création d'une atmosphère explosive qui est due à la rencontre du carburant (hydrogène) avec le comburant (oxygène). D'après ces deux difficultés et les risques qui leur sont associées, il est nécessaire d'effectuer encore dans ce domaine une ample recherche.

Le présent travail, concerne la modélisation des phénomènes de transport et de transfert au sein d'une membrane d'une pile à combustible du type PEM. Ce manuscrit s'articule en six chapitres. Le premier représente une introduction générale à notre travail. En deuxième

position, une revue générale sur les travaux relatifs à notre problème existant dans la littérature est présentée. Le troisième chapitre portera sur l'exposition du problème physique du point de vue géométrique et la formulation des équations gouvernantes avec les hypothèses retenues pour son étude. Le quatrième est consacré à la description des méthodes numériques, qui sont les méthodes des différences finies, des volumes finis et des éléments finis. La comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes, la validation du modèle et du code numérique ainsi que le traitement des résultats obtenus et des phénomènes observés sont effectués dans le cinquième chapitre. Enfin une conclusion sur le travail est présentée avec quelques perspectives envisagées.

CHAPITRE II
Revue bibliographique

La modélisation peut aider à mieux comprendre les différents processus physicochimiques complexes présents dans les systèmes de piles à combustible (PAC). Ce travail est essentiel pour améliorer la performance des PACs et les rendre économiquement plus rentables. Les efforts de modélisation des PEMFC se sont accentués sur le développement des modèles (1D, 2D et 3D). Les modèles aux plus grandes dimensions comportent des descriptions plus réalistes et plus précises des processus des PACs; néanmoins, ils impliquent aussi plus de complexité et demandent des moyens de calculs relativement considérables. D'où, en dépit des modèles en plus grandes dimensions disponibles, ceux en faibles dimensions gardent leur pertinence et sont largement utilisés.

II-1 Modèles unidimensionnels:

Les modèles unidimensionnels de Verbrugge et Hill [1], Springer et al. [2-4] et Bernardi et Verbrugge [5, 6] ont fourni des bases fondamentales pour les futures modèles de la PEMFC. En 1990, Verbrugge et Hill [1] ont développé un modèle mathématique pour simuler le transport des ions et des solvants dans une membrane échangeuse de protons. Ils ont utilisé l'équation (II-1) de Nernst Planck pour décrire le transport des ions à travers la membrane par diffusion, migration et convection. L'équation exprime le flux ionique en fonction des gradients du potentiel et de la concentration et de la quantité de mouvement causés respectivement par la migration, la diffusion et la convection. Le transport solvant causé par les gradients de pression et de potentiel électrique est décrit par une équation de mouvement. Des paramètres physico-chimiques faciles à obtenir expérimentalement ont été utilisés. Les auteurs ont choisi d'utiliser un système d'équations adimensionnelles pour pouvoir évaluer les paramètres adimensionnels. Ce travail leur a permis en particulier d'identifier un nombre de Peclet électrocinétique, pour lequel les grandes valeurs indiquent la dominance du mode de transport de masse par convection.

$$N_i = -z_i \frac{F}{RT} D_i c_i \nabla \Phi - D_i \nabla c_i + c_i v \quad (\text{II-1})$$

Une année après, Springer et al [2] ont présenté un modèle isotherme et unidimensionnel d'une PEMFC en se focalisant sur le phénomène de transport de l'eau à travers une membrane Nafion[®] et sur les effets qui lui sont liés, tel que la conductivité de la membrane. Ils ont trouvé que le transport convectif de l'eau est limité à la force de trainée causée par le flux des protons sur les molécules d'eau. Un modèle plus amélioré a été ensuite proposé par Springer et al [3] avec un traitement en profondeur des limites du transport du gaz et de la conductivité

ionique au sein de la couche catalytique (modèle pseudo homogène). En se basant sur le même modèle Springer et al. [4] ont considéré les pertes causées par la cinétique interfaciale à l'interface platine/ionomère, les limitations de transport de gaz et de la conductivité ionique dans la couche catalytique et les limitations du transport de gaz dans la couche de retour cathodique. Ils ont en suite effectué une comparaison des résultats de la simulation avec des résultats expérimentaux. Ils ont pu ainsi évaluer les pertes dans la couche de retour et dans la couche catalytique du côté cathode, et identifier les progrès requis dans le développement des performances de la PEMFC.

Un peu avant, en 1991 Bernardi et al. [5] ont développé un modèle unidimensionnel d'une électrode de diffusion d'oxygène collée à une membrane échangeuse de protons. Leur modèle utilise des équations de conservation de masse et d'énergie et s'intéresse aux caractéristiques de polarisation de la pile, au transport de l'eau et à l'utilisation du catalyseur. Dans l'objectif de chercher les facteurs limitant les performances de la pile, tels que la porosité et la fraction du volume de l'électrode disponible pour le transport du gaz, Bernardi et Verbrugge [6] ont développé plus tard un modèle unidimensionnel et isotherme pour le processus physique et électrochimique dans une PEMFC. Ils ont montré que grâce aux forces de capillarité, les pressions du liquide et du gaz évoluent séparément à l'intérieur de la couche de retour. Ce résultat implique que les phases liquide et gazeuse ne sont pas en équilibre avec la couche de retour cathodique. L'inconvénient de leur modèle est qu'il est valable uniquement pour des membranes complètement hydratées, et ne prend pas en considération la force de trainée causée par le flux des protons sur les molécules d'eau. De plus il est incapable de prédire la noyade due à l'eau liquide présente dans la couche de retour cathodique, et dans le cas de densités de courant élevées, la courbe de polarisation trouvée diverge des résultats expérimentaux.

Dans l'objectif d'améliorer les structures et les compositions des électrodes, pour minimiser les surtensions de transport de masse, en 1994, Yong Woo Rho et al. [7] ont utilisé un modèle unidimensionnel des couches actives et de diffusion de gaz-substrat. Leur modèle leur a permis d'expliquer les contributions des couches individuelles, dans les électrodes de diffusion de gaz, aux surtensions de transport de masse. Ils ont étudié aussi l'influence de la pression sur le transport de masse.

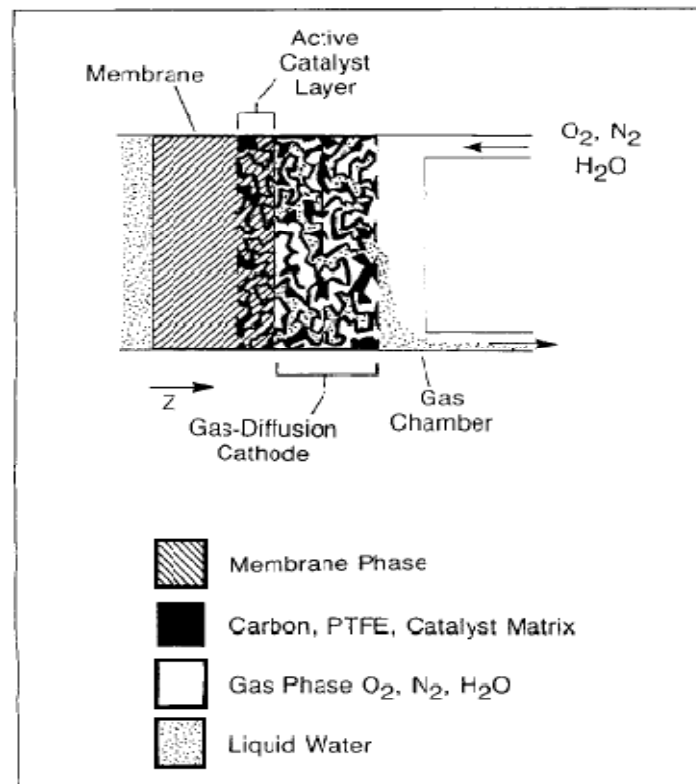


Figure II-1 : Electrode de diffusion d'oxygène collée à une membrane échangeuse de protons [5].

Renault Mosdale et al. [8] ont fait la comparaison de différents modèles de PEMFC et de différentes approches au problème de la gestion de chaleur. La raison de cette étude était d'expliquer la limitation du transport de masse dans une PAC lorsqu'elle fonctionne avec de l'air comme réactif. Ils ont trouvé que:

- la modification de la structure de l'électrode pour augmenter la diffusion de l'oxygène doit aboutir à une amélioration significative des performances.
- il est possible de résoudre simultanément le problème de la gestion de l'eau et de la chaleur en utilisant de l'air plus le refroidissement par évaporation.

Okada et al. [9] ont réalisé une étude théorique sur la gestion de l'eau dans les membranes des PEMFCs. En effectuant une résolution analytique de l'équation unidimensionnelle du flux d'eau, ils ont trouvé les profils de la concentration d'eau à travers la membrane. L'équation du flux est considérée comme une combinaison du flux de diffusion et du flux électro-osmotique. Ils ont considéré deux cas de conditions aux limites:

- Conditions semi-infinies, pour lesquelles ils ont obtenu des solutions analytiques pour la concentration de l'eau à un instant et une position donnés, sous des conditions d'humidification ou de non humidification sur la zone autour de l'anode de la membrane.
- Conditions finies, avec un profil permanent de la concentration de l'eau sous deux types de conditions aux limites sur la zone au voisinage de la cathode.

De plus, ils ont évalué l'effet des différents paramètres de fonctionnement de la pile à combustible et de l'état de la membrane sur la concentration de l'eau. Parmi ces paramètres, ils ont montré que la densité de courant et la pénétration de l'eau sont essentielles dans la détermination de la teneur en eau de la membrane. Son épaisseur et le coefficient de diffusion de l'eau sont des paramètres très importants dans le cas de conditions aux limites finies. Il s'est avéré que la contamination de la membrane par des impuretés étrangères (eg. NaCl), même sur la surface, peut causer de graves répercussions sur l'épuisement de l'eau côté anode. Après deux années, en 1998, Okada et al. [10] ont présenté une extension de leur étude en s'intéressant à la présence des ions d'impureté dans la membrane et sur les côtés anode [11] et cathode [12]. Ils ont trouvé que la densité de courant et l'épaisseur de la membrane sont des paramètres vitaux pour la gestion de l'eau dans les membranes des PAC, et que cette tendance devient de plus en plus forte lorsque la membrane est contaminée par des ions d'impureté, en particulier lorsque ces ions sont présents au niveau de l'interface anode-membrane.

Falin Chen et al. [13] ont proposé en 2004 une extension du modèle de Okada [10] à un modèle transitoire où ils ont étudié le comportement transitoire du transport de l'eau à travers la membrane ainsi que l'influence de différents paramètres physiques sur le temps caractéristique pour atteindre le régime permanent. Ils ont considéré la présence des ions d'impureté qui s'avérerait être un facteur majeur affectant les caractéristiques du régime transitoire du transport de l'eau à travers la membrane. Leurs résultats montrent qu'une densité de courant élevée au début du fonctionnement, un flux d'eau élevé du côté anode de la membrane, une faible densité de courant de fonctionnement et un faible niveau de contamination dans la membrane (essentiellement sur le côté cathode) peuvent réduire le temps nécessaire au transport de l'eau pour atteindre le régime permanent et par conséquent améliorer les performances dynamiques de la PAC.

M. Wöhr et al. [14] ont développé un modèle de transport de chaleur et d'eau dans une PEMFC en matière de structure et matériau. Leur modèle simule aussi l'état transitoire après le changement de la charge électrique, du taux de flux de gaz et de l'humidification. A travers

leurs résultats, ils ont pu montrer l'influence des paramètres du modèle tels que l'épaisseur et la porosité de la couche de diffusion, ou la structure de la couche catalytique sur le transport de la chaleur et de l'eau.

Afin d'étudier l'effet de différentes conceptions et de conditions de fonctionnement sur les performances de la pile, la réponse thermique et la gestion de l'eau, Andrew Rowe et al. [15] ont développé un modèle monodimensionnel non isotherme d'une PEMFC. Ils ont considéré dans leur modèle une hydratation variable de la membrane, des mélanges gazeux ternaires pour les deux courants des réactifs et un changement de phase dans les électrodes avec des courants de gaz réactifs non saturés. Pour la distribution de la température à travers la pile, ils ont utilisé l'équation de l'énergie. Ils ont trouvé que la distribution de la température dans la pile s'effectue par changement de phase de l'eau dans les électrodes, notamment pour les courants des réactifs non saturés. Leurs résultats montrent aussi qu'à des températures de fonctionnement de la pile faibles et pour des réactifs partiellement humides, des pics de température apparaissent dans la pile à cause de l'augmentation de la résistance de la membrane qui est due à la diminution de son hydratation.

En 2001 G. Maggio et al. [16] ont proposé un modèle mathématique, monodimensionnel et isotherme en régime permanent, simulant le transport de l'eau dans la membrane échangeuse de protons. Le modèle concernant les paramètres électrochimiques de la PEMFC, représente une nouvelle approche. Il est basé sur l'utilisation de relations mathématiques originales tenant compte des surtensions diffusionnelle et ohmique pour les problèmes d'immersion de l'électrode et de l'assèchement de la membrane. Leur modèle leur a permis de calculer les performances de la PEMFC munie d'une membrane Nafion[®] 117. Ils ont fait la comparaison entre deux membranes différentes (Nafion[®] 117 et Dow) pour définir le meilleur assemblage membrane/électrode. Les résultats ont montré une meilleure performance avec la membrane (Dow) qui présente moins de problèmes d'immersion et d'assèchement, dans les mêmes conditions et avec les mêmes caractéristiques.

Nedjib Djilali et Dongming Lu [17] ont présenté en 2002 une analyse des phénomènes de transport dans une PEMFC en mettant l'accent sur la modélisation et l'évaluation des effets non isothermes et non isobares. Ils ont formulé un modèle pour une pile à combustible complète tenant compte de:

- La diffusion du carburant (H_2 , CO_2 et H_2O) et d'oxydant (O_2 , N_2 et H_2O) humidifiés, à travers les électrodes poreuses,

- Le transport convectif et électro-osmotique de l'eau liquide dans les électrodes et dans la membrane,
- La génération et le transfert de la chaleur dans la PAC.

Ils ont utilisé l'équation de Nernst-Planck pour calculer le potentiel d'équilibre et l'équation de Butler-Volmer, décrivant la variation du courant électrique dans une électrode en fonction du potentiel de cette électrode, pour la cinétique de réaction. Ils ont tenu compte aussi dans leur modèle de la distribution non uniforme de la pression du gaz dans les électrodes poreuses de diffusion de gaz et des microhydrodynamiques dans les pores de tailles très petites (diffusion de Knudsen). Leurs résultats montrent que les distributions non uniformes de la pression et de la température ont un grand impact sur les flux de l'eau liquide et de la vapeur dans les couches de diffusion anodique et cathodique. Ils ont trouvé aussi que, pour des électrodes poreuses de perméabilité comprises dans l'intervalle ($10^{-16} \text{ m}^2 - 10^{-17} \text{ m}^2$), il faut tenir compte de la diffusion de Knudsen dans la modélisation du transport de gaz.

Deux ans plus tard, Wei-Mon Yan et al. [18] ont présenté une étude numérique de la gestion de l'eau et de la chaleur dans une PEMFC. Ils ont tenu compte des effets de couplage entre la diffusion de masse et le gradient de température sur la distribution de l'eau dans la membrane en considérant une diffusivité dépendante de la température. Pour résoudre les équations de transport de chaleur et d'eau, ils ont utilisé la méthode des différences finies basée sur des volumes de contrôle. Leurs résultats montrent qu'en fixant la concentration de l'eau sur le côté cathode, l'effet de la température de la cathode sur la concentration de l'eau dans la membrane est important et l'augmentation de la température de la cathode conduit à l'assèchement de la membrane. Ils ont trouvé aussi que:

- La température de l'anode présente un impact considérable sur la teneur en eau de la membrane.
- Une densité de courant élevée entraîne la non-uniformité de la distribution de la température dans la membrane.

Dans leur travail réalisé en 2005, P. C. Sui et N. Djilali [19] ont présenté une étude du transport de l'eau à travers une membrane d'une PEMFC. Leur modèle tient compte du transport de l'eau via la trainée électro-osmotique et la diffusion. La résolution du problème a été effectuée à l'aide de la méthode des volumes finis d'un système monodimensionnel et isotherme. En considérant une forme généralisée des propriétés de transport, Ils ont tiré une solution analytique, puis ils l'ont utilisée pour valider leur solution numérique. Les propriétés

de transport, comprenant les coefficients de trainée et de diffusion de l'eau et la conductivité ionique de la membrane, sont exprimées en fonction de la température et de la teneur en eau. De plus, ils ont analysé l'effet de la variation de ces propriétés sur le flux d'eau à travers la membrane et sur la conductivité protonique de la membrane. Ils ont trouvé que l'équilibre entre le transport par diffusion et par trainée électro-osmotique ne dépend pas uniquement des conditions de fonctionnement, tels que la densité de courant et l'humidité relative sur les bornes de la membrane, mais aussi des paramètres de forme, à savoir l'épaisseur et le matériau de fabrication de la membrane.

En effectuant des calculs pour différentes conditions aux limites sur l'humidité, ils ont trouvé que pour une membrane épaisse (e. g. Nafion[®]117), la trainée électro-osmotique est dominante dans le transport pour un large intervalle de conditions de fonctionnement, tandis que pour une membrane fine (Nafion[®]112), la diffusion de l'eau devient aussi importante que la trainée sous certaines conditions d'humidification et de densité de courant.

II-2 Modèles à deux dimensions:

Fuller et Newman [20] ont proposé en 1993 un modèle mathématique de transport dans la PEMFC. Ils ont considéré un modèle bidimensionnel de l'assemblage MEA. Leur étude portait sur la gestion de l'eau et de la chaleur et l'utilisation du carburant. Ils ont trouvé que la gestion de l'eau et la gestion de la chaleur sont interdépendantes, car l'équilibre de sorption de l'eau entre le gaz et l'électrolyte polymère dépend fortement de la température. Leurs résultats montrent aussi que le taux d'élimination de chaleur présente un paramètre essentiel dans le fonctionnement des PEMFC.

Dans la même année, Trung V. Nguyen et Ralph E. White [21] ont développé un modèle de gestion de chaleur et d'eau et étudié l'efficacité de différentes formes d'humidification (figure II- 2).

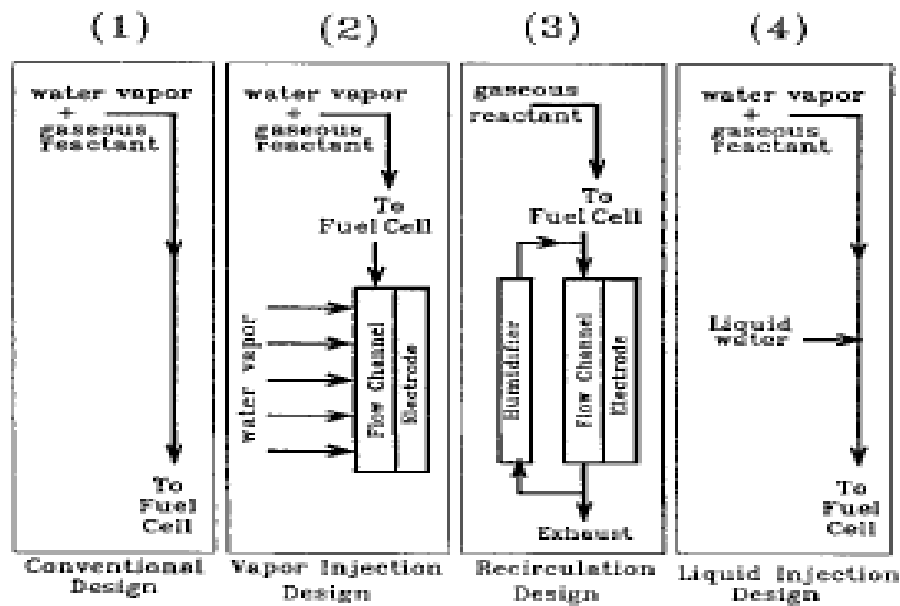


Figure II-2 : Les différentes formes d'humidification de la PEMFC [21].

Leur modèle de transfert de chaleur et de masse bidimensionnel et permanent tient compte de:

- Le transport de l'eau à travers la membrane par l'électro-osmose et par diffusion,
- Le transfert de chaleur du solide vers le gaz,
- La chaleur latente associée avec l'évaporation et la condensation de l'eau dans les canaux d'écoulement.

Leurs résultats montrent qu'à des densités de courant élevées ($> 1 \text{ A/cm}^2$) les pertes ohmiques dans la membrane représentent en grande partie les pertes du potentiel dans la pile et la diffusion de retour de l'eau du côté cathode de la membrane est insuffisante pour garder la membrane hydratée. En conclusion, ils ont trouvé que pour minimiser ces pertes ohmiques le courant anodique doit être humidifié et que lorsque l'air est utilisé à la place de l'oxygène pur, le courant cathodique doit être lui aussi humidifié.

Cinq années plus tard (1998), V. Gurau et al. [22] ont présenté un modèle mathématique bidimensionnel d'une PEMFC avec ses canaux d'écoulement, utilisant les équations standards de bilan d'énergie, de transport des espèces et de leur concentration. Dans leur modèle, ils ont considéré les hypothèses suivantes :

- Les mélanges de gaz se comportent comme des gaz parfaits.
- L'écoulement du gaz est laminaire.
- La couche de diffusion, la couche catalytique et la membrane sont considérés des milieux poreux isotropes.

- Les pertes du contact électrique entre les différentes parties de la pile sont négligeables.
- La génération de chaleur sous les conditions réversibles est négligée.

Leur modèle leur a permis d'étudier les distributions des fractions de l'oxygène et de la vapeur d'eau dans les canaux de gaz et le diffuseur de gaz cathodiques pour différentes densités de courant. De plus, ils ont pu obtenir les distributions de la vitesse de l'eau liquide dans la membrane et l'influence de différents paramètres sur les performances de la pile à combustible.

Un modèle bidimensionnel et dynamique a été développé en 1998 par Hubertus P.L.H. van Bussel et al. [23] pour déterminer l'effet des conditions de fonctionnement sur les performances de la PAC. Dans ce modèle les équations d'équilibre de l'eau sont écrites pour chaque élément de la pile en tenant compte de la production, de la force de trainée et de la diffusion de l'eau dans la membrane et de la diffusion de la vapeur d'eau dans la couche de diffusion de gaz. Ce modèle a permis aux auteurs de reproduire les courbes de polarisation d'une cellule de PAC fonctionnant avec différentes fractions d'oxygène (figure II-3) et de décrire qualitativement l'effet de différentes conditions de fonctionnement (les gaz secs, le niveau de densité de courant, le co-courant et le contre-courant, la recirculation anodique) sur le comportement de la pile.

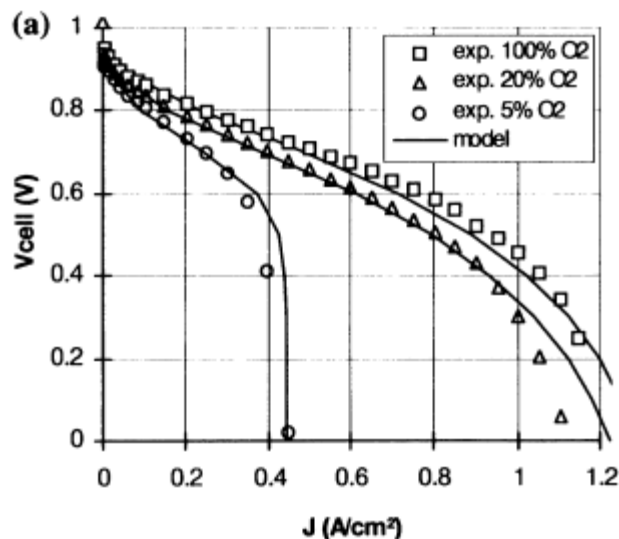


Figure II-3 : Courbes de polarisation d'une cellule Nafion 117 fonctionnant à différentes fractions de O₂/N₂ [23].

Jung Seok Yi et Trung Van Nguyen [24] ont fait une étude sur l'hydrodynamique des gaz dans une cathode d'une PEMFC en contact avec un distributeur de gaz interdigités (figure II-

4). Ils ont présenté un modèle de transport multidimensionnel en régime permanent. Ce modèle décrit l'écoulement bidimensionnel et la distribution des espèces de gaz dans l'électrode poreuse et prédit la génération de la densité de courant aux interfaces électrodes-membrane en fonction de différentes conditions de fonctionnement et des paramètres de forme. Leurs résultats montrent qu'avec un écoulement forcé à travers les distributeurs de gaz interdigités, la couche de diffusion est fortement réduite. Néanmoins, la diffusion joue un rôle très important dans le transport de l'oxygène vers la surface de réaction, même avec une couche de diffusion plus mince.

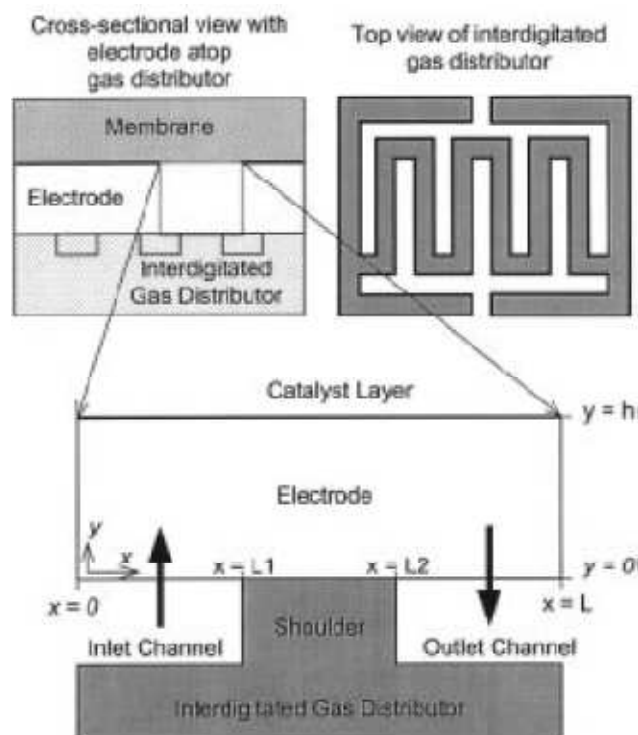


Figure II-4 : Schéma du domaine d'étude d'une électrode cathode avec des canaux de gaz interdigités [24].

Pour simuler les phénomènes de transport dans une PEMFC, D. Singh et al. [25] ont développé en 1999 un modèle théorique dans l'objectif de modéliser et d'évaluer les effets bidimensionnels sur l'amélioration de la gestion de la chaleur et le transport de masse. Leur modèle prend en compte la diffusion du carburant humide (H_2 , CO_2 and $H_2O^{(v)}$) et des gaz oxydants (O_2 , N_2 and $H_2O^{(v)}$) à travers les électrodes poreuses en considérant les transports convectif et électro-osmotique de l'eau liquide dans les électrodes et dans la membrane. Ils ont calculé le potentiel d'équilibre thermodynamique en utilisant l'équation de Nurnst-Planck

et déterminé les cinétiques de réaction à l'aide de l'équation de Butler-Volmer. Le système d'équations aux dérivées partielles obtenu a été résolu par la méthode des volumes finis. Leurs résultats montrent que la perte du potentiel à la cathode, associée avec un taux d'oxygène de réaction faible, est dominante pour toutes valeurs de densité de courant.

Ils ont trouvé aussi que le caractère bidimensionnel du modèle influence considérablement la gestion de l'eau et par conséquent la performance de la PAC.

Une année plus tard, J. Musser et C.Y. Wang [26] ont utilisé des calculs théoriques avec des mesures expérimentales pour déterminer le taux de génération de chaleur moyen par cellule dans les membranes. Cette génération de chaleur a été ensuite utilisée dans l'élaboration d'un code de calcul basé sur la méthode des volumes finis pour la prédiction des variations de la température à travers la PAC. Après validation du code, ils ont évalué l'efficacité du nombre de canaux anodiques sur une plaque, du matériau utilisé dans la membrane, des couches de retour de l'empilement et de l'alimentation en liquide de refroidissement par rapport à la direction de l'écoulement dans la partie anode (figure II-5). En introduisant le liquide de refroidissement du côté où la génération de chaleur est maximum, ils ont trouvé que la température de l'empilement est beaucoup plus uniforme et faible.

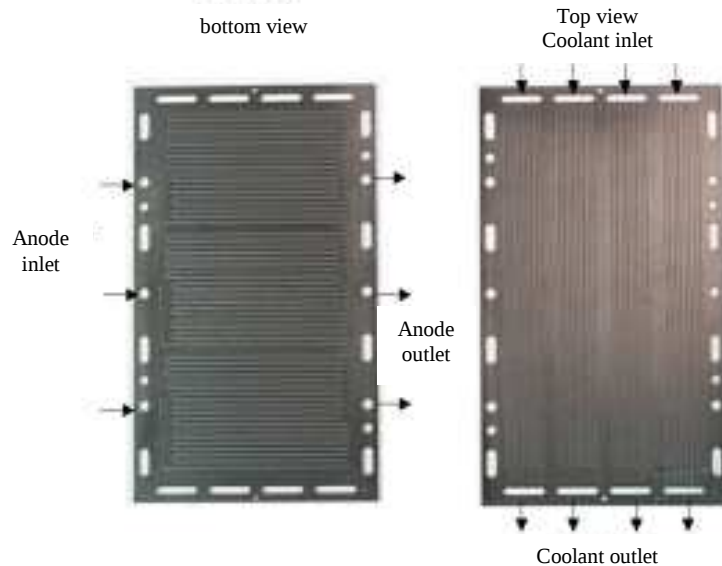


Figure II-5 : Plaque de refroidissement anodique [26].

Siegel et al. [27] ont présenté en 2004 un modèle bidimensionnel stationnaire pour étudier une PEMFC. Ils ont considéré dans leur modèle le transport des espèces, la cinétique électrochimique, le transport de l'énergie, la distribution du courant, la production et la consommation de l'eau dans la couche catalytique. Le domaine de calcul considéré comprend

les canaux de gaz, la couche de diffusion de gaz et la couche catalytique pour les côtés anode et cathode de la membrane ainsi que la membrane polymère. Pour la région catalytique, les auteurs se sont basés sur la géométrie d'agglomérat (figure II-6), qui suppose que l'eau existe simultanément dans l'état gazeux et liquide. A partir d'une analyse microscopique d'un assemblage membrane-électrode (MEA) disponible sur le marché, ils ont tiré les données relatives à la morphologie du catalyseur qui sont nécessaires pour le modèle. Le système d'équations différentielles est résolu à l'aide du code commercial CFXDesign. Leurs résultats montrent que les performances de la PAC sont fortement dépendantes de la structure du catalyseur, notamment les fractions de volume relatif des pores et de la membrane polymère contenues dans la région active ainsi que la géométrie des agglomérats individuels.

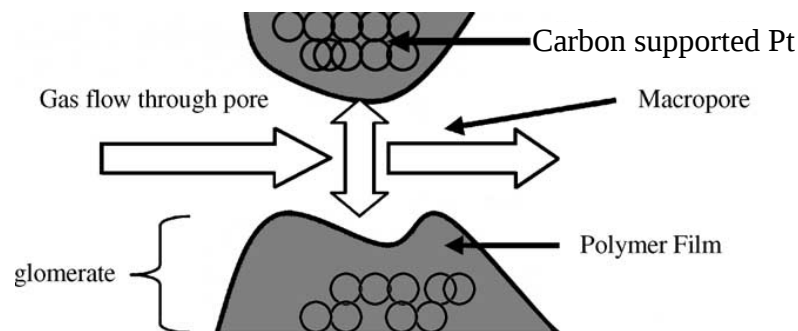


Figure II-6 : Géométrie du catalyseur aggloméré [27].

Dans un autre article, les mêmes auteurs [28] ont présenté un modèle bidimensionnel transitoire pour étudier le transport de l'eau liquide dans les électrodes poreuses et des espèces gazeuses, des protons, de l'énergie et de l'eau dissoute dans le polymère de conduction des protons. Les cinétiques électrochimiques sont modélisées par des équations standards adaptées à une structure de couche de catalyseur aggloméré. Quelques propriétés physiques utilisées dans la construction du modèle ont été déterminées expérimentalement pour un assemblage membrane-électrodes et présentées dans leur travail. Ensuite ils ont utilisé les résultats expérimentaux obtenus pour valider leur modèle de calcul. A travers les résultats de leur modèle, ils ont pu illustrer l'importance du transport de l'eau dans les sections poreuses de la cellule et dans les régions polymères de l'assemblage MEA.

Dans la même année, Falin Chen et al. [29], Figure II-7, ont développé un modèle bidimensionnel le long d'un canal pour la conception des canaux des PACs. Pour la résolution de l'équation différentielle résultante, ils ont utilisé un schéma progressif. Leur modèle a

permis d'analyser les effets de quelques paramètres de fonctionnement et de forme tels que la vitesse d'entrée, la pression d'entrée, l'activité du catalyseur, la hauteur du canal et la porosité de la couche de diffusion de gaz afin d'avoir une PAC à performances élevées. Les résultats montrent qu'il y a toujours un compromis entre la densité de courant élevée et la PAC à hautes performances. C'est-à-dire qu'une conception pour une densité de courant élevée (performance meilleure) est toujours accompagnée d'une grande consommation de carburant (coût de carburant élevé) et vice versa.

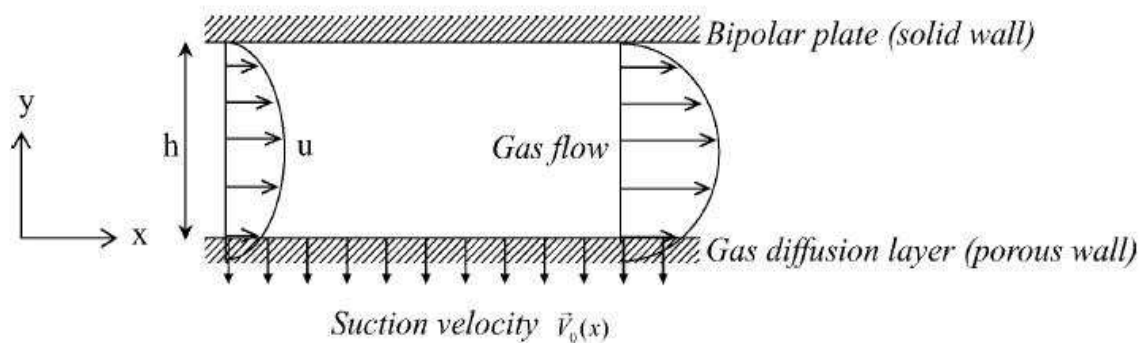


Figure II-7: Schéma descriptif de l'écoulement considéré [29]. Canal d'écoulement visqueux bidimensionnel greffé entre la plaque bipolaire (paroi solide) et la couche de diffusion de gaz (paroi poreuse).

Galip H et al. [30] ont développé un modèle bidimensionnel isotherme en régime permanent pour la PEMFC. Pour résoudre leur modèle de transport multi-composant couplé avec l'écoulement dans le milieu poreux, l'équilibre de charge et les cinétiques électrochimiques avec un équilibre rigoureux d'eau dans la membrane, ils ont utilisé la méthode des éléments finis. Leur modèle leur a permis de prédire les courbes de performance de la PAC et de faire des comparaisons avec des résultats expérimentaux. Ils ont étudié l'équilibre de l'eau dans la membrane et identifié les conditions de fonctionnement pour lesquelles la membrane se déshydrate. Ils ont évalué aussi les effets de l'épaisseur du canal, des dimensions des bords des plaques bipolaires, de la porosité et de l'humidité relative du courant d'entrée sur les performances de la PAC. Leurs résultats montrent que:

- Pour des densités de courant de fonctionnement élevées, il faut que les bords des plaques bipolaires et des canaux soient petits.

- Plus l'espace des électrodes sous les bords des plaques bipolaires est grand, plus la PAC bénéficie de la porosité élevée des électrodes.
- L'humidité relative du courant anodique du gaz est plus critique pour les performances de la PAC que l'humidité relative du gaz cathodique.

En 2005, Hui-Chung Liu et al. [31] ont présenté une étude sur l'utilisation de canaux d'écoulement cathodiques en présence de chicanes de blocage et ses effets sur le transport des réactifs et sur les performances de la PAC (Figure II-8). Les auteurs ont supposé qu'en raison des effets de blocage en présence de chicanes, il y aurait plus de gaz combustible dans le canal d'écoulement qui peut être forcé dans la couche de diffusion de gaz pour augmenter les réactions chimiques et augmenter ainsi le rendement des systèmes de type PEMFC. Dans leur modèle, les auteurs ont tenu compte des effets de la formation de l'eau liquide sur le transport du gaz réactif. Leurs résultats montrent que la présence des chicanes peut améliorer le transport local du gaz réactif, la génération de la densité de courant local et la performance de la cellule de la PAC. D'après leurs résultats, ils ont constaté que l'effet de l'eau liquide est important et doit être pris en considération dans la modélisation. Ils ont trouvé aussi que la performance de la cellule de PAC peut être améliorée si la vitesse de l'air côté cathode est élevée.

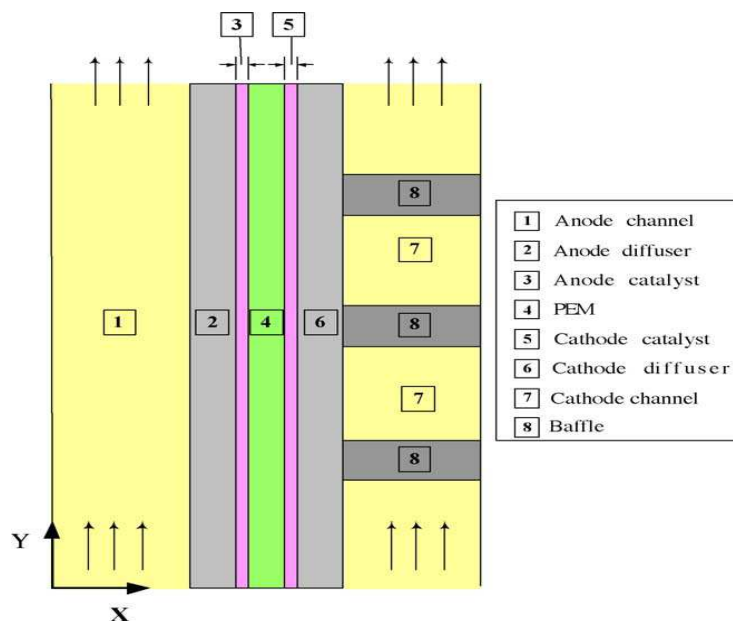


Figure II-8 : Modèle de PEMFC bidimensionnel avec chicanes de blocage [31].

Afin d'étudier la performance dynamique de la PEMFC, Wei-Mon Yan et al. [32] ont fait une extension de leur modèle de transport de gaz réactif proposé ultérieurement en un modèle

transitoire. Ce modèle leur a servi pour examiner les caractéristiques variables du transport et la performance du système des PEMFC. En supposant un transport de masse bidimensionnel dans le côté cathode de la PAC, ils se sont intéressés aux effets de l'épaisseur des canaux, de la porosité de la couche de diffusion de gaz, de la surtension de surface et de la couche catalytique sur les caractéristiques transitoires de la densité de courant résultant et du transport de masse. Ils ont trouvé qu'une augmentation du rapport de forme ou de la surtension surfacique de la couche catalytique diminue le temps de réponse dynamique de la PAC lorsque le système de PEMFC démarre.

Une année après, Jiang Zou et al. [33] ont présenté un modèle transitoire du transport monophasique dans le côté cathode d'une PEMFC avec un écoulement interdigité (Figure II-9), qui tient compte des processus de convection et de diffusion. Ils ont étudié les effets du rapport de forme des canaux, de la porosité de la couche de diffusion de gaz, de la chute de pression et de la surtension surfacique de la couche catalytique sur la performance dynamique. Les résultats obtenus ont montré que le temps de réponse est généralement un peu rapide, moins de 0.1 s, pour atteindre les 90% de réponse, et que l'intervalle du temps de démarrage jusqu'à l'établissement du régime dépend principalement de la condition finale.

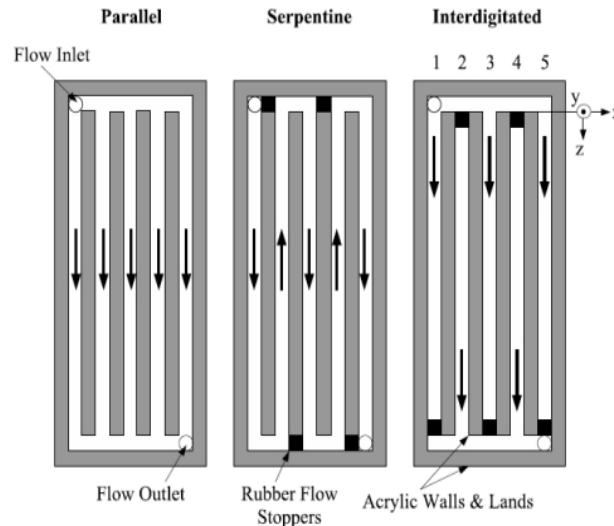


Figure II-9 : Différentes formes de canaux d'écoulement: parallèle, serpentin et interdigité [33].

Jer-Huan Jang et al. [34] ont établi en 2006 un modèle bidimensionnel pour étudier les performances des PEMFC. Ils ont considéré des paramètres comprenant la porosité et l'épaisseur de la couche de diffusion de gaz. Leurs résultats montrent que l'augmentation de

la porosité de la couche de diffusion de gaz entraîne l'augmentation du transfert de masse du carburant et de l'air qui résulte en un taux de réaction plus élevé. Ainsi, ils ont observé une meilleure performance de la PAC et un plus grand taux de consommation de carburant. Ils ont démontré aussi que la performance de la pile à combustible augmente avec la croissance de l'épaisseur de la couche de diffusion de gaz. Les effets de condensation de l'eau liquide et les directions d'écoulement du carburant et de l'air sont aussi considérées dans cette analyse. Leurs résultats montrent que la performance de la PEMFC ne peut être améliorée, sans la prise en compte de l'effet de l'eau liquide. Ils ont montré aussi que le cas d'une PEMFC avec un écoulement contre-courant présente de performances meilleures que le cas co-courant.

Dans un autre article, les mêmes auteurs ont présenté un autre travail [35] dans le but d'analyser les effets de l'humidité du carburant à l'entrée de la pile sur le transport du gaz et sur les performances d'une PEMFC avec des canaux de gaz munis de chicanes de blocage d'écoulement. Ils ont jugé que les effets de l'humidité des gaz réactifs à l'entrée, sur les côtés anode et cathode deviennent considérables à cause du problème de la gestion de l'eau. En outre, ils ont examiné les effets du nombre de chicanes sur le transport dans la PEMFC. Ils ont trouvé que, grâce aux effets de blocage en présence de chicanes, l'écoulement du gaz combustible dans le canal est forcé dans la couche de diffusion de gaz et dans la couche catalytique. Ce qui résulte en l'amélioration des réactions chimiques et l'augmentation du rendement des systèmes de PEMFC. Le modèle qu'ils ont adopté dans leur travail tient compte de l'effet de la formation de l'eau liquide sur le transport du gaz réactif. Leurs résultats montrent que le transport local du gaz réactif, la génération de la densité de courant local et la performance de la cellule de PAC peuvent être améliorés par la présence de chicanes. Ils ont trouvé aussi qu'à des conditions de faibles voltages, l'effet de l'eau liquide est significatif et doit être pris en considération dans la modélisation. La performance de la cellule de PAC peut être améliorée avec des humidités relatives d'entrée élevées, par lesquelles les pertes dans le transport de masse peuvent être réduites en augmentant considérablement la densité de courant limite.

Jiang-Tao Liu et al. [36] ont présenté une étude numérique de l'écoulement de fluide et du transfert de chaleur dans des micro-canaux de refroidissement. Ils ont tenu compte, dans leur modèle, des effets des variations de la viscosité et de la conductivité thermique sur les caractéristiques de l'écoulement du fluide et du transfert de chaleur. Ils ont effectué une simulation sur un modèle bidimensionnel d'un écoulement à faibles nombres de Reynolds de

l'eau liquide dans un canal de 100 μm soumis à des conditions aux limites de flux de chaleur local. Le champ de vitesse est fortement couplé avec la distribution de température et déformé à cause des variations de la viscosité et de la conductivité thermique. Ils ont remarqué une amélioration du transfert de chaleur grâce à la variation de la viscosité, bien que la conduction axiale introduite par la variation de la conductivité thermique est négligeable, sauf pour le cas correspondant à un nombre de Reynolds très faible.

Dans leur article, Melik Sahraoui et al. [37] ont développé un modèle bidimensionnel de la PEMFC tenant compte des phénomènes électrochimiques et des transferts de chaleur et de masse présents dans toutes les régions de la PAC. Ils ont considéré les couches catalytiques et la membrane comme deux régions distinctes avec des épaisseurs finies. Ils ont calculé ensuite les propriétés telles que la perméabilité, la conductivité protonique locale et la diffusion locale de l'eau dissoute. Leur modèle permet de modéliser avec précision le courant protonique. En plus, il prend en considération l'effet de la trainée osmotique dans la membrane et les couches catalytiques. Les conditions aux limites générales sont implémentées en tenant compte de toute concentration d'espèces à l'entrée de la PAC, telle que la vapeur d'eau qui est un paramètre très important dans la détermination du rendement des PACs. Ils ont étudié aussi d'autres paramètres de fonctionnement, comme la température, la pression et la porosité de la structure afin de déterminer leurs effets sur le rendement de la PAC.

En 2012, Chi-Young Jung et al. [38] ont élaboré un modèle bidimensionnel, non-isotherme d'une PEMFC pour analyser le comportement de la température à travers la MEA. Ils ont considéré la formation d'une structure de catalyseur aggloméré dans les électrodes afin de tenir compte de l'utilisation locale de catalyseur en platine. Dans leur modèle, ils ont introduit différents modes de génération et de perte de chaleur, tels que le dégagement réversible/irréversible, le chauffage ohmique et le changement de phase de l'eau, pour estimer le bilan énergétique à travers la MEA. En plus, pour décrire précisément la réaction d'oxydation de l'hydrogène, ils ont utilisé la cinétique à double voie, qui est une combinaison des cinétiques de Heyrovsky–Volmer et de Tafel–Volmer. En conséquence, ils ont présenté une étude approfondie de la relation entre l'épaisseur de la membrane et la distribution de la température dans la MEA.

Dans une étude numérique de l'optimisation du taux de Nafion dans la couche catalytique de la cathode, Lei Xing et al. [39] ont présenté un modèle bidimensionnel, isotherme et

diphasique pour une PEMFC. Leur modèle comprend le transport des réactifs dans le milieu poreux et le transport de l'eau à travers la membrane.

Leur modèle considère que:

- La couche catalytique comme une structure d'agglomérat sphérique (Figure II-10),
- L'eau liquide occupe les pores secondaires de la couche catalytique de la cathode pour former un revêtement d'eau liquide entourant l'agglomérat,
- L'épaisseur de la couche catalytique est calculée par couplage du modèle à écoulement diphasique avec le modèle de l'agglomérat.

Le gonflement de l'ionomère est associé à la distribution non-uniforme de l'eau dans l'ionomère, déterminée à partir de différents processus simultanés, à savoir:

- Le transfert de phase de l'eau entre l'eau en vapeur, dissoute et liquide,
- La teneur en eau de la membrane dépendante de la pression de la vapeur d'eau,
- Un film d'eau couvrant l'agglomérat catalytique,
- Le transport de l'eau à travers la membrane via la trainée électro-osmotique, la diffusion de retour et la pénétration hydraulique.

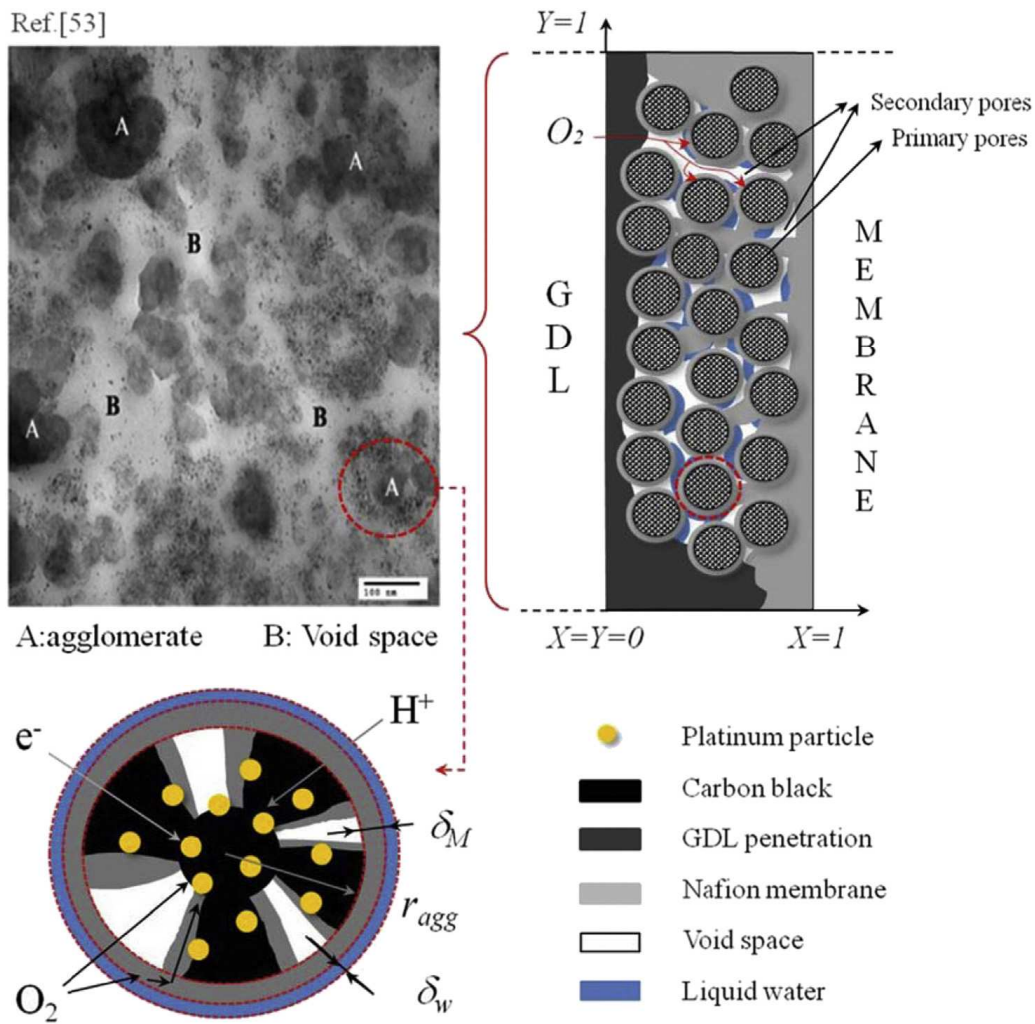


Figure II-10 : Schéma d'une couche catalytique basée sur l'hypothèse de l'agglomérat [39].

Dans leur modèle, Lei Xing et al. [39] ont optimisé la quantité initiale de l'ionomère sec dans la couche catalytique de la cathode. Les résultats de leur simulation indiquent que pour avoir une meilleure performance de la PAC, la fraction volumique de l'ionomère sec initiale doit être maintenue autour de 10% (c.-à-d., l'équivalent de 0.3 mg/cm^2). Enfin, ils ont constaté qu'en considérant l'effet du gonflement de l'ionomère sur la réduction de la porosité de la couche catalytique de la cathode et sur l'augmentation de la résistance du transport de masse de l'oxygène, la précision du modèle se voit améliorée, notamment à des densités de courant élevées.

Yuzhou Sun et Pengtao Sun [40] ont étudié un modèle 2D de transport diphasique et permanent de l'eau présente dans la couche de diffusion de gaz de la cathode d'une PEMFC. Ils ont reformulé l'équation de transport de l'eau à l'aide de la transformation de Kirchhoff

pour faire face à la diffusivité de l'eau dégénérée et discontinue due au changement de phase. Pour résoudre le problème, ils ont développé une approche aux éléments finis.

D'autres études précédentes ont discuté et comparé les résultats de modèles à grande et faible dimensions, qui présentent des différences dans la géométrie, les conditions de fonctionnement et les propriétés de la PAC, ainsi que certaines hypothèses du modèle. Les écarts observés dans ces résultats ne peuvent être expliqués uniquement par les effets de dimensions de ces modèles.

Motivés par la détection de ce manque dans la littérature, Abhishek Raj et Tariq Shamim [41] ont étudié récemment l'effet de la multi-dimensionnalité dans les PEMFCs. Ils ont analysé l'effet multidimensionnel en développant deux modèles similaires 2D et 3D sur COMSOL. Les deux modèles ont la même géométrie et les mêmes conditions de fonctionnement. L'effet de la multi-dimensionnalité sur la concentration des espèces a été étudié pour différentes stœchiométries d'entrée, conductivités et humidités relatives de la membrane. Ils ont trouvé que l'effet de la multi-dimensionnalité est significatif à de faibles voltages de fonctionnement et il est plus apparent côté cathode. Ils ont trouvé aussi que la stœchiométrie d'entrée côté cathode et la conductivité de la membrane influent à leur tour sur les effets de la multi-dimensionnalité.

II-3 Modèles à trois dimensions:

Shimpalee et al. [42, 43] ont présenté des modèles de PEMFC multidimensionnels pour comprendre l'écoulement interne et le processus de transfert de masse et d'énergie. Dans le premier travail [42] ils ont développé un modèle pour prédire l'écoulement à l'intérieur d'une PAC (Figure II-11). Ils ont pu obtenir des résultats détaillés sur le champ de vitesse, les profils de pression et la distribution de la densité de courant. Leurs résultats montrent que la diffusion de l'hydrogène est supportée par l'écoulement en direction de la membrane sur le côté anode et la diffusion de l'oxygène est contrainte par l'écoulement opposé présent sur le côté cathode.

Dans le second travail [43], ils ont développé un modèle tridimensionnel prenant en compte le changement de phase dans les équations d'énergie. Ils ont utilisé une approche de volume de contrôle pour la résolution d'un modèle comprenant les équations de transport, de la génération de chaleur et du changement de phase, et des termes sources ont été introduits pour intégrer la physique des écoulements couplés dans des codes commerciaux. Avec ce modèle,

ils ont obtenu des résultats sur la distribution de la densité de courant avec des profils de température, puis ils les ont comparés avec leurs résultats antérieurs et ils ont conclu que:

- L'évaporation et la condensation de l'eau générés par le changement de température dans la PAC contrôle l'humidité de la membrane et modifie la valeur de la densité de courant,
- Les distributions de température dépendent de la quantité de chaleur générée par les pertes électriques et le changement de phase de l'eau,
- Les performances de la PAC ne dépendent pas uniquement des conditions d'humidité à l'entrée, mais aussi du changement de la température au sein de la pile.

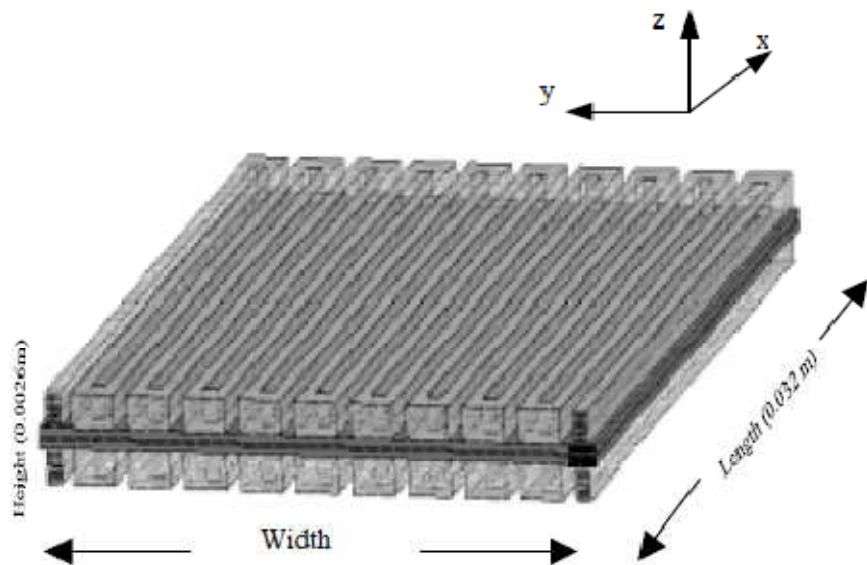


Figure II-11 : Schéma représentatif de la géométrie du modèle de la PEMFC [42].

Sukkee Um et C.Y. Wang [44] ont présenté une étude sur un modèle tridimensionnel pour une PEMFC munie d'une membrane Nafion[®] 117. Ils se sont basés sur la compréhension de l'écoulement tridimensionnel dans la partie cathode et son influence sur le processus de transport et de réaction électrochimique. Ils sont considérés comme étant les premiers à avoir publié des résultats sur la structure de l'écoulement tridimensionnel avec des profils de concentration des espèces et de la distribution du courant pour une PEMFC. Les résultats de leur modèle montrent que la convection forcée induite par l'écoulement interdigité dans la couche de retour améliore sensiblement le transport de l'oxygène et l'évacuation de l'eau à partir de, la zone de réaction. Ce qui donne une densité de courant plus forte, comparée à celle avec des canaux d'écoulement en forme de serpent. Ils ont trouvé aussi qu'à des densités de courant élevées, il est nécessaire de tenir compte de la condensation de l'eau et de l'écoulement diphasique (gaz-liquide) qui en résulte et du transport dans la cathode poreuse.

En 2001, Sandip Dutta et al. [45] ont développé un modèle numérique pour prédire l'écoulement entre les canaux d'écoulement en forme de serpent d'une PEMFC (Figure II-10). Ils ont résolu les équations tridimensionnelles de Navier-Stokes multi-espèces en considérant les réactions électrochimiques comme des termes sources dans les volumes de contrôle. Leurs résultats indiquent que les distributions de l'écoulement dans les canaux des deux électrodes sont fortement affectées par le mode de consommation de masse dans l'assemblage MEA, et que le transport de l'eau est gouverné par le processus de diffusion électro-osmotique. De plus, la chute de pression globale est inférieure à celle prévue pour un canal d'écoulement droit régulier.

Deux ans plus tard, T. Berning and N. Djilali [46] ont présenté un modèle multiphasique pour une PEMFC. Leur modèle tient compte des processus de transport tridimensionnel comprenant le changement de phase et le transfert de chaleur. Ils ont considéré aussi les couches de diffusion de gaz et les canaux d'écoulement de gaz pour les deux électrodes plus un canal de refroidissement (figure II-12). Ils ont utilisé les forces visqueuses et les termes de pression capillaire dans la modélisation du transport de l'eau liquide dans les couches de diffusion de gaz. Le changement de phase a été pris en compte en exprimant l'évaporation locale en fonction de la concentration en eau liquide et de la sous-saturation. Ils ont fait aussi la simulation des gaz complètement saturés entrant dans la pile.

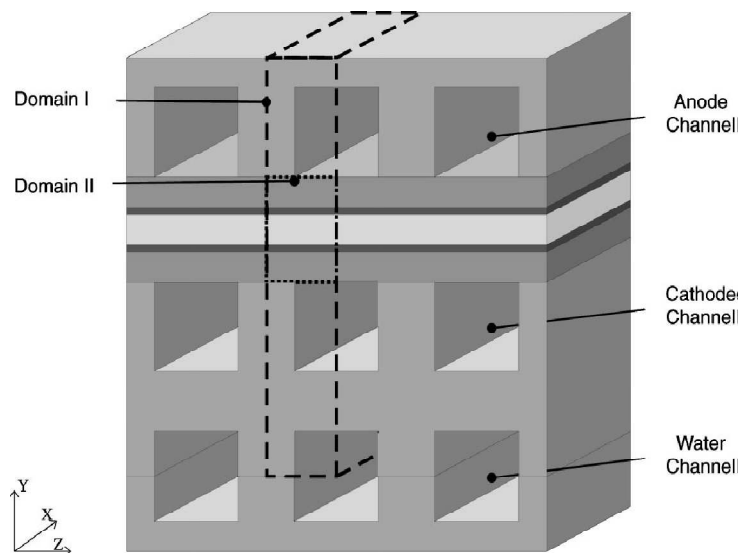


Figure II-12 : Le domaine de calcul utilisé pour le modèle diphasique [46].

Leurs résultats montrent que différents mécanismes conduisent au changement de phase sur les deux électrodes de la PAC. La quantité d'eau liquide prévue dépend fortement des

propriétés du matériau, en particulier la perméabilité hydraulique de la GDL. L'analyse de la simulation à densité de courant égale à 1.2 A/cm^2 montre que la condensation et l'évaporation existent dans la GDL de la cathode, tandis que la condensation domine dans toute l'anode, sauf près de l'entrée. La saturation de l'eau liquide ne dépasse pas les 10% sur les deux électrodes et augmente de façon non linéaire avec la densité de courant.

Sukkee Um et C.Y. Wang [47] ont réalisé un autre travail en 2004, où ils ont présenté un modèle pour les interactions tridimensionnelles entre le transport de masse et la cinétique électrochimique dans des PEMFCs avec des canaux d'écoulement droits et interdigités. Leur modèle dispose d'un sous-modèle détaillé de l'assemblage membrane-électrode (MEA) dans lequel on tient compte du transport de l'eau à travers la membrane, des propriétés de transport variant dans l'espace, des variations spatiales du taux de réaction et de la résistance ionique à travers la couche catalytique. Ils ont focalisé leur attention sur l'obtention d'une compréhension fondamentale de l'impact de l'écoulement tridimensionnel et du phénomène de transport dans la cathode sur le processus électrochimique dans les deux types de canaux d'écoulement. Comme résultats, ils ont présenté la structure de l'écoulement, les profils des espèces et la distribution du courant dans une PEMFC avec canaux d'écoulement interdigités à la cathode. Les résultats indiquent que la convection forcée causée par les canaux interdigités améliore considérablement le transport de masse d'oxygène vers la couche catalytique, et l'élimination de l'eau à partir de celle-ci. Ce qui conduit à un transport de masse élevé limitant la densité de courant, comparé au cas avec des canaux d'écoulement droits.

Alfredo Iranzo et al. [48] ont présenté en 2010 un modèle CFD pour une PAC avec des canaux d'écoulement parallèles et en serpent. Ils ont développé leur modèle en utilisant le code commercial ANSYS FLUENT. Afin de calibrer leurs résultats ils ont ajusté seulement le paramètre d'échange de densité de courant; tous les autres paramètres du modèle ont été déterminés à partir de fiches techniques, de la littérature ou de mesures expérimentales. En confrontant leurs résultats numériques avec les mesures expérimentales, ils ont trouvé un bon accord. Néanmoins, ils ont observé des écarts dans la région de polarisation du transport de masse. Ils ont expliqué cela par le fait que leur modèle d'écoulement multiphasique n'était pas capable de simuler l'effet de blocage que peut engendrer l'eau liquide dans les canaux.

Deux ans plus tard, Fatemeh Hashemi et al. [49] ont établi un modèle tridimensionnel non isotherme pour étudier les performances d'une PEMFC avec des canaux d'écoulement de type

droit et serpentin. Ils ont considéré dans leur modèle les phénomènes de transport en impliquant le transport de masse et de chaleur, l'énergie cinétique dans les électrodes et les champs de potentiel. Deux types d'écoulement ont été pris en compte dans la cellule; co-courant et contre courant. Leur modèle leur a permis de tracer les distributions de l'oxygène, de l'hydrogène, de la densité de courant et de la température. Ils ont trouvé une meilleure distribution de la densité de courant et de la température dans le cas de canaux d'écoulement en forme de serpentin.

Ce tour d'horizon sur les travaux relatifs à la modélisation des piles à combustible de type PEM, permet de se rendre compte de la complexité des phénomènes qui existent au sein d'une PEMFC et du caractère multidisciplinaire que l'on peut rencontrer dans ce domaine de recherche. Les études basées sur des approches monodimensionnelles portent généralement sur les phénomènes de transport de chaleur et de masse au sein de l'un des éléments de la PEMFC, notamment, la membrane qui représente le cœur d'une PEMFC. Lorsqu'on analyse les travaux présentant des modèles multidimensionnels, on constate la nécessité de poursuite de ces travaux, bien qu'ils traitent généralement la totalité de la PAC et qu'ils s'intéressent aux effets des paramètres de forme tels que les dimensions des composants de la pile, en particulier, les canaux de distribution des gaz pour améliorer les performance de la PEMFC. Nous avons noté un manque de travaux basés sur des modèles multidimensionnels qui se consacrent à l'étude du comportement de l'eau et des protons au sein de la membrane électrolyte, puisque la gestion de l'eau dans la membrane est considérée comme un facteur essentiel dans la détermination des performances de la PAC. Afin de contribuer à la compensation de ce manque, nous avons orienté et consacré notre travail à l'étude d'une membrane échangeuse de protons. Nous nous sommes donc intéressés aux transports de chaleur et de masse dans une membrane polymère à travers un modèle bidimensionnel dont la résolution est basée sur les trois méthodes bien connues de discrétisation qui sont les différences, les volumes et les éléments finis.

Ce travail a fait l'objet de deux articles publiés dans international journal of hydrogen energy [50,51].

CHAPITRE III
Modèle mathématique

III-1 Le domaine d'étude

Une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) convertit l'énergie chimique d'un carburant, tel que l'hydrogène, et un oxydant, tel que l'oxygène, en énergie électrique. Elle est constituée de:

- Collecteur de courant (canaux de gaz inclus),
- Couches de diffusion de gaz,
- Couches catalytiques,
- Membrane polymère comme conducteur d'ion.

Les réactifs entrent dans la pile à travers les canaux de gaz qui sont usinés dans les plaques collectrices (ou bipolaires). Le réseau des canaux de gaz est conçu de façon à distribuer uniformément les réactifs à travers les surfaces des couches de diffusion de gaz (GDL). Ces GDLs sont construites à partir du papier carbone et servent à distribuer uniformément les réactifs à travers la surface des couches catalytiques, et ils servent également à assurer une connexion électrique entre les couches catalytiques et les collecteurs de courant. Les réactions électrochimiques qui conduisent la pile à combustible se trouvent dans les couches catalytiques qui sont attachées aux deux côtés de la membrane échangeuse de protons. Le rôle de la membrane est de fournir un passage pour les protons tout en restant imperméable aux électrons. La membrane doit aussi éviter le mélange de l'oxydant et des réactifs, Figure III-1(a).

Dans ce travail, nous avons considéré une membrane d'une pile à combustible de type PEM, d'épaisseur $h=0.227\text{ mm}$ et de longueur $l=50\text{ mm}$. Un flux d'eau et de protons entre dans la membrane avec une certaine température et concentration; la figure III-1(b) montre le domaine étudié.

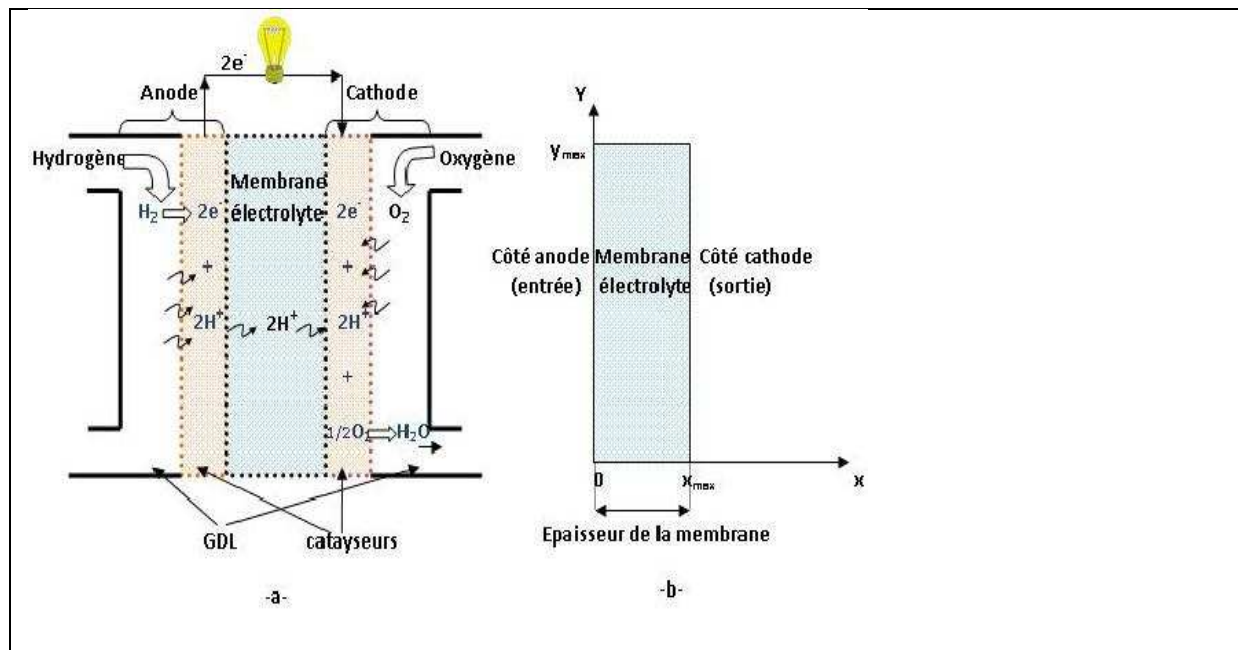


Figure III-1: Schéma représentatif de a- principe de fonctionnement d'une cellule d'une PEMFC, b- domaine d'étude.

III-2 Les hypothèses du modèle

Basé sur le principe de conservation de l'énergie et de la masse, un modèle unidimensionnel a été proposé par Eaton [52]. Le présent travail s'inscrit dans une démarche d'extension de ce modèle à deux dimensions prenant en considération les hypothèses ci-après:

- Seuls l'eau et les protons de l'hydrogène sont présents dans la membrane.
- L'écoulement considéré est monophasique.
- Les forces capillaires sont négligées.
- Les faibles vitesses de mélange permettent de négliger l'effet des forces visqueuses ainsi que le travail de compression dans l'équation de l'énergie.
- L'eau dans la membrane est traitée comme de simples molécules d'eau plutôt que d'une phase particulière à part.
- Comme la phase dans laquelle se trouve l'eau n'est pas connue, le gradient de pression dans la membrane est considéré linéaire.
- Aucune réaction chimique ou électrochimique n'est produite dans la membrane.
- L'effet transitoire de l'énergie associée au stockage massique dans la membrane hydratée est négligé, car la masse de la membrane sèche ne change pas et elle est beaucoup plus grande que celle de l'eau qui hydrate cette membrane.

Les paramètres de base considérés dans ce modèle sont résumés dans le tableau III-1.

Paramètre	Symbole	Valeur
Concentration des protons (mol m^{-3})	C_{H^+}	1200
Coefficient de diffusion des protons ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	D_{H^+}	4.5×10^{-5}
Mass molaire des protons (kg mol^{-1})	M_{H^+}	1×10^{-3}
Viscosité dynamique des protons ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)	μ_{H^+}	98.8×10^{-7}
Densité de courant protonique suivant “ x” (A m^{-2})	i_x	0.6
Chaleur spécifique des protons ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Cp_{H^+}	20630
Masse molaire de l’eau (kg mol^{-1})	M_{H_2O}	18×10^{-3}
Viscosité dynamique de l’eau ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)	μ_{H_2O}	8.91×10^{-4}
Chaleur spécifique de l’eau ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Cp_{H_2O}	4190
Densité de l’eau (kg m^{-3})	ρ_{H_2O}	972
Epaisseur de la membrane (cm)	h ou x_{max}	0.02271
Longueur de la membrane (cm)	L ou y_{max}	4.8
Masse molaire de la membrane ($\text{kg (mol } so_3)^{-1}$)	M^m	1.1
Perméabilité absolue de la membrane ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	K	1.8×10^{-18}
Coefficient de conductivité thermique de la membrane ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	λ_m	0.3
Chaleur spécifique de la membrane ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Cp_m	852.63
Densité de la membrane sèche (kg m^{-3})	ρ_{dry}^m	2000
Perméabilité relative de la membrane	k_r^g	1
Constante de Faraday (C mol^{-1})	F	96485
Constante des gaz universelle ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	R	8.3144

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres de base.

III-3 Equation de conservation de la quantité de mouvement

La vitesse du mélange (eau, protons) dans la membrane est évaluée à l’aide de l’équation de conservation de quantité de mouvement. La membrane, considérée comme un milieu poreux, permet donc de réduire les équations du mouvement à la forme généralisée de la loi de Darcy [52].

$$\begin{cases} U_x^m = -\frac{Kk_r^g}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \\ U_y^m = -\frac{Kk_r^g}{\mu} \frac{\partial p}{\partial y} \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

Où K est la perméabilité absolue de la membrane et k_r^g sa perméabilité relative.

U^m est la vitesse du mélange (eau, protons), P la pression et μ la viscosité dynamique du mélange. Sachant que:

$$\mu = \frac{M_{H^+} C_{H^+}}{\rho} \mu_{H^+} + \frac{M_{H_2O} C_{H_2O}}{\rho} \mu_{H_2O} \quad (\text{III-2})$$

$$\text{avec } \rho = M_{H_2O} C_{H_2O} + M_{H^+} C_{H^+} \quad (\text{III-3})$$

Le gradient de pression suivant la direction 'y' est supposé nul, d'où la vitesse de mélange nulle dans la direction y.

III-4 Equations de conservation des espèces

L'équation de conservation de la masse des deux espèces (eau et protons) présentes dans la membrane s'écrit:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial N_i}{\partial x} + \frac{\partial N_i}{\partial y} \quad (\text{III-4})$$

Où N est le flux molaire des espèces, donné par l'équation de Nernst-Planck avec la relation de Nernst-Einstein pour une solution diluée:

$$N_i = J_i + C_i U^m \quad (\text{III-5})$$

C et J représentent respectivement la concentration et le flux diffusif des espèces.

Dans le cas de l'eau, le flux diffusif est composé des termes de l'osmose et de la trainée selon la relation suivante:

$$N_{H_2O} = -D_{H_2O} \nabla C_{H_2O} + n_{drag} \frac{i}{F} + C_{H_2O} U^m \quad (\text{III-6})$$

n_{drag} est le coefficient de trainée ou le coefficient de transfert de l'eau, supposé variable linéairement en fonction de la teneur en eau λ_{H_2O/SO_3} et mesuré par Springer et al. [2] :

$$n_{drag} = 2.5 \frac{\lambda_{H_2O/SO_3}}{22} \quad (\text{III-7})$$

L'expression de la teneur en eau de la membrane λ_{H_2O/SO_3} est donnée par Springer et al. [2] :

$$\lambda_{H_2O/SO_3} = \frac{C_{H_2O}}{\frac{\rho_{dry}^m}{M^m} - bC_{H_2O}} \quad (III-8)$$

Où $b=0.0126$ est le coefficient d'extension de la membrane déterminé expérimentalement par Springer et al. [2].

L'équation de conservation de l'espèce eau s'écrit donc:

$$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} = -\nabla N_{H_2O} \quad (III-9)$$

En substituant l'équation (III-6) dans l'équation (III-9), on obtient pour le transport de l'eau dans la membrane :

$$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{H_2O} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{H_2O} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial y} \right) - U_x^m \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial x} - U_y^m \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial x} \left(n_{drg} \frac{i_x}{F} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(n_{drg} \frac{i_y}{F} \right) \quad (III-10)$$

Où C_{H_2O} représente la concentration de l'eau et D_{H_2O} le coefficient de diffusion de l'eau, tenant compte des variations de la température et de la teneur en eau, Springer et al. [2].

$$D_{H_2O} = D' \left(\exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \lambda_{H_2O/SO_3} \frac{1}{a} \frac{1}{17.81 - 79.7a + 108a^2} \right) \quad (III-11-a)$$

Où D' représente le coefficient de diffusion mesuré à 30 °C en coordonnées variant avec le gonflement de la membrane, Springer, et al. [2]. Une approximation linéaire des données conduit aux relations (III-11-c et III-11-d). L'équation (III-11-b) a été ajoutée par Eaton [52] pour éviter que la teneur en eau, au-delà de 1.23, ne donne des coefficients de diffusion négatifs.

$$D' = 2.642276 \times 10^{-13} \lambda_{H_2O/SO_3} \quad \text{pour } \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 1.23 \quad (III-11-b)$$

$$D' = 7.75 \times 10^{-11} \lambda_{H_2O/SO_3} \quad \text{pour } 1.23 \leq \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 6 \quad (III-11-c)$$

$$D' = 2.5625 \times 10^{-11} + \lambda_{H_2O/SO_3} 2.1625 \times 10^{-10} \quad \text{pour } 6 \leq \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 14 \quad (III-11-d)$$

a représente l'activité de l'eau dans la membrane déterminée, selon Eaton [52], à partir de la réciproque de la courbe de sorption donnée par Springer et al. [2], pour l'activité de la vapeur d'eau dans le Nafion 117 à 30°C.

$$\begin{cases} a = C_6 / 2160 - 134183 / 2160 / C_6 + 797 / 2160 & \text{pour } \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 14 \\ a = 0.7143 \lambda_{H_2O/SO_3} - 9.0021 & \text{pour } 14 \leq \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 16.8 \\ a = 3 & \text{pour } \lambda_{H_2O/SO_3} \geq 16.8 \end{cases} \quad (III-12-a)$$

Avec

$$C_6 = (C_1 + C_2 \lambda_{H_2O/SO_3} + 2160 (C_3 - C_4 \lambda_{H_2O/SO_3} + C_5 \lambda_{H_2O/SO_3}^2)^{1/2})^{1/3} \quad (\text{III-12-b})$$

$$C_1 = -41956 \times 10^4 \quad (\text{III-12-c})$$

$$C_2 = 139968 \times 10^3 \quad (\text{III-12-d})$$

$$C_3 = 382482 \times 10^6 \quad (\text{III-12-e})$$

$$C_4 = 251739 \times 10^3 \quad (\text{III-12-f})$$

$$C_5 = 419904 \times 10^6 \quad (\text{III-12-g})$$

Pour les protons, en considérant l'hypothèse de l'électroneutralité, l'équation de conservation de la masse des protons devient alors:

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} = \frac{\partial C_{H^+}}{\partial y} = \frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = 0 \quad (\text{III-13})$$

Et par suite le flux molaire total pour les protons de l'hydrogène est donné par:

$$N_{H^+_{x_i}} = -\frac{F}{RT} D_{H^+} C_{H^+} \frac{\partial \phi}{\partial x_i} + (C_{H^+} U_{x_i}^m) \quad (\text{III-14})$$

Où F est la constante de Faraday, R la constante de gaz universelle, ϕ le potentiel protonique de la membrane, D_{H^+} la diffusivité protonique et C_{H^+} la concentration des protons.

L'équation du potentiel protonique est tirée de la loi d'ohm et elle est donnée par:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{i}{\sigma_m} + \frac{F}{\sigma_m} C_{H^+} U^m \quad (\text{III-15})$$

III-5 Equation de conservation de l'énergie

Dans l'équation de conservation de l'énergie, les effets des pertes ohmiques dans la membrane sont pris en compte sous forme de termes sources. Elle prend alors la forme suivante:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda_m}{\rho C_p} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\lambda_m}{\rho C_p} \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \frac{\overline{MCpN_x}}{\rho C_p} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\overline{MCpN_y}}{\rho C_p} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{i_x^2}{\rho C_p \sigma_m} + \frac{i_y^2}{\rho C_p \sigma_m} \quad (\text{III-16})$$

λ_m est le coefficient de conductivité thermique, C_p la chaleur spécifique du mélange et i le courant protonique. Les deux premiers termes du second membre de l'équation représentent la diffusion de la chaleur, les deux termes suivants expriment le flux de l'énergie dû à la convection et les deux derniers traduisent les sources de chaleur générée par l'effet Joule qui sont dues à la résistance ohmique de la membrane.

Avec:

$$\overline{\rho Cp} = \rho_{dry}^m Cp_m + \rho_{H_2O} Cp_{H_2O} + \rho_{H^+} Cp_{H^+} \quad (III-17-a)$$

$$\rho_{H^+} = M_{H^+} C_{H^+} \quad (III-17-b)$$

$$\rho_{H_2O} = M_{H_2O} C_{H_2O} \quad (III-17-c)$$

$$\overline{MCpN} = M_{H_2O} Cp_{H_2O} N_{H_2O} + M_{H^+} Cp_{H^+} N_{H^+} \quad (III-18)$$

En substituant les expressions de N à partir des équations (III-6 et III-14) dans l'équation (III-18), on obtient une expression plus étendue de $\overline{MCpN}$:

$$\begin{cases} \overline{MCpN_x} = M_{H_2O} Cp_{H_2O} \left(C_{H_2O}^m U_x^m - D_{H_2O} \frac{\partial C_{H_2O}^m}{\partial x} + 2.5 \frac{\lambda_{H_2O/SO_3}}{22} \frac{i_x}{F} \right) + M_{H^+} Cp_{H^+} \left(C_{H^+} U_x^m - \frac{F}{RT} D_{H^+} C_{H^+} \frac{\partial \Phi_m}{\partial x} \right) \\ \overline{MCpN_y} = M_{H_2O} Cp_{H_2O} \left(C_{H_2O}^m U_y^m - D_{H_2O} \frac{\partial C_{H_2O}^m}{\partial y} + 2.5 \frac{\lambda_{H_2O/SO_3}}{22} \frac{i_y}{F} \right) + M_{H^+} Cp_{H^+} \left(C_{H^+} U_y^m - \frac{F}{RT} D_{H^+} C_{H^+} \frac{\partial \Phi_m}{\partial y} \right) \end{cases} \quad (III-19)$$

Où σ_m est la conductivité électrique de la membrane donnée par Springer et al. [2] en fonction de la température et de la teneur en eau :

$$\sigma_m = \sigma_{m303} \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (III-20)$$

σ_{m303} est la conductivité de la membrane à 303 K.

$$\sigma_{m303} = 100(0.005139 \lambda_{H_2O/SO_3} - 0.00326) \quad \text{pour } \lambda_{H_2O/SO_3} > 1 \quad (III-21)$$

Le problème revient donc à résoudre le système d'équation suivant :

Pour la conservation des espèces :

$$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{H_2O} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{H_2O} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial y} \right) - U_x^m \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial x} - U_y^m \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial x} \left(n_{drg} \frac{i_x}{F} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(n_{drg} \frac{i_y}{F} \right) \quad (III-10)$$

Pour la conservation de l'énergie :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda_m}{\rho Cp} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\lambda_m}{\rho Cp} \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \frac{\overline{MCpN_x}}{\rho Cp} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\overline{MCpN_y}}{\rho Cp} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{i_x^2}{\rho Cp \sigma_m} + \frac{i_y^2}{\rho Cp \sigma_m} \quad (III-16)$$

III-6 Conditions initiales et aux limites

Le modèle présenté dans ce travail nécessite l'introduction de conditions initiales et aux limites sur les quatre côtés de la membrane (anode, cathode, supérieur et inférieur) qui peuvent être soit de type Dirichlet (température et concentration d'eau) soit de type Neumann (gradients de température et de concentration d'eau). Le gradient de pression est supposé constant et les densités de courant correspondent à celles utilisées par Eaton [52].

Pour les conditions initiales, nous avons supposé que la concentration de l'eau et la température varient linéairement le long de l'épaisseur de la membrane (suivant la direction 'x') selon les relations suivantes:

$$C_{H_2O}(x) = \frac{(C_{H_2O})_{max} - (C_{H_2O})_{min}}{h} x + (C_{H_2O})_{min} \quad \text{pour } 0 < x < x_{max}, 0 < y < y_{max} \quad (III-22)$$

$$T(x) = \frac{T_{max} - T_{min}}{h} x + T_{min} \quad \text{pour } 0 < x < x_{max}, 0 < y < y_{max} \quad (III-23)$$

Avec:

$$T_{min} = 343 \text{ °C}, (C_{H_2O})_{min} = 6000 \text{ mol.m}^{-3} \quad \text{pour } x=0 \text{ et } 0 < y < y_{max} \quad (III-24)$$

$$T_{max} = 343,05 \text{ °C}, (C_{H_2O})_{max} = 18000 \text{ mol.m}^{-3} \quad \text{pour } x=x_{max} \text{ et } 0 < y < y_{max} \quad (III-25)$$

Pour les conditions aux limites, nous avons considéré:

- Flux d'eau et de chaleur nuls sur les côtés supérieur et inférieur de la membrane:

$$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad \text{pour } y=0 \text{ et } y=y_{max} \quad (III-26)$$

- Flux de chaleur et d'eau constants sur les côtés anode et cathode de la membrane.

$$q_T = 6.6 \text{ W m}^{-2}, q_C = 1.2 \times 10^7 \text{ mol m}^{-4} \quad \text{pour } x=x_{max}, 0 < y < y_{max} \quad (III-27)$$

- Afin de mettre en évidence le caractère bidimensionnel des mécanismes de transfert au sein de la membrane et d'examiner la réponse du modèle aux différentes conditions aux limites, des profils linéaires de température et de concentration de l'eau ont été appliqués sur le côté anode de la membrane:

$$C_{H_2O}(y) = \frac{(C_{H_2O})_{max} - (C_{H_2O})_{min}}{l} y + (C_{H_2O})_{min} \quad (III-28)$$

$$T(y) = \frac{T_{max} - T_{min}}{l} y + T_{min} \quad (III-29)$$

D'autres cas de conditions aux limites sont traités dans le chapitre des résultats.

Dans tous les cas traités, la différence de pression entre les côtés anode et cathode de la membrane est fixée à 2.9 atm.

CHAPITRE IV
Résolution numérique

IV-1 Introduction

L'analyse de tout phénomène physique, tel que les écoulements de fluide ou les transferts de chaleur et de masse, a pour but de déterminer les valeurs des différentes variables qui le caractérisent en fonction des propriétés du système étudié. Trois méthodes permettent d'effectuer cette analyse:

IV-1-a La méthode expérimentale

L'expérience est la méthode la plus fiable qui permet d'obtenir des résultats réels par mesure directe ou indirecte des variables. Cependant, les expériences sur les modèles réels s'accompagnent souvent de coûts prohibitifs et sont même parfois dangereuses. C'est pourquoi, le plus souvent, on a recours à des expériences sur des modèles réduits (maquettes) où les conditions de simulations sont différentes de celles dans le cas réel.

IV-1-b La méthode analytique

La méthode analytique est basée sur des modèles mathématiques classiques pour décrire les phénomènes physiques. Leur domaine d'applications est cependant limité à des géométries simples et à des problèmes linéaires ou quasi-linéaires. Selon la nature du problème étudié, ces méthodes analytiques peuvent être couplées avec des méthodes numériques pour obtenir une solution approchée.

IV-1-c La méthode numérique

C'est la méthode la plus courante et la plus performante en matière d'analyse des phénomènes physiques. La résolution consiste en la discrétisation en modèles élémentaires faciles à manipuler. Elle présente plusieurs avantages, entre autres, sa rapidité de prédiction, son coût non élevé, ses informations complètes et détaillées ainsi que sa capacité à simuler des conditions réelles et idéales.

Toutefois, la vérification expérimentale est nécessaire pour valider les informations obtenues par la méthode numérique ou analytique.

La résolution numérique consiste à transformer un problème exact (ou continu) en un problème approché (ou discret) facile à résoudre. On dispose de plusieurs techniques concurrentes et complémentaires, entre autres:

La méthode des différences finies est souvent appliquée pour la recherche des solutions des équations partielles paraboliques. Elle procède par approximation des dérivées d'une fonction

aux points (nœuds) du maillage. Son avantage réside dans sa simplicité d'écriture et son faible coût de calcul. Elle présente des limites au niveau de la géométrie du domaine de calcul et la prise en compte des conditions aux limites portant sur les dérivées ou les gradients de l'inconnue.

La méthode des volumes finis procède par intégration des équations locales sur un ensemble discret de volumes jointifs (volume de contrôle) recouvrant la totalité du domaine d'écoulement. Sa mise en œuvre est simple si les volumes élémentaires sont des rectangles (ou des parallélépipèdes rectangles en trois dimensions). Elle permet, cependant, d'utiliser des volumes élémentaires de forme quelconque, donc de traiter des géométries complexes, ce qui est un avantage sur les différences finies.

De nombreux codes commerciaux de simulation numérique en mécanique des fluides reposent sur cette méthode: Fluent, StarCD, CFX,...

La méthode des éléments finis, quant à elle, procède par la recherche de fonctions d'interpolation approchant la solution entre les nœuds d'un élément fini. Avec cette méthode, on peut traiter des géométries complexes et déterminer naturellement les conditions aux limites, mais sa mise en œuvre est relativement compliquée, comparée aux deux autres méthodes.

En ce qui concerne ce travail, nous avons mis au point les trois méthodes décrites ci-dessus. Pour la suite, nous présenterons ces méthodes et nous allons constater que les discrétisations aux différences et aux volumes finis aboutissent à des systèmes quasiment semblables.

IV-2 La méthode des différences finies

La méthode des différences finies est la première méthode utilisée pour résoudre des équations différentielles (utilisée pour la première fois par Euler dans la seconde moitié du 18^{ème} siècle). Elle est directement appliquée à la forme différentielle des équations.

La méthode des différences finies est basée sur le remplacement du domaine de variation des variables x , y et t par un ensemble de valeurs discrètes de points, appelés "nœuds" du système, correspondant aux nœuds du maillage ainsi constitué. Il est très intéressant de chercher le maillage convenable qui assure la convergence de la méthode du calcul, car il peut y avoir une certaine limite de la maille conduisant à la divergence du schéma. Cela nécessite une étude sur le choix de la densité de maillage convenable.

IV-2-a Définition du maillage

Le domaine d'étude est divisé en cellules rectangulaires de côtés Δx et Δy . Chaque cellule est repérée par les indices (i, j) (Figure IV-1). L'indice «i» indique la position sur le demi-axe [ox) et l'indice «j» la position sur le demi-axe (oy).

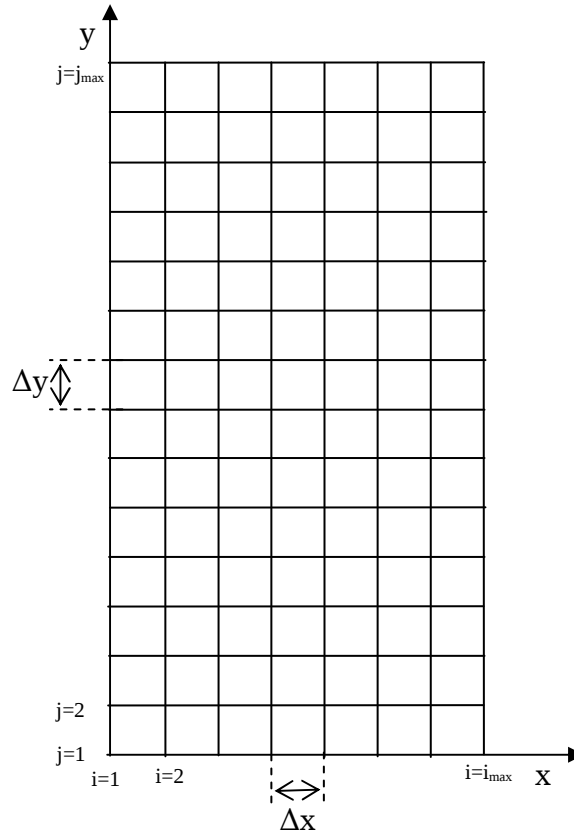


Figure IV-1 : Schéma représentatif du maillage adopté

IV-2-b Discrétisation des dérivées partielles

Après avoir établi le maillage du domaine d'étude, on passe à la discrétisation des dérivées partielles. Les équations de conservation de l'énergie et de la concentration en eau dans la membrane peuvent être écrites sous la forme générale suivante:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(a_x \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(a_y \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + b_x \frac{\partial}{\partial x} (\phi) + b_y \frac{\partial}{\partial y} (\phi) + S \quad (\text{IV-1})$$

Avec comme coefficients:

	a_x	a_y	b_x	b_y	S
Equation de conservation de l'eau	$D_{C_{H_2O}}$	$D_{C_{H_2O}}$	$-U_x^m$	$-U_y^m$	$-\frac{\partial}{\partial x} \left(n_{drg} \frac{i_x}{F} \right)$ $-\frac{\partial}{\partial y} \left(n_{drg} \frac{i_y}{F} \right)$
Equation de conservation de l'énergie	$\frac{\lambda_m}{\rho c_p}$	$\frac{\lambda_m}{\rho c_p}$	$-\frac{\overline{Mc_p N_x}}{\rho c_p}$	$-\frac{\overline{Mc_p N_y}}{\rho c_p}$	$\frac{i_x^2 + i_y^2}{\rho c_p \sigma_m}$

Tableau IV-1: Les différents coefficients des équations gouvernantes.

Afin de discrétiser ces équations, les dérivées partielles sont approximées en termes de variables sur les nœuds du maillage. A partir du développement de Taylor en x et en y, nous choisissons d'exprimer les valeurs des dérivées premières par les opérateurs aux différences finies avec une précision d'ordre deux:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{i,j} = \frac{\phi_{i+1,j} - \phi_{i-1,j}}{2\Delta x}, \quad \text{Schéma centré} \quad (\text{IV-2})$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_{i,j} = \frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j-1}}{2\Delta y}, \quad \text{Schéma centré} \quad (\text{IV-3})$$

Quant à la dérivée partielle temporelle, elle est approximée par un opérateur progressif aux différences finies d'ordre un:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)_{i,j} = \frac{\phi_{i,j}^{t+\Delta t} - \phi_{i,j}^t}{\Delta t}, \quad \text{Schéma progressif} \quad (\text{IV-4})$$

Pour approximer les deux premiers termes du second membre en dérivée seconde avec leurs coefficients variables (a_x , a_y) dans l'équation (IV-1), nous avons utilisé une approche un peu plus compliquée (Eaton [52]). En premier lieu, on écrit ces deux termes sous la forme suivante:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(a_x \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(a_y \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) = \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} \quad (\text{IV-5})$$

Où

$$w_x = a_x \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad \text{et} \quad w_y = a_y \frac{\partial \phi}{\partial y}$$

En intégrant w_x par rapport à x dans les intervalles $[(i-1)\Delta x, i\Delta x]$ et $[i\Delta x, (i+1)\Delta x]$, en supposant que $w_x = w_{x(i-1/2)}$ et $w_x = w_{x(i+1/2)}$ respectivement sur les intervalles précédents, on trouve:

$$w_{x_{i+1/2}} \int_{i\Delta x}^{(i+1)\Delta x} \frac{dx}{a_x} = \phi_{i+1,j} - \phi_{i,j} \quad (\text{IV-6})$$

$$w_{x_{i-1/2}} \int_{(i-1)\Delta x}^{i\Delta x} \frac{dx}{a_x} = \phi_{i,j} - \phi_{i,j-1} \quad (\text{IV-7})$$

En faisant la même opération avec w_y , les termes en dérivée seconde sont approximés en utilisant l'opérateur aux différences finies centré pour $\partial w_x / \partial x$ et $\partial w_y / \partial y$, nous trouverons:

$$\begin{aligned} \frac{w_{x_{i+1/2}} - w_{x_{i-1/2}}}{\Delta x} + \frac{w_{y_{j+1/2}} - w_{y_{j-1/2}}}{\Delta y} &= A_{x_{i+1}} (\phi_{i+1,j} - \phi_{i,j}) - A_{x_i} (\phi_{i,j} - \phi_{i-1,j}) \\ &\quad + A_{y_{j+1}} (\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j}) - A_{y_j} (\phi_{i,j} - \phi_{i,j-1}) \end{aligned} \quad (\text{IV-8})$$

Avec

$$\begin{aligned} A_{x_i} &= \frac{1}{\Delta x} \left[\int_{(i-1)\Delta x}^{i\Delta x} \frac{dx}{a_x} \right]^{-1}, & A_{x_{i+1}} &= \frac{1}{\Delta x} \left[\int_{i\Delta x}^{(i+1)\Delta x} \frac{dx}{a_x} \right]^{-1} \\ A_{y_j} &= \frac{1}{\Delta y} \left[\int_{(j-1)\Delta y}^{j\Delta y} \frac{dy}{a_y} \right]^{-1}, & A_{y_{j+1}} &= \frac{1}{\Delta y} \left[\int_{j\Delta y}^{(j+1)\Delta y} \frac{dy}{a_y} \right]^{-1} \end{aligned}$$

En substituant l'équation (IV-8) dans l'équation (IV-5), l'approximation avec les différences finies de l'équation (IV-1) obtenue est:

$$\begin{aligned} \frac{\phi_{i,j}^{t+\Delta t} - \phi_{i,j}^t}{\Delta t} &= A_{x_{i+1}} (\phi_{i+1,j} - \phi_{i,j}) - A_{x_i} (\phi_{i,j} - \phi_{i-1,j}) + A_{y_{j+1}} (\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j}) - A_{y_j} (\phi_{i,j} - \phi_{i,j-1}) \\ &\quad + b_x \frac{\phi_{i+1,j} - \phi_{i-1,j}}{2\Delta x} + b_y \frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j-1}}{2\Delta y} + S_{i,j} \end{aligned} \quad (\text{IV-10})$$

Après réarrangement et regroupement des coefficients, nous obtiendrons:

$$\begin{aligned} \phi_{i,j}^{t+\Delta t} - \phi_{i,j}^t = & \left(A_{x_i} - \frac{b_x}{2\Delta x} \right) \Delta t \phi_{i-1,j} + \left(A_{x_{i+1}} + \frac{b_x}{2\Delta x} \right) \Delta t \phi_{i+1,j} + \left(-A_{x_{i+1}} - A_{x_i} - A_{y_{j+1}} - A_{y_j} \right) \Delta t \phi_{i,j} \\ & + \left(A_{y_j} - \frac{b_y}{2\Delta y} \right) \Delta t \phi_{i,j+1} + \left(A_{y_{j+1}} + \frac{b_y}{2\Delta y} \right) \Delta t \phi_{i,j-1} + \Delta t S_{i,j} \end{aligned} \quad (IV-11)$$

L'expression précédente peut être écrite sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} A_{i,j} \phi(i,j) = & A_{i+1,j} \phi(i+1,j) + A_{i-1,j} \phi(i-1,j) + A_{i,j+1} \phi(i,j+1) \\ & + A_{i,j-1} \phi(i,j-1) + B_{i,j} \end{aligned} \quad (IV-12)$$

Avec:

$$\begin{aligned} A_{i-1,j} &= \left(A_{x_i} - \frac{b_x}{2\Delta x} \right) \Delta t \\ A_{i+1,j} &= \left(A_{x_{i+1}} + \frac{b_x}{2\Delta x} \right) \Delta t \\ A_{i,j+1} &= \left(A_{y_j} - \frac{b_y}{2\Delta y} \right) \Delta t \\ A_{i,j-1} &= \left(A_{y_{j+1}} + \frac{b_y}{2\Delta y} \right) \Delta t \\ A_{i,j} &= 1 + A_{i-1,j} + A_{i+1,j} + A_{i,j+1} + A_{i,j-1} \\ B_{i,j} &= \Delta t S_{i,j} + \phi_{i,j}^t \end{aligned}$$

IV-2-c Résolution du système d'équations algébriques

Pour la résolution du système algébrique (IV-1), nous avons utilisé la technique dite ligne par ligne qui est clairement décrite par Patankar [53]. Compte tenu de la nature penta-diagonale du système obtenu, cette technique combine une méthode de résolution directe utilisant l'algorithme de Thomas dans une direction (par exemple ox) et une méthode itérative de type Gauss-Seidel. Avec l'algorithme de Thomas on calcule les variables dans la direction choisie en utilisant les valeurs des variables de l'autre direction trouvées dans l'itération précédente, puis, on refait le calcul suivant l'autre direction. On répète le processus jusqu'à l'obtention de la convergence.

L'équation (IV-12) représente, sous la forme condensée, une matrice penta-diagonale et pour pouvoir appliquer l'algorithme de Thomas, on peut la rendre tridiagonale en posant:

$$-A_{i-1,j} \phi^1(i-1,j) + A_{i,j} \phi^1(i,j) - A_{i+1,j} \phi^1(i+1,j) = C(i) \quad (IV-13)$$

avec

$$C(i) = B(i, j) - A_{i,j-1}\phi^0(i, j-1) - A_{i,j+1}\phi^0(i, j+1) \quad (\text{IV-14})$$

Après avoir parcouru toutes les positions de x , on refait le même processus pour l'autre direction en prenant:

$$-A_{i,j-1}\phi^1(i, j-1) + A_{i,j}\phi^1(i, j) - A_{i,j+1}\phi^1(i, j+1) = C(i) \quad (\text{IV-15})$$

avec

$$C(i) = B(i, j) - A_{i,j-1}\phi^0(i, j-1) - A_{i,j+1}\phi^0(i, j+1) \quad (\text{IV-16})$$

ϕ^1 représentent les variables à calculées et ϕ^0 les variables calculées à l'itération précédente (figure IV-2).

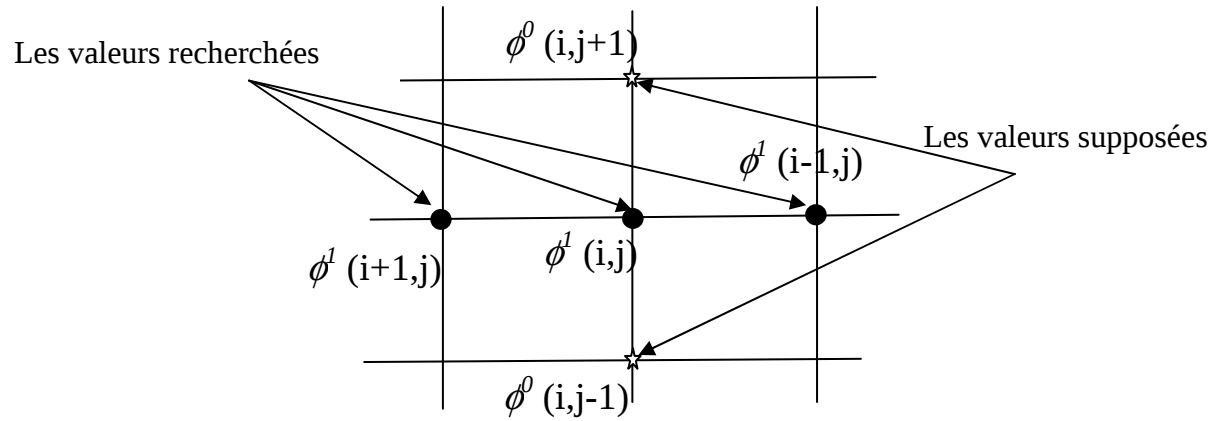


Figure IV-2 : Traitement des variables dans la méthode ligne par ligne, Patankar [53].

Le système algébrique résultant peut être représenté sous la forme matricielle suivante:

$$\begin{bmatrix} a_{1,j} & a_{2,j} & a_{3,j} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{2,j} & a_{3,j} & a_{4,j} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & a_{i-1,j} & a_{i,j} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \dots & \dots & \cdot \\ 0 & \dots & 0 & a_{n-2,j} & a_{n-1,j} & a_{n,j} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi(1,j) \\ \phi(2,j) \\ \vdots \\ \phi(n,j) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C(1) \\ C(2) \\ \vdots \\ C(n) \end{bmatrix} \quad (\text{IV-17})$$

IV-2-d Introduction des conditions aux limites

Il existe deux types de conditions aux limites, Dirichlet et Neumann. Dans le cas de conditions aux limites de Dirichlet, les valeurs à la frontière, par exemple en $i=1$, sont données. Ce qui veut dire que les valeurs de $\phi(1, j)$ sont connues, ce qui permet de faire figurer cette valeur au second membre de l'équation. Le système devient alors:

$$\begin{bmatrix} a_{2,j} & a_{3,j} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ a_{2,j} & a_{3,j} & a_{4,j} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{i-1,j} & a_{i,j} & a_{i+1,j} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & a_{n-2,j} & a_{n-1,j} & a_{n,j} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi(2,j) \\ \phi(3,j) \\ \vdots \\ \phi(n,j) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C'(1) \\ C(2) \\ \vdots \\ C'(n) \end{bmatrix} \quad (\text{IV-18})$$

Avec:

$$C'(1) = C(1) - a_{1,j}\phi(1,j) \quad (\text{IV-19})$$

Dans le cas de condition de Neumann à savoir le flux imposé, c'est le gradient de la variable ($q=\partial\phi/\partial x$) qui est défini à la frontière.

A partir du développement de Taylor en x, la dérivée première est approchée par un opérateur à trois nœuds progressif ou régressif d'ordre de précision deux. Pour un flux imposé, par exemple en $i=1$, nous avons :

$$-q = \frac{\partial\phi(1,j)}{dx} = \frac{-3\phi(1,j) + 4\phi(2,j) - \phi(3,j)}{2\Delta x} \quad \text{Opérateur progressif} \quad (\text{IV-20})$$

D'où :

$$\phi(1,j) = \frac{-2\Delta x q - 4\phi(2,j) + \phi(3,j)}{3} \quad (\text{IV-21})$$

En introduisant la condition de type Neumann, par exemple en $i = 1$, dans le système (IV-17) on trouve le système suivant:

$$\begin{bmatrix} a'_{2,j} & a'_{3,j} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ a_{1,j} & a_{2,j} & a_{3,j} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{i-1,j} & a_{i,j} & a_{i+1,j} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \dots & \dots & \cdot \\ 0 & \dots & 0 & a_{n-2,j} & a_{n-1,j} & a_{n,j} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi(2,j) \\ \phi(3,j) \\ \vdots \\ \phi(n,j) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C'(1) \\ C(2) \\ \vdots \\ C(n) \end{bmatrix} \quad (\text{IV-22})$$

Avec:

$$\begin{cases} a'_{2,j} = a_{2,j} - \frac{4}{3}a_{1,j} \\ a'_{3,j} = a_{3,j} + \frac{1}{3}a_{1,j} \\ C'(1) = C(1) - \frac{2}{3}\Delta x q a_{1,j} \end{cases} \quad (\text{IV-23})$$

IV-3 La méthode des volumes finis

La technique des volumes finis (Patankar [53]) consiste à fractionner le domaine physique en un nombre fini de volumes, appelés volumes de contrôle, et d'intégrer ensuite les équations de conservation dans chacun de ces volumes. Pour déterminer le champ de la variable ϕ dans le domaine d'étude par la méthode des volumes finis, les étapes à suivre sont essentiellement:

- Diviser le domaine d'étude en sous-domaines appelés volumes de contrôle et construire le maillage.
- Intégrer l'équation de transport sur chaque volume de contrôle.
- Discrétiser les différents termes de la forme intégrée de l'équation de transport (transformer l'équation différentielle ponctuelle en un système d'équations algébriques).
- Introduire les conditions initiales et aux limites appropriées.
- Résoudre le système algébrique final pour obtenir enfin un champ approché de ϕ aux points de discrétisation du domaine considéré.

IV-3-a Construction du Maillage

On divise le domaine en un nombre fini de volumes de contrôle qui recouvrent le domaine de calcul. Sur chaque volume de contrôle ou cellule, les lois de conservation sont appliquées pour déterminer les différentes variables associées au problème. Dans notre cas nous avons utilisé un maillage rectangulaire structuré (figure IV-3).

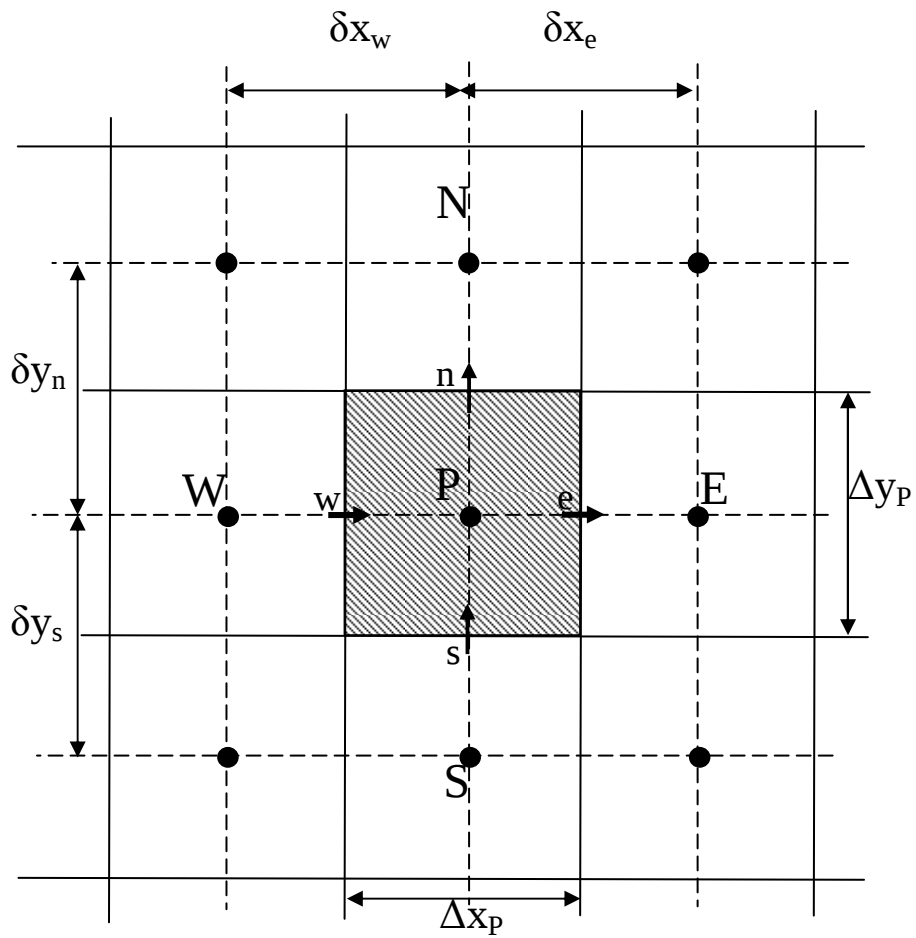


Figure IV-3 : Schéma représentatif du maillage.

En adoptant ce maillage, on se retrouve avec des frontières qui ne portent pas de nœuds. Pour cela, nous avons ajouté des volumes fictifs avec $\Delta x = 0$ ou $\Delta y = 0$. Ce qui nous permet d'avoir des nœuds situés exactement sur les frontières, comme illustré sur la figure IV-4.

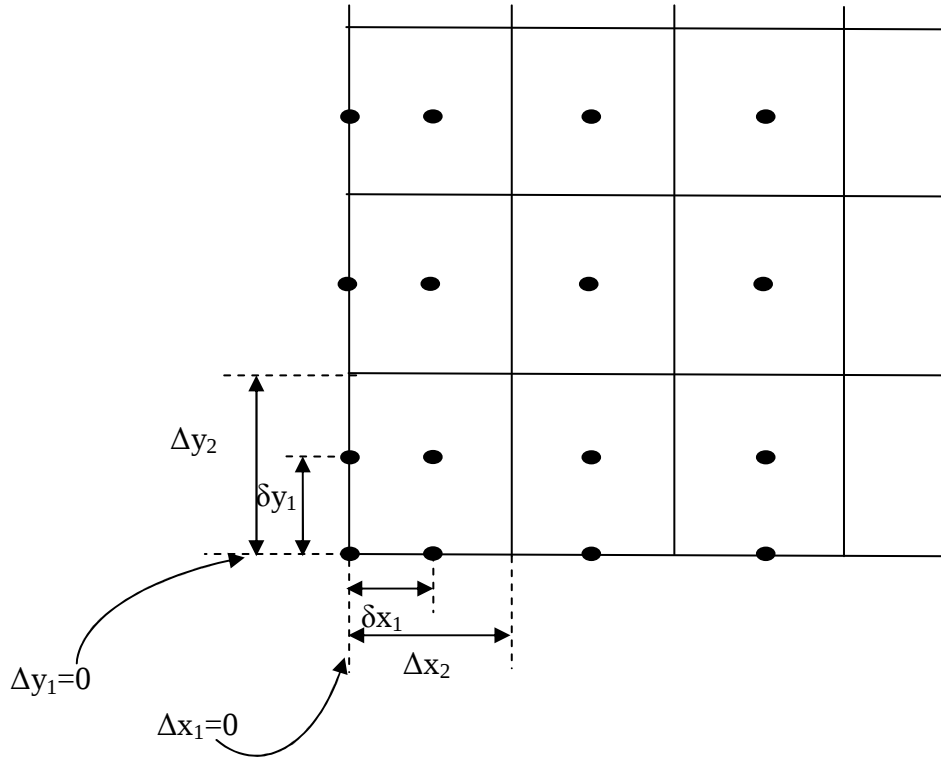


Figure IV-4 : Considérations aux frontières du domaine.

IV-3-b Discrétisation de l'équation générale de transport

L'intégration de l'équation de transport (IV-1) sur le volume $dV=1 \times dx \times dy$ associé au point P et sur un temps Δt s'écrit:

$$\begin{aligned}
 \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n \frac{\partial \phi}{\partial t} dx dy dt &= \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n \frac{\partial}{\partial x} \left(a_x \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dx dy dt + \\
 \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n \frac{\partial}{\partial y} \left(a_y \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dx dy dt &+ \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n b_x \frac{\partial}{\partial x} (\phi) dx dy dt + \\
 \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n b_y \frac{\partial}{\partial y} (b_y \phi) dx dy dt &+ \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n s dx dy dt
 \end{aligned} \tag{IV-24}$$

En supposant que :

- ϕ est uniforme dans le volume de contrôle,
- Les flux convectif et diffusif sont uniformes à travers chaque face du volume,
- Le terme source est uniforme dans le volume,

l'intégration des différents termes s'effectue alors comme suit:

Le terme transitoire (ou de stockage):

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n \frac{\partial \phi}{\partial t} dx dy dt = (\phi_p^1 - \phi_p^0) \Delta x \Delta y \quad (\text{IV-25})$$

Les termes de diffusion:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n \frac{\partial}{\partial x} \left(a_x \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dx dy dt = \left[\left(a_x \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e - \left(a_x \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w \right] \Delta y \Delta t \quad (\text{IV-26})$$

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n \frac{\partial}{\partial y} \left(a_y \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dx dy dt = \left[\left(a_y \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_n - \left(a_y \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s \right] \Delta x \Delta t \quad (\text{IV-27})$$

Les termes de convection:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n b_x \frac{\partial}{\partial x} (\phi) dx dy dt = b_{x_p} [\phi_e - \phi_w] \Delta y \Delta t \quad (\text{IV-28})$$

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n b_y \frac{\partial}{\partial y} (\phi) dx dy dt = b_{y_p} [\phi_n - \phi_s] \Delta x \Delta t \quad (\text{IV-29})$$

Le terme source:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n S dx dy dt = S_p \Delta x \Delta y \Delta t \quad (\text{IV-30})$$

Ce qui donne après intégration:

$$\begin{aligned} & (\phi_p^1 - \phi_p^0) \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} \\ &= \left[\left(a_x \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e - \left(a_x \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w \right] \Delta y \left[\left(a_y \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_n \right. \\ &\quad \left. - \left(a_y \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s \right] \Delta x + b_{x_p} [\phi_e - \phi_w] \Delta y + b_{y_p} [\phi_n - \phi_s] \Delta x \\ &\quad + [s]_p \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (\text{IV-31})$$

Pour déterminer la valeur de la variable ϕ aux interfaces du volume de contrôle (e, w, n, s), il existe plusieurs schémas d'interpolation. Dans notre cas, nous avons opté pour le schéma aux différences centrées (Central Difference Scheme) qui utilise une procédure d'interpolation linéaire.

$$\begin{array}{l|l}
b_{x_p}\phi_e = b_{x_p}\frac{\phi_P + \phi_E}{2} & \left(a_x \frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_e = a_{x_e} \frac{\phi_E - \phi_P}{\delta x_p} \\
b_{x_p}\phi_w = b_{x_p}\frac{\phi_W + \phi_P}{2} & \left(a_x \frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_w = a_{x_w} \frac{\phi_P - \phi_W}{\delta x_w} \\
b_{y_p}\phi_n = b_{y_p}\frac{\phi_P + \phi_N}{2} & \left(a_y \frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_n = a_{y_n} \frac{\phi_N - \phi_P}{\delta y_p} \\
b_{y_p}\phi_s = b_{y_p}\frac{\phi_S + \phi_P}{2} & \left(a_y \frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_s = a_{y_s} \frac{\phi_P - \phi_S}{\delta y_s}
\end{array} \quad (IV-32)$$

En substituant les expressions (IV-32) dans l'équation (IV-31), et en regroupant les coefficients on obtient l'expression:

$$\begin{aligned}
& \phi_w \left(-\frac{1}{2} b_{x_p} \Delta y + a_{x_w} \frac{\Delta y}{\delta x_w} \right) + \phi_E \left(\frac{1}{2} b_{x_p} \Delta y + a_{x_e} \frac{\Delta y}{\delta x_p} \right) \\
& + \phi_S \left(-\frac{1}{2} b_{y_p} \Delta x + a_{y_s} \frac{\Delta x}{\delta y_s} \right) + \phi_n \left(\frac{1}{2} b_{y_p} \Delta x + a_{y_n} \frac{\Delta x}{\delta y_p} \right) \\
& + \phi_p \left(\frac{1}{2} b_{x_p} \Delta y - \frac{1}{2} b_{x_p} \Delta y + \frac{1}{2} b_{y_p} \Delta x - \frac{1}{2} b_{y_p} \Delta x - a_{x_w} \frac{\Delta y}{\delta x_w} \right. \\
& \left. - a_{x_e} \frac{\Delta y}{\delta x_e} - a_{y_s} \frac{\Delta x}{\delta y_s} - a_{y_n} \frac{\Delta x}{\delta y_p} - \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} \right) + \phi_p^0 \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} \\
& + S_p \Delta x \Delta y = 0
\end{aligned} \quad (IV-33)$$

Qu'on peut écrire sous la forme suivante:

$$\begin{aligned}
& \phi_w (-D_w + F_w) + \phi_E (D_e + F_e) + \phi_S (-D_s + F_s) + \phi_n (D_n + F_n) \\
& + \phi_p \left(-F_w - F_e - F_s - F_n - \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} \right) + \phi_p^0 \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} + S_p \Delta x \Delta y \\
& = 0
\end{aligned} \quad (IV-34)$$

En posant:

$$\begin{array}{l|l}
D_e = b_{x_p} \frac{\Delta y}{2} & F_e = a_{x_e} \frac{\Delta y}{\delta x_p} \\
D_w = b_{x_p} \frac{\Delta y}{2} & F_w = a_{x_w} \frac{\Delta y}{\delta x_w}
\end{array} \quad (IV-35)$$

$$\left. \begin{aligned} D_n &= b_{y_p} \frac{\Delta x}{2} \\ D_s &= b_{y_p} \frac{\Delta x}{2} \end{aligned} \right| \begin{aligned} F_n &= a_{y_n} \frac{\Delta x}{\delta y_p} \\ F_s &= a_{y_s} \frac{\Delta x}{\delta y_s} \end{aligned}$$

Comme $D_w = D_e$ et $D_s = D_n$ l'équation (IV-34) devient après réarrangement:

$$A_P \phi_P = A_E \phi_E + A_W \phi_W + A_N \phi_N + A_S \phi_S + B \quad (\text{IV-36})$$

Avec:

$$\begin{aligned} A_P &= A_w + A_e + A_s + A_n + \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} \\ A_E &= D_e + F_e \\ A_W &= -D_w + F_w \\ A_N &= D_n + F_n \\ A_S &= -D_s + F_s \\ B &= \phi_p^0 \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} + S_p \Delta x \Delta y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{i,j} \phi(i,j) &= A_{i+1,j} \phi(i+1,j) + A_{i-1,j} \phi(i-1,j) + A_{i,j+1} \phi(i,j+1) \\ &\quad + A_{i,j-1} \phi(i,j-1) + B_{i,j} \end{aligned} \quad (\text{IV-37})$$

IV-3-c Résolution des équations algébriques

On remarque que le système obtenu est identique à celui trouvé par la méthode des différences finies mais avec des coefficients $A_{i,j}$ et $B_{i,j}$ différents. Nous avons donc utilisé le même processus pour la résolution de ce système.

Le système algébrique résultant peut être représenté sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} a_{1,j} & a_{2,j} & a_{3,j} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{2,j} & a_{3,j} & a_{4,j} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & a_{i-1,j} & a_{i,j} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \dots & \dots & \cdot \\ 0 & \dots & 0 & a_{n-2,j} & a_{n-1,j} & a_{n,j} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi(1,j) \\ \phi(2,j) \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \phi(n,j) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C(1) \\ C(2) \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C(n) \end{bmatrix} \quad (\text{IV-38})$$

IV-3-d Introduction des conditions aux limites

Le traitement des conditions aux limites se fait de la même manière dans la méthode des différences finies.

Comme nous avons utilisé un schéma centré (CDS) pour la discrétisation (c.-à-d. d'ordre de précision égal à un), cela nous permet d'utiliser des opérateurs d'ordre un pour approcher les dérivées, dans le cas de condition de Neumann.

$$q = \frac{\partial \phi(1,j)}{dx} = \frac{\phi(1,j) - \phi(2,j)}{\Delta x} \quad (\text{IV-39})$$

$$\text{D'où : } \phi(1,j) = \Delta x q + \phi(2,j) \quad (\text{IV-40})$$

Le système devient alors :

$$\begin{bmatrix} a'_{2,j} & a_{3,j} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ a_{2,j} & a_{3,j} & a_{4,j} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{i-1,j} & a_{i,j} & a_{i+1,j} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \dots & \dots & \cdot \\ 0 & \dots & 0 & a_{n-2,j} & a_{n-1,j} & a_{n,j} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi(2,j) \\ \phi(3,j) \\ \vdots \\ \phi(n,j) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C'(1) \\ C(2) \\ \vdots \\ C(n) \end{bmatrix} \quad (\text{IV-41})$$

Avec $a'_{2,j} = a_{2,j} + a_{1,j}$ et $C'(1) = C(1) - a_{1,j}\Delta x q$

IV-3-e Organigramme de calcul

L'organigramme du code de calcul développé sous FORTRAN pour les méthodes différences et volumes finis est présentés comme suit :

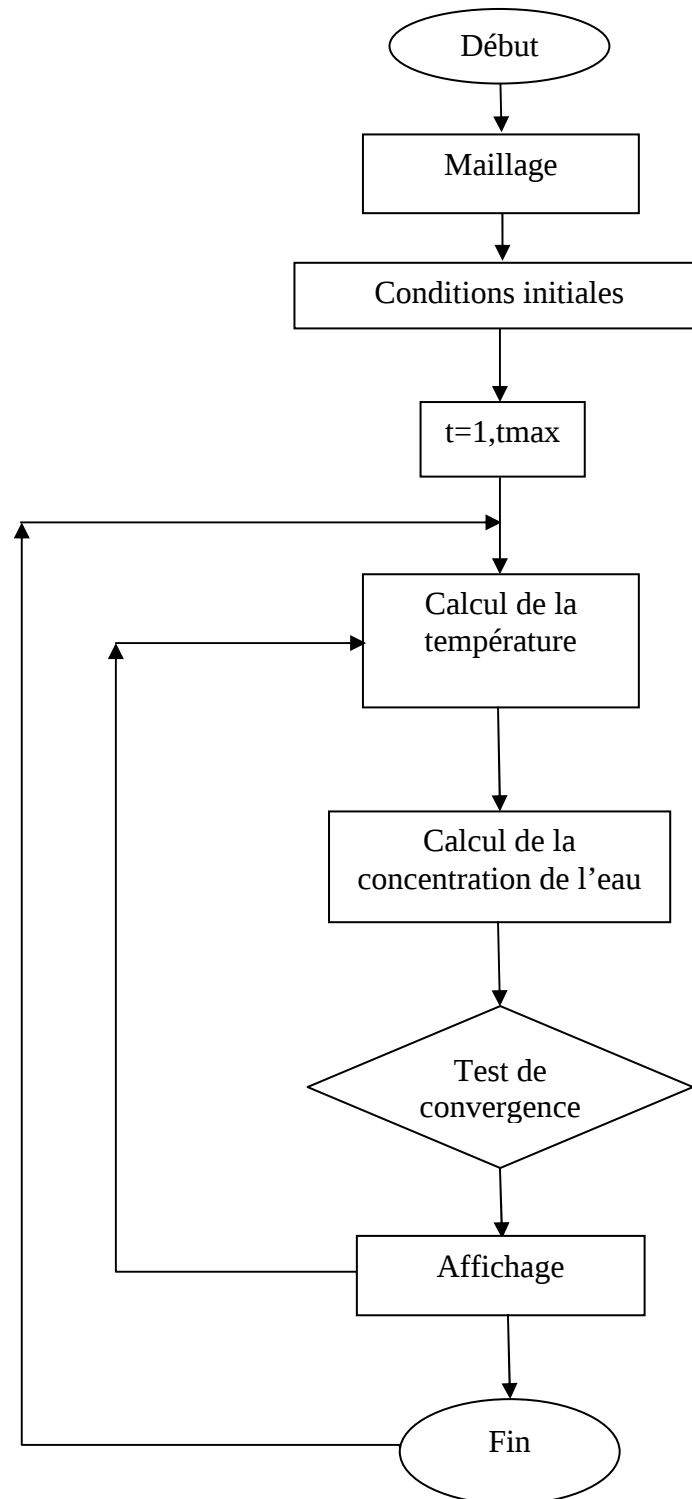


Figure IV-5 : Organigramme du code de calcul pour différences et volumes finis.

Le calcul de la température ou de la concentration de l'eau comporte:

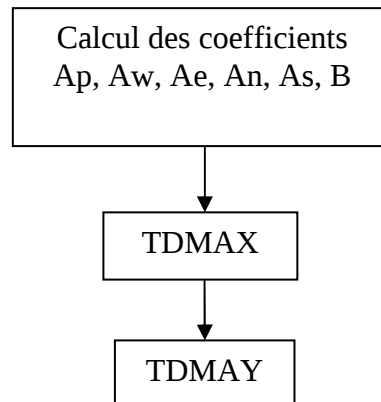


Figure IV-6 : Les sous-programmes calcul de la température ou de la concentration de l'eau.

Pour le sous-programme TDMAX, on passe par les étapes suivantes:

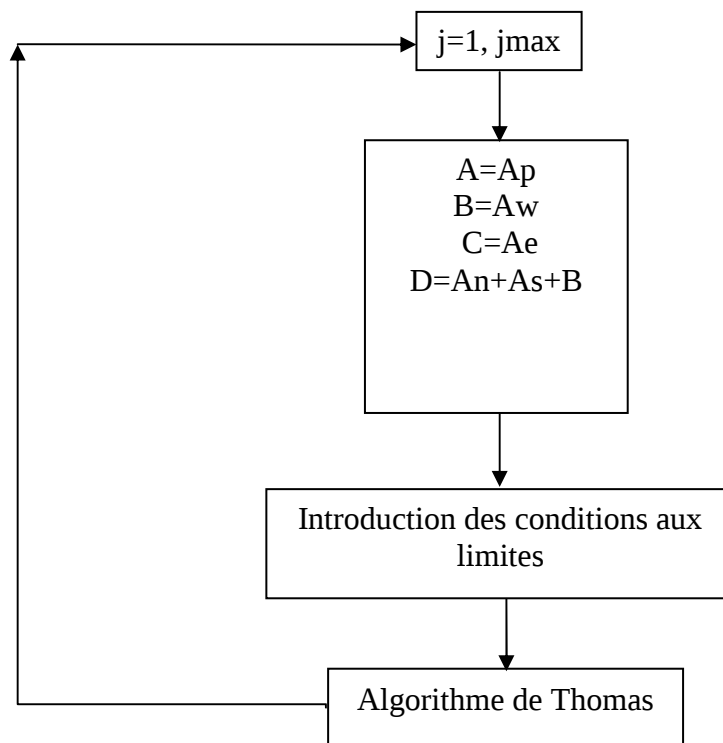


Figure IV-7 : Le sous-programme TDMAX.

A, B, C représentent les coefficients de la matrice tridiagonale à inverser et D les éléments du vecteur résultant.

IV-4 Méthode des éléments finis

Le terme « éléments finis » a été la première fois employé pour l'analyse des structures. La méthode a été introduite par Turner et al. [54] pour l'étude de la rigidité et de la flexibilité des structures. Dix Années plus tard, les chercheurs ont commencé à utiliser la méthode des éléments finis pour la résolution des équations gouvernant les problèmes des milieux continus. Cependant, ce n'est qu'à la fin du 20^{ème} siècle que cette méthode a gagné sa popularité dans la résolution des problèmes des écoulements des fluides. La méthode consiste à approcher, dans un sous-espace de dimension finie, un problème écrit sous forme variationnelle (comme minimisation de l'énergie dans le cas de problèmes de diffusion) dans un espace de dimension infinie.

Le système étudié est discrétisé en un nombre fini d'éléments. La continuité entre les éléments du domaine existe grâce aux nœuds communs entre éléments. L'élément fini contient les caractéristiques physiques de l'espace qu'il représente. Les variations spatio-temporelles de la grandeur inconnue ϕ sont calculées aux nœuds de chaque élément sur tout le domaine de calcul.

L'inconnue ϕ (concentration C, température T) est approchée sous forme d'une interpolation généralement polynômiale sur chaque élément fini. Les équations différentielles discrétisées sont intégrées sur l'ensemble des éléments constituant le domaine d'étude. L'intégration sur le domaine de la contribution de chaque élément conduit à établir un système algébrique d'équations linéaires ou non linéaires qu'il conviendra de résoudre (en tenant compte des conditions initiales et aux limites) afin d'obtenir l'inconnue ϕ à notre problème.

L'utilisation des fonctions d'interpolation comme fonction de forme ou de pondération permet d'appliquer le principe de pondération du résidu de type Galerkin.

IV-4-a Les fonctions d'interpolation

Les fonctions d'interpolation dites aussi fonctions de forme sont généralement données sous la forme paramétrique utilisant un système de coordonnées locales (ξ, η). En mécanique des fluides elles sont choisies de manière à assurer la continuité fonctionnelle aux frontières de l'élément.

$$\phi = N_i \phi_i \quad (\text{IV-42})$$

Les fonctions d'interpolation N_i jouent un rôle double. Elles définissent d'une part la forme 'réelle' de l'élément dans un système de coordonnées globales et d'autre part la distribution des valeurs inconnues sur l'élément réel (espace global) d'après les valeurs nodales ϕ .

Le champ de variable en tout point de l'élément est approximé par la relation suivante:

$$\phi(x, y) = \sum_{i=1}^n N_i(x, y) \phi_i \quad (\text{IV-43})$$

Où n est le nombre de nœuds par élément.

De même, le calcul des dérivées repose aussi sur celui des fonctions d'interpolation :

$$\frac{\partial \phi}{\partial x}(x, y) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial x}(x, y) \phi_i \quad (\text{IV-44})$$

IV-4-b Subdivision du domaine

Les coordonnées intrinsèques (ou coordonnées naturelles) permettent de définir une transformation du domaine physique réel en un domaine géométrique simple sans dimensions dans lequel on peut construire plus aisément les fonctions d'interpolation [55].

L'approximation par éléments finis consiste à subdiviser le domaine V en un nombre de sous-domaines V^e et à définir une fonction approchée U^e appropriée à chaque élément V^e par une approximation nodale qui doit satisfaire les conditions suivantes :

- L'approximation nodale sur un élément V^e ne fait intervenir que les variables nodales liées aux nœuds situés sur cet élément et sa frontière.
- Chaque fonction approchée doit assurer la continuité sur le sous-domaine de sa définition.
- Les fonctions approchées de deux sous-domaines mitoyens doivent assurer la continuité au niveau de leurs frontières communes.

Afin de satisfaire ces conditions, il est impératif que les sous-domaines V^e vérifient que:

- Aucun recouvrement ni vide entre deux éléments voisins n'est présent.
- L'ensemble des V^e forme un domaine aussi proche que possible de V .

La nécessité de construire une fonction approchée propre à chaque élément est surpassée par l'introduction de la notion d'élément de référence V^r .

IV-4-c L'élément de référence

Un élément de référence V^r est un élément de forme simple, repéré dans un espace de référence et qui peut être transformé en chaque élément réel V^e par une transformation géométrique.

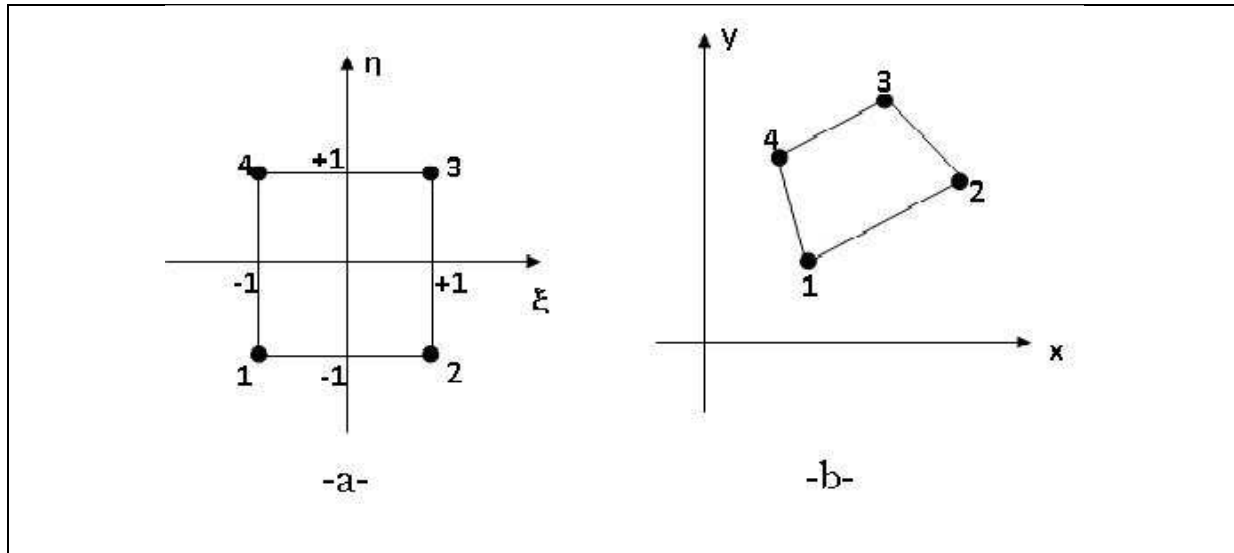


Figure IV-8 : Elément quadrilatéral (a) de référence et (b) réel.

En choisissant des éléments iso-paramétriques caractérisés par la superposition des nœuds géométriques avec les nœuds de l'interpolation, la fonction de transformation géométrique devient identique à celle d'interpolation.

Dans notre cas, nous avons considéré un élément quadrilatéral à quatre nœuds. Les fonctions d'interpolation et leurs dérivées sont données par le tableau IV-2 :

N	$\frac{\partial N}{\partial \xi}$	$\frac{\partial N}{\partial \eta}$
$(1 - \xi)(1 - \eta)/4$	$(-1 + \eta)/4$	$(-1 + \xi)/4$
$(1 + \xi)(1 - \eta)/4$	$(1 - \eta)/4$	$(-1 - \xi)/4$
$(1 + \xi)(1 + \eta)/4$	$(1 + \eta)/4$	$(1 + \xi)/4$
$(1 - \xi)(1 + \eta)/4$	$(-1 - \eta)/4$	$(1 - \xi)/4$

Tableau IV-2 : Fonctions d'interpolations et leurs dérivées pour un élément de référence quadrilatérale à quatre nœuds.

La transformation des dérivées du système de coordonnées paramétriques à celui des coordonnées physiques est obtenue par :

$$\frac{\partial x}{\partial \xi} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial N_i}{\partial \xi} x_i \quad (\text{IV-45})$$

En deux dimensions, la matrice des gradients s'écrit dans l'espace cartésien global (x, y) sous la forme matricielle suivante :

$$\vec{\nabla} N_i = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial \xi} \\ \frac{\partial N_i}{\partial \eta} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-46})$$

Comme les fonctions d'interpolation N_i sont en fonction des coordonnées paramétriques, on ne peut, la plupart du temps, pas les dériver dans l'espace physique. Toutefois, il est possible de calculer la matrice de transformation [J] (matrice jacobienne) permettant d'obtenir des dérivées selon les coordonnées globales (x, y), à partir des dérivées selon les coordonnées locales (ξ, η).

Sous forme matricielle, on obtient:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial \xi} \\ \frac{\partial N_i}{\partial \eta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \xi} \\ \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial x} \\ \frac{\partial N_i}{\partial y} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-47})$$

C'est à dire :

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial \xi} \\ \frac{\partial N_i}{\partial \eta} \end{bmatrix} = |J| \begin{bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial x} \\ \frac{\partial N_i}{\partial y} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-48})$$

et:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial x} \\ \frac{\partial N_i}{\partial y} \end{bmatrix} = |J|^{-1} \begin{bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial \xi} \\ \frac{\partial N_i}{\partial \eta} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-49})$$

IV-4-d La formulation intégrale

La forme générale des équations à résoudre est donnée par l'équation (IV-1) :

L'introduction de l'approximation de la solution (IV-43) dans l'équation aux dérivées partielles (IV-1) conduit à un résidu qu'il convient de pondérer:

$$R(x, y) = \frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(a_x \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) - b_x \frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y} \left(a_y \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) - b_y \frac{\partial \phi}{\partial y} - s \quad (\text{IV-50})$$

D'où le principe des résidus pondérés:

$$\int_{\Omega} \omega(x, y) R(x, y) d\Omega = 0 \quad (\text{IV-51})$$

Où ω représente la fonction de pondération.

Toutefois, il existe différentes méthodes de résidus pondérés. Le choix d'une méthode ou d'une autre va dépendre de celui des fonctions de pondération. On distingue:

- La méthode de collocation par points ou par sous-domaines
- La méthode des moindres carrés
- La méthode de Galerkin.

Cette dernière, la plus répandue, consiste à utiliser des fonctions de pondération identiques aux fonctions utilisées pour l'approximation de la solution $\omega = N_i$, $i=1, n$: nombre de nœuds par élément.

Soit:

$$\int_{\Omega} \omega R d\Omega = \int_{\Omega} N R d\Omega = 0 \quad (\text{IV-52})$$

De cette façon, un système d'équations algébriques permettant d'évaluer les paramètres inconnus résulte:

$$\int_{\Omega} N_i \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(a_x \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) - b_x \frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y} \left(a_y \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) - b_y \frac{\partial \phi}{\partial y} - s \right) d\Omega = 0 \quad (\text{IV-53})$$

En remplaçant ϕ par $N_i \phi_i$ on arrive à l'écriture matricielle suivante:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} N_i \left(-\frac{\partial}{\partial x} \left(a_x \frac{\partial N_j}{\partial x} \right) - b_x \frac{\partial N_j}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y} \left(a_y \frac{\partial N_j}{\partial y} \right) - b_y \frac{\partial N_j}{\partial y} \right) \phi_j d\Omega \\ + \int_{\Omega} N_i N_j \frac{\partial \phi_j}{\partial t} d\Omega - \int_{\Omega} N_i s_j d\Omega = 0 \end{aligned} \quad (\text{IV-54})$$

En développant les termes en dérivée et en approchant le terme temporel par:

$$\frac{\partial \phi_j}{\partial t} = \frac{\phi_j^n - \phi_j^{n-1}}{\Delta t} \quad (\text{IV-55})$$

L'équation (IV-54) devient:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} N_i \left(\frac{N_j}{\Delta t} - \frac{\partial a_x}{\partial x} \frac{\partial N_j}{\partial x} - a_x \frac{\partial^2 N_j}{\partial x^2} - b_x \frac{\partial N_j}{\partial x} - \frac{\partial a_y}{\partial y} \frac{\partial N_j}{\partial y} - a_y \frac{\partial^2 N_j}{\partial y^2} \right. \\ \left. - b_y \frac{\partial N_j}{\partial y} \right) \phi_j^n d\Omega - \int_{\Omega} N_i N_j \frac{\phi_j^{n-1}}{\Delta t} d\Omega - \int_{\Omega} N_i s_j d\Omega = 0 \end{aligned} \quad (\text{IV-56})$$

L'équation obtenue ne peut pas être résolue en utilisant les éléments continus, car elle contient des termes en dérivée seconde (formulation forte) et permet donc une infinité de solutions aux éléments de frontière. Ceci peut être surmonté en passant à la formulation faible à l'aide de l'intégration par parties qui donne:

$$\int_{\Omega} N_i \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial N_j}{\partial x} \phi_j d\Omega = \int_{\Gamma} N_i \frac{\partial N_j}{\partial x} \phi_j d\Gamma - \int_{\Omega} \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial N_j}{\partial x} \phi_j d\Omega \quad (\text{IV-57})$$

La première intégrale du second membre est une intégrale de contour qui représente le flux entrant ou sortant sur les frontières du domaine d'étude.

Dans le cas des conditions aux limites du type Dirichlet, cette intégrale s'annule.

$$\begin{aligned} I = \int_{\Omega} \left(N_i \frac{N_j}{\Delta t} - N_i \frac{\partial a_x}{\partial x} \frac{\partial N_j}{\partial x} + a_x \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial N_j}{\partial x} - b_x N_i \frac{\partial N_j}{\partial x} - N_i \frac{\partial a_y}{\partial y} \frac{\partial N_j}{\partial y} \right. \\ \left. + a_y \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial N_j}{\partial y} - b_y N_i \frac{\partial N_j}{\partial y} \right) \phi_j^n d\Omega \\ - \int_{\Omega} N_i N_j \frac{\phi_j^{n-1}}{\Delta t} d\Omega - \int_{\Gamma} N_i \left[\frac{\partial N_j}{\partial x} + \frac{\partial N_j}{\partial y} \right] \phi_j^n d\Gamma \\ - \int_{\Omega} N_i s_j d\Omega = 0 \end{aligned} \quad (\text{IV-58})$$

L'assemblage sur l'ensemble du domaine conduit à:

$$I = \sum_{e=1}^{ne} I_e \quad (\text{IV-59})$$

Où I_e est l'intégrale correspondant à un élément e du domaine de calcul :

$$\begin{aligned}
I_e = \int_{\Omega_e} & \left(N_i \frac{N_j}{\Delta t} - N_i \frac{\partial a_x}{\partial x} \frac{\partial N_j}{\partial x} + a_x \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial N_j}{\partial x} - b_x N_i \frac{\partial N_j}{\partial x} - N_i \frac{\partial a_y}{\partial y} \frac{\partial N_j}{\partial y} \right. \\
& \left. + a_y \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial N_j}{\partial y} - b_y N_i \frac{\partial N_j}{\partial y} \right) \phi_j^n d\Omega_e - \int_{\Omega_e} N_i \frac{N_j}{\Delta t} \phi_j^{n-1} d\Omega_e \\
& - \int_{\Gamma_e} N_i \left[\frac{\partial N_j}{\partial x} + \frac{\partial N_j}{\partial y} \right] \phi_j^n d\Gamma_e - \int_{\Omega_e} N_i s_j d\Omega_e = 0
\end{aligned} \quad (IV-60)$$

Ω_e est la surface d'un élément est l'intégrale de contour : $\int_{\Gamma_e} N_i \left[\frac{\partial N_j}{\partial x} + \frac{\partial N_j}{\partial y} \right] \phi_j d\Gamma_e$ représente le flux appliqué aux frontières de l'élément considéré.

L'intégrale I_e peut alors être écrite sous la forme suivant:

$$I_e = \int_{\Omega_e} [B]^e \{\phi_j^n\} d\Omega_e - \int_{\Omega_e} [N] \{\phi_j^{n-1}\} d\Omega_e - \int_{\Gamma_e} \{N\} q_e d\Gamma_e - \int_{\Omega_e} \{N\} s d\Omega_e = 0 \quad (IV-61)$$

Avec:

$$[B]^e = N_i \frac{N_j}{\Delta t} - N_i \frac{\partial a_x}{\partial x} \frac{\partial N_j}{\partial x} + a_x \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial N_j}{\partial x} - b_x N_i \frac{\partial N_j}{\partial x} - N_i \frac{\partial a_y}{\partial y} \frac{\partial N_j}{\partial y} + a_y \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial N_j}{\partial y} - b_y N_i \frac{\partial N_j}{\partial y}$$

Où

$\int_{\Omega_e} [B]^e d\Omega_e$: la matrice élémentaire de dimension (4x4), et

$$[N] = N_i \frac{N_j}{\Delta t}, \quad \{N\} = N_i, \quad q_e = \left[\frac{\partial N_j}{\partial x} + \frac{\partial N_j}{\partial y} \right] \phi_j^n,$$

$\int_{\Omega_e} [N] \{\phi_j^{n-1}\} d\Omega_e + \int_{\Gamma_e} \{N\} q_e d\Gamma_e + \int_{\Omega_e} \{N\} s_e d\Omega_e$: le vecteur élémentaire de dimension quatre.

De plus nous avons :

$$\begin{Bmatrix} \frac{\partial}{\partial \xi} \\ \frac{\partial}{\partial \eta} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \xi} \\ \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \end{Bmatrix} \text{ ou bien : } \begin{Bmatrix} \frac{\partial}{\partial \xi} \end{Bmatrix} = [J] \begin{Bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \end{Bmatrix}$$

$[J]$ est la matrice jacobéenne.

Par conséquent :

$$\begin{Bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \end{Bmatrix} = [J]^{-1} \begin{Bmatrix} \frac{\partial}{\partial \xi} \end{Bmatrix}$$

Ce qui nous permet de passer de l'espace réel à l'espace de référence et d'écrire:

$$\begin{aligned}
I_e = & \int_{\Omega_e^r} [B]^e \{\phi\} \det(J) d\Omega_e^r - \int_{\Omega_e^r} [N] \{\phi_j^{n-1}\} \det(J) d\Omega_e^r \\
& - \int_{\Gamma_e^r} \{N\} q_e J_s d\Gamma_e - \int_{\Omega_e^r} \{N\} s_e \det(J) d\Omega_e^r = 0
\end{aligned}
\tag{IV-62}$$

Où: $d\Omega_e^r = \partial\xi \partial\eta$, $J_s = \Gamma_e / \Gamma_e^r$ et $\det(J)$, le déterminant de la matrice jacobienne.

IV-4-e Calcul de la forme intégrale élémentaire

Plusieurs méthodes numériques permettent l'intégration de I_e sur un élément de référence. Parmi ces méthodes nous avons choisi celle dite quadrature de Gauss (méthode produit), qui est définie comme suit :

L'intégration d'une fonction $f(\xi, \eta)$, définie en tout point d'un élément de référence quadrilatéral se résume à :

$$\int_{-1}^{+1} \int_{-1}^{+1} f(\xi, \eta) d\xi d\eta = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r w_i w_j f(\xi_i, \eta_j)
\tag{IV-63}$$

Où r : le nombre de points d'intégration suivant la direction ξ ou η .

(ξ, η) : les coordonnées des points d'intégration et w le poids d'intégration.

Cette méthode permet l'intégration exacte des polynômes en $\xi_i \eta_j$ telle que :

$$\begin{cases} 0 \leq i \leq 2r - 1 \\ 0 \leq j \leq 2r - 1 \end{cases}
\tag{IV-64}$$

Ci-après dans le tableau IV-3, on trouve les coordonnées et les poids des points d'intégration de Gauss-Legendre. $D_{\max}$ dénote le degré maximal des polynômes intégrés exactement.

R	ξ, η	w	$D_{\max}$
1	0	2	1
2	$\pm\sqrt{1/3}$	1	3
3	0	8/9	5
	$\pm\sqrt{3/5}$	5/9	

Tableau IV-3: Coordonnées et poids des points d'intégration considérés sur un élément de référence.

IV-4-f Processus de calcul

La matrice élémentaire est une matrice de dimension (4×4) et ses composants sont donnés par:

$$\begin{aligned}
 \int_{-1}^{+1} \int_{-1}^{+1} b_{i,j}(\xi, \eta) d\xi d\eta = \\
 \int_{-1}^{+1} \int_{-1}^{+1} \left(N_i(\xi, \eta) \frac{\partial N_j(\xi, \eta)}{\partial t} - N_i(\xi, \eta) \frac{\partial a_x}{\partial x} \frac{\partial N_j(\xi, \eta)}{\partial x} \right. \\
 + a_x \frac{\partial N_j(\xi, \eta)}{\partial x} \frac{\partial N_j(\xi, \eta)}{\partial x} - b_x N_i(\xi, \eta) \frac{\partial N_j(\xi, \eta)}{\partial x} \\
 - N_i(\xi, \eta) \frac{\partial a_y}{\partial y} \frac{\partial N_j(\xi, \eta)}{\partial y} + a_y \frac{\partial N_j(\xi, \eta)}{\partial y} \frac{\partial N_j(\xi, \eta)}{\partial y} \\
 \left. - b_y N_i(\xi, \eta) \frac{\partial N_j(\xi, \eta)}{\partial y} \right) \det(J) d\xi d\eta
 \end{aligned} \tag{IV-65}$$

Avec $i, j = 1, 4$.

Nous avons calculé donc cette intégrale par la méthode de Gauss-Legendre en utilisant deux points d'intégration et en substituant l'équation (IV-65) dans l'équation (IV-63). Ce qui mène à calculer:

$$A_{i,j} = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 w_{(k,l)} b_{i,j}(\xi_k, \eta_l) \tag{IV-66}$$

Où :

$$\begin{aligned}
 b_{i,j}(\xi_k, \eta_l) = & \left(N_i(\xi_k, \eta_l) \frac{\partial N_j(\xi_k, \eta_l)}{\partial t} - N_i(\xi_k, \eta_l) \frac{\partial a_x}{\partial x} \frac{\partial N_j(\xi_k, \eta_l)}{\partial x} \right. \\
 & + a_x \frac{\partial N_j(\xi_k, \eta_l)}{\partial x} \frac{\partial N_j(\xi_k, \eta_l)}{\partial x} - b_x N_i(\xi_k, \eta_l) \frac{\partial N_j(\xi_k, \eta_l)}{\partial x} \\
 & - N_i(\xi_k, \eta_l) \frac{\partial a_y}{\partial y} \frac{\partial N_j(\xi_k, \eta_l)}{\partial y} + a_y \frac{\partial N_j(\xi_k, \eta_l)}{\partial y} \frac{\partial N_j(\xi_k, \eta_l)}{\partial y} \\
 & \left. - b_y N_i(\xi_k, \eta_l) \frac{\partial N_j(\xi_k, \eta_l)}{\partial y} \right) \det(J)
 \end{aligned} \tag{IV-67}$$

Le vecteur élémentaire est la somme de trois intégrales:

$$\begin{aligned}
 \{D\}_{(k,l)}^e = & \int_{\Omega_e^r} [N(\xi_k, \eta_l)] \cdot \{\phi_j^{n-1}\} \cdot \det(J) \cdot d\Omega_e^r + \int_{\Gamma_e^r} \{N(\xi_k, \eta_l)\} \cdot q \cdot J_s \cdot d\Gamma_e \\
 & + \int_{\Omega_e^r} \{N(\xi_k, \eta_l)\} \cdot s \cdot \det(J) \cdot d\Omega_e^r
 \end{aligned} \tag{IV-68}$$

De même pour les composantes du vecteur élémentaire:

$$\{D\}^e = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 w_{(k,l)} \{D\}_{(k,l)}^e \quad (\text{IV-69})$$

On fait ensuite la somme des matrices et des vecteurs élémentaires étendus, trouvés pour chaque élément, pour obtenir enfin la matrice et le vecteur globaux.

Finalement nous obtiendrons la formulation intégrale globale discrétisée du système d'équations formé par les équations de conservation de l'énergie et de l'espèce (eau), représentée sous la forme matricielle suivante:

$$[B]\{\phi\} = \{D\} \quad (\text{IV-70})$$

IV-4-g Introduction des conditions aux limites

Afin d'introduire les conditions aux limites au problème, on doit considérer des transformations au niveau de la matrice et du vecteur globaux. Entre les différentes méthodes qui existent, nous avons choisi celle du terme unité sur la diagonale qui consiste à modifier le vecteur et la matrice globaux de la façon suivante:

Si $\bar{\phi}$ est la condition au limite imposée à la variable ϕ_i , les modifications se résument à:

$$D_j = D_j - B_{ij} \bar{\phi} \quad j=1,2,\dots,n \quad j \neq i$$

$$D_i = \bar{\phi}$$

$$B_{ij} = 0 \quad j=1,2,\dots,n \quad j \neq i$$

$$B_{ii} = 1$$

Pour la résolution du système algébrique linéaire résultant, nous avons choisi la méthode d'élimination de Gauss-Jordan.

IV-4-h Organigramme de calcul

Le processus de calcul est effectué selon l'organigramme suivant:

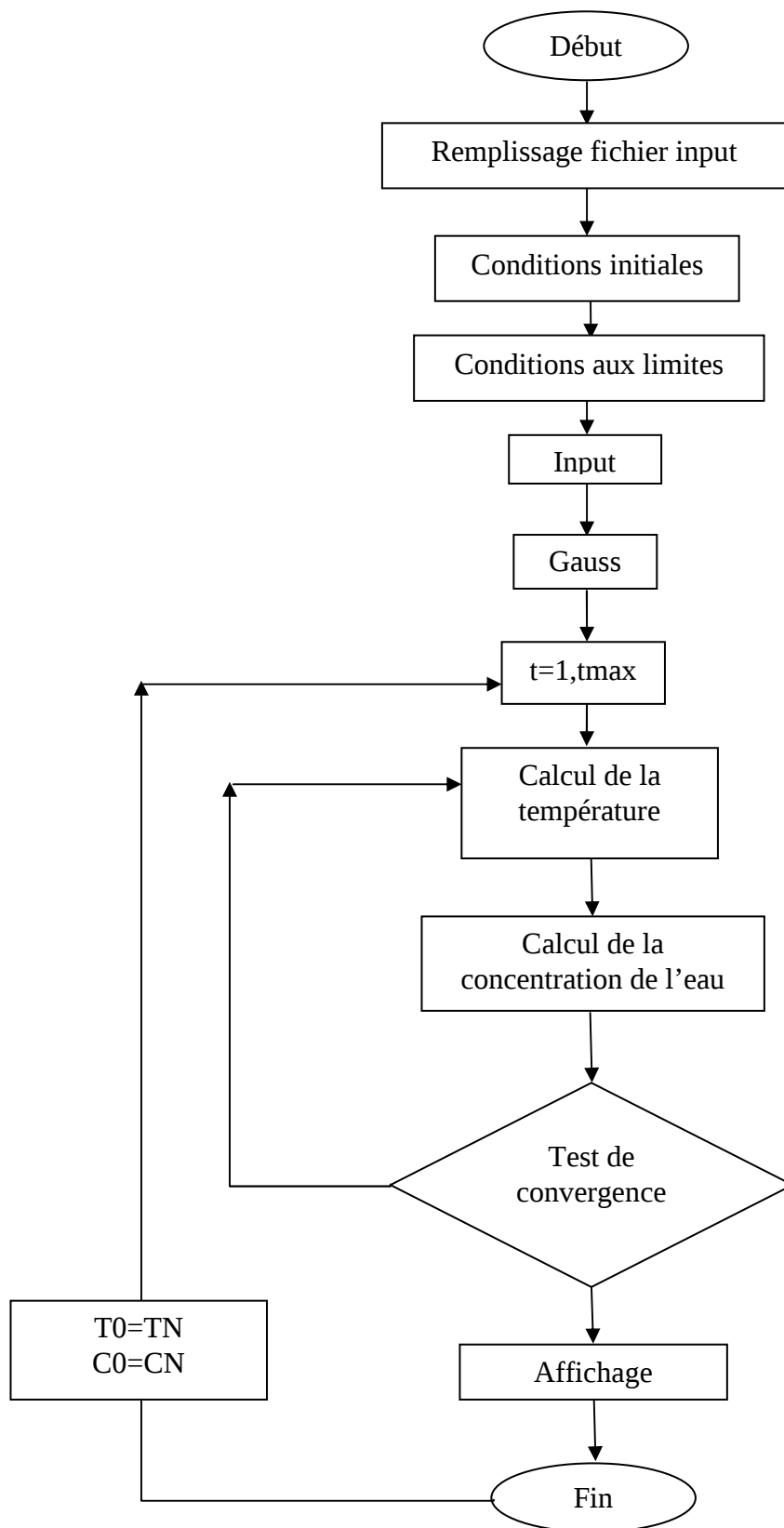


Figure IV-9 : Organigramme de calcul avec la méthode des éléments finis, programme principal.

Le fichier input est un fichier qui regroupe les données sur le maillage et les conditions aux limites.

Le sous-programme input sert à remplir les vecteurs et les matrices contenant les données de chaque élément à partir du fichier input.

Le sous-programme Gauss sert à définir les points d'intégration et leurs poids selon Gauss-Legendre.

tmax est le nombre maximum de pas de temps.

Calcul de la température ou de la concentration de l'eau:

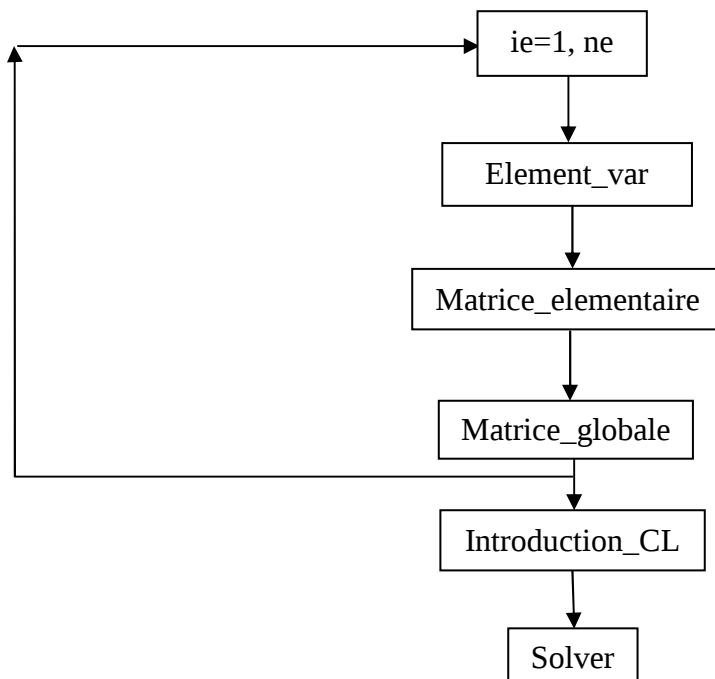


Figure IV-10 : Le sous-programme calcul de la température ou de la concentration de l'eau.

Le sous-programme element_var sert à définir les coordonnées de l'élément considéré.

Le sous-programme matrice_élémentaire sert à calculer les éléments de la matrice élémentaire correspondante à l'élément considéré.

Le sous-programme matrice _globale sert à introduire les éléments de la matrice élémentaire dans la matrice globale.

Le sous-programme introduction _CL sert à introduire les conditions aux limites dans la matrice globale.

Remplissage de la matrice élémentaire:

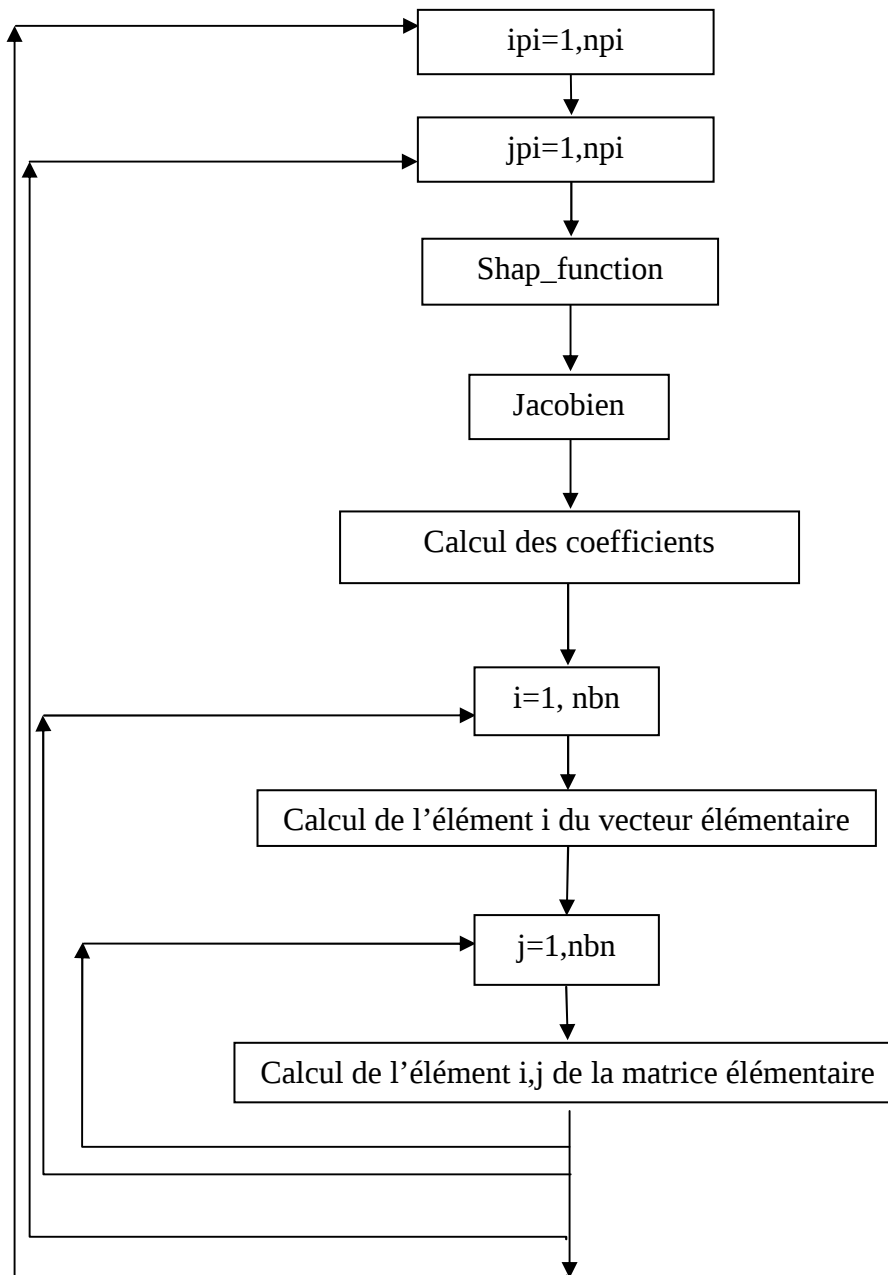


Figure IV-10 : Le sous-programme matrice élémentaire.

n_{pi} est le nombre de points d'intégration (dans notre cas $n_{pi}=2$).

i_{pi} , j_{pi} sont les numéros du point d'intégration considéré suivant les deux directions.

Le sous-programme `shap_function` sert à calculer les fonctions d'interpolation correspondant à l'élément concerné au point d'intégration considéré.

Le sous-programme Jacobien sert à calculer les éléments de la matrice jacobienne correspondants à l'élément concerné au point d'intégration considéré.

CHAPITRE V

Résultats et discussion

V-1 Introduction

Dans les deux chapitres précédents nous avons exposé les équations régissant les phénomènes de transfert de chaleur et de masse dans la partie membrane de la pile à combustible de type PEM, ainsi que les méthodes numériques utilisées pour la résolution du problème. Le modèle proposé est basé sur le travail de Eaton [52]. Les méthodes numériques considérées dans ce travail sont les trois méthodes les plus souvent utilisées dans le traitement des écoulements en mécanique des fluides, à savoir:

- La méthode des éléments finis.
- La méthode des différences finies.
- La méthode des volumes finis.

Ce chapitre s'articule essentiellement en deux parties. La première est consacrée à la comparaison des résultats obtenus par les trois méthodes numériques de résolution adoptées. Dans la deuxième nous nous sommes intéressés au traitement des paramètres influençant les performances de la pile à combustible, après avoir confronté les résultats obtenus à ceux trouvés dans la littérature.

V-2 Comparaison des résultats des différentes méthodes de discrétisation

Avant de procéder à la comparaison des méthodes nous avons effectué une série de tests pour voir l'influence de la densité de maillage sur les résultats. Nous avons donc considéré différents maillages: (6×31 nœuds, 11×31 nœuds, 21×31 nœuds, 31×31 nœuds, 41×31 nœuds) avec les trois méthodes de discrétisation. D'après la figure V-1, les différentes densités de maillage testées ont montré qu'à partir d'un maillage (21×31 nœuds) il n'y a presque pas d'influence à signaler sur les résultats et les courbes tracées sont quasiment confondues. Nous avons donc opté pour ce maillage dans le reste du travail.

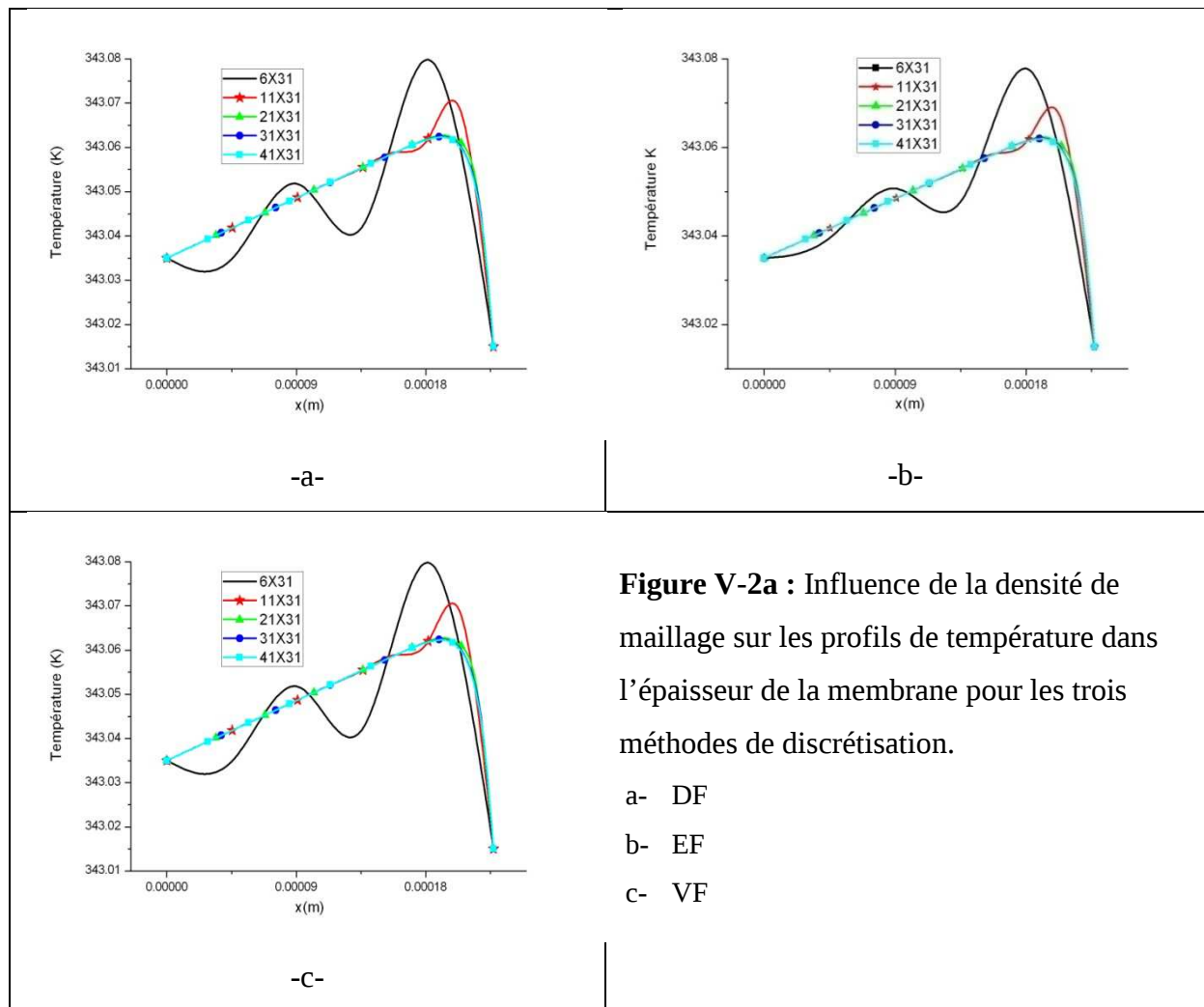


Figure V-2a : Influence de la densité de maillage sur les profils de température dans l'épaisseur de la membrane pour les trois méthodes de discrétisation.

- a- DF
- b- EF
- c- VF

Pour comparer les résultats des trois méthodes, nous avons considéré deux types de conditions aux limites (Dirichlet et Neumann). Les codes de calcul, en langage FORTRAN, correspondant aux trois méthodes ont été exécutés sur une machine i5 avec un processeur de 2.90 GHz et les calculs ont duré près d'une minute avec les méthodes différences et volumes finis, et une dizaine de minutes avec la méthode des éléments finis.

Il est à noter que le temps de calcul pris par les méthodes des volumes finis et différences finies est plus court que celui de la méthode des éléments finis vu l'espace mémoire occupé par cette dernière dans l'inversion des matrices qui se manifeste par une augmentation du temps de calcul.

Pour les conditions de type Dirichlet, la température et la concentration à l'entrée et la sortie de la membrane sont uniformes. Nous remarquons d'après la figure V-2a que pour la température, les trois méthodes donnent des courbes quasiment identiques. Pour les courbes

de la concentration de l'eau nous pouvons noter un petit écart par rapport aux résultats de la méthode des éléments finis et une quasi-superposition des courbes relatives aux méthodes des différences et volumes finis. Ceci explique le rapprochement de ces deux dernières méthodes.

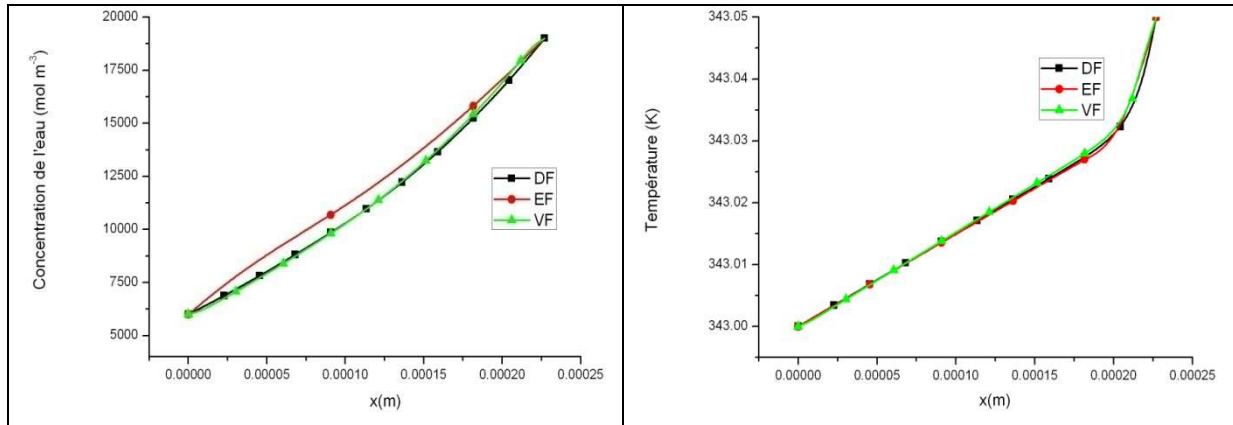
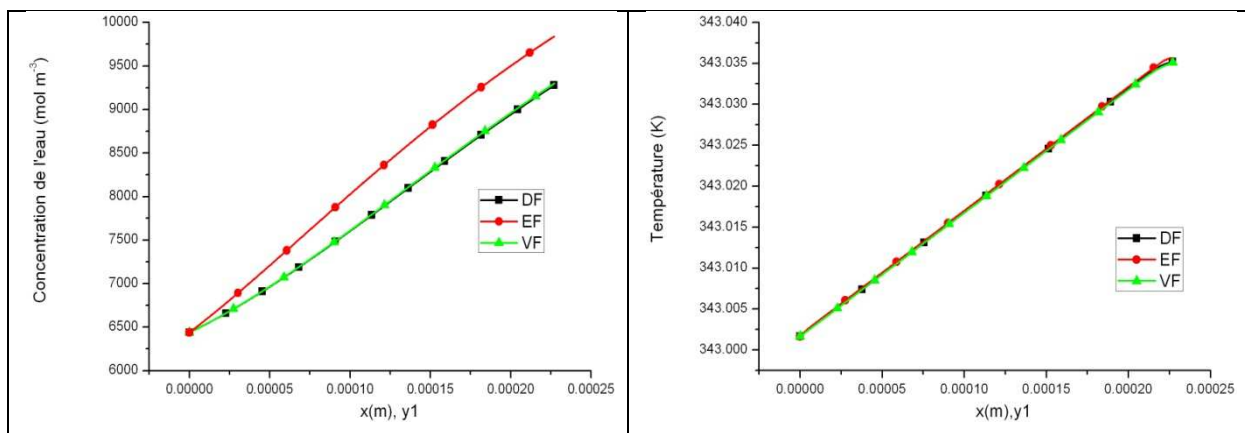


Figure V-2a : Comparaison des Profils de température et de concentration d'eau relatifs aux différentes méthodes de résolution considérées. Conditions aux limites de type Dirichlet.

Pour les conditions aux limites de type Neumann (figure V-2b), nous avons considéré à la sortie de la membrane des flux d'eau et de chaleur ($q_T=6.6 \text{ W/m}^2$ et flux d'eau $q_C=1.2 \cdot 10^7 \text{ W/m}^4$). A l'entrée de la membrane, nous avons imposé des profils linéaires de température et de concentration d'eau pour faire apparaître l'aspect bidimensionnel du problème.

La figure V-2b montre les profils de la température et de la concentration d'eau en fonction de 'x' à différentes positions dans la membrane (bas: $y_1=0.166 \text{ cm}$, milieu: $y_2=3.16 \text{ cm}$ et haut: $y_3=4.83 \text{ cm}$). D'après cette figure nous remarquons que les résultats trouvés par les trois méthodes sont très proches, sauf pour la méthode des éléments finis dans la partie inférieure de la membrane où l'on note un écart par rapport aux autres méthodes.



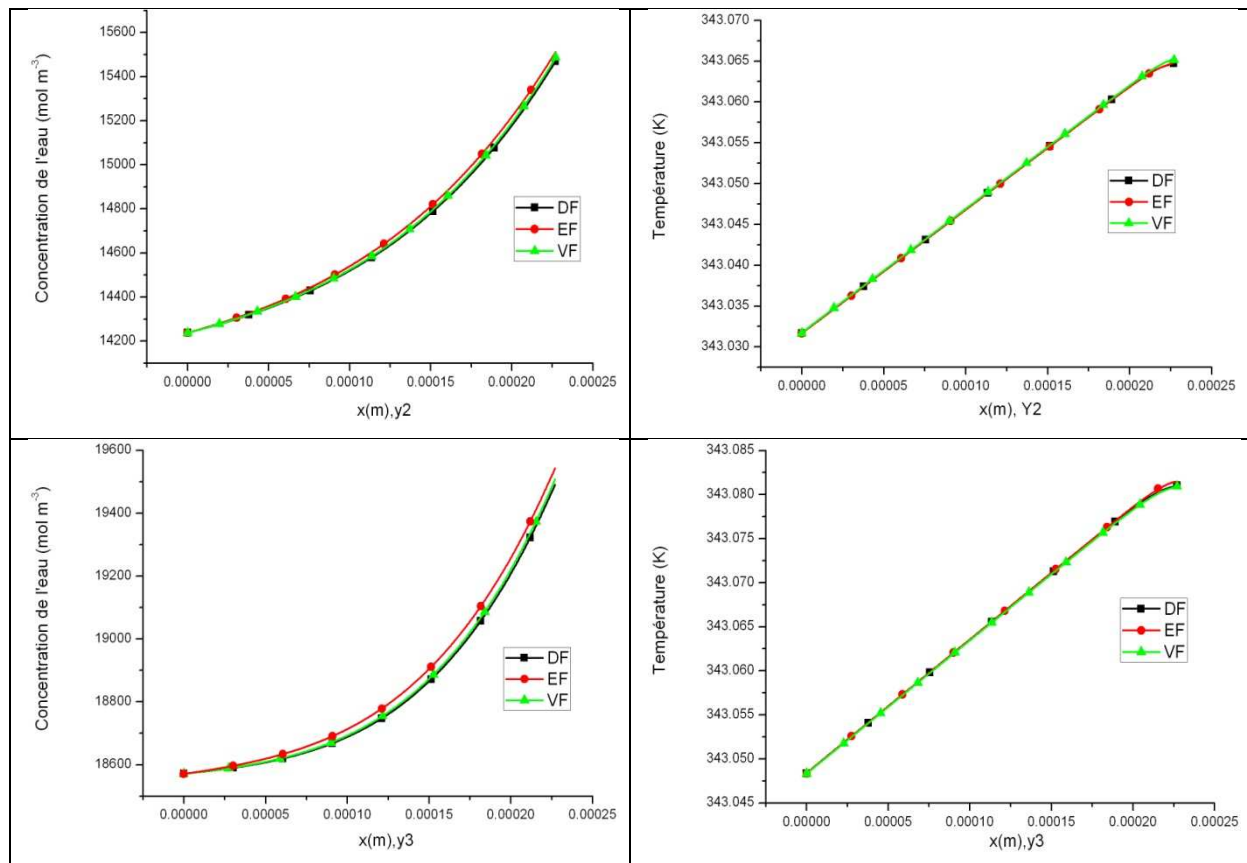


Figure V-2 : Comparaison des profils de température et de concentrations d'eau relatifs aux différentes méthodes de résolution considérées dans différentes positions 'y'. Conditions aux limites de type Neumann.

Les comparaisons des trois codes développés relatifs aux trois méthodes de discrétisation DF, VF et EF ont montré des résultats très proches les uns des autres. Le temps de calcul étant sensiblement identique pour les méthodes DF et VF mais relativement élevé avec la méthode EF. Nous avons retenu, pour la suite de ce travail, la méthode des volumes finis qui est caractérisée par sa souplesse dans le traitement des conditions aux limites et qui ne nécessite pas beaucoup de temps de calcul.

V-3 Validation

Avant de procéder au traitement des résultats, il est indispensable d'examiner la fiabilité du modèle à travers une validation avec la littérature. Pour se faire, nous avons confronté nos résultats avec ceux trouvés par Eaton [52].

En supposant que les deux côtés supérieur et inférieur de la membrane ($y=0\text{ m}$, $y=y_{max}$) sont isolés, et en imposant des conditions de Dirichlet sur les côtés anode et cathode de la membrane (température et concentration d'eau uniformes), les conditions aux limites ainsi imposées doivent donner des résultats similaires à ceux correspondant au cas unidimensionnel. Sur la figure V-3, on trouve les profils de la concentration de l'eau à travers la membrane (suivant la direction x), pour différentes positions ' y '. D'après cette figure, nous pouvons constater que les courbes sont les mêmes pour toutes les positions ' y '. En comparant ces courbes avec celle de Eaton [52], relatives au cas unidimensionnel, nous remarquons qu'elles sont parfaitement superposées (figure V-4). Les résultats trouvés sont donc en bon accord avec la littérature. Ce qui nous permet de considérer que le modèle utilisé ainsi que le processus de calcul sont valides.

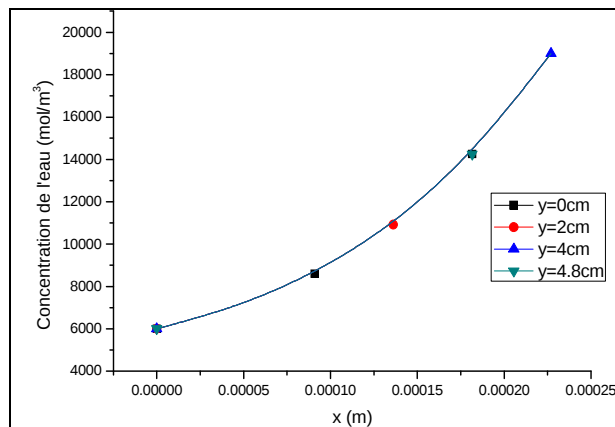


Figure V-3 : Profil de la concentration de l'eau dans différentes positions ' y '.

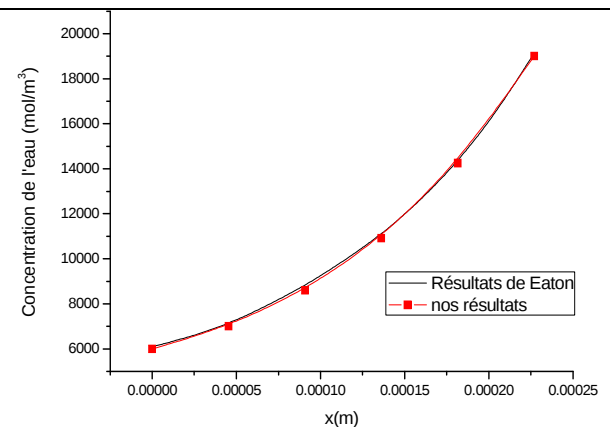


Figure V-4 : Comparaison avec les résultats de Eaton [52].

V-4 Traitement des résultats

Dans cette partie nous étudions les performances de la pile à combustible à travers l'influence des forces responsables du transfert de l'eau dans la membrane, ainsi que différentes conditions aux limites sur les champs thermique et de concentration d'eau. En premier lieu nous étudierons la dépendance spatiale du phénomène de transfert de chaleur et de masse à travers des contours de concentration d'eau et de température. La nature bidimensionnelle du modèle sera examinée avec deux différents cas de conditions aux limites. Ensuite nous nous intéresserons à l'aspect transitoire du modèle à travers l'étude de l'évolution de la température et de la concentration d'eau pour les deux cas de conditions aux limites.

Les deux cas de conditions aux limites sont choisis selon deux objectifs:

- Profils variables de température et de concentration d'eau suivant la direction y pour faire apparaître l'aspect bidimensionnel du problème.
- Profils de température et de concentration d'eau variant dans deux sens différents pour voir l'effet de ceci sur le transfert de chaleur et de masse.

Le premier cas de conditions aux limites, désigné par CL1, est caractérisé par des profils linéaires de la concentration d'eau et de la température, croissant le long de la direction 'y' sur le côté anode de la membrane.

$$C_{H_2O}(y) = \frac{(C_{H_2O})_{\max} - (C_{H_2O})_{\min}}{l} y + (C_{H_2O})_{\min} \quad (V-1)$$

$$T(y) = \frac{(T)_{\max} - (T)_{\min}}{l} y + (T)_{\min} \quad (V-2)$$

Dans le deuxième cas (CL2), nous avons considéré des profils linéaires croissants pour la concentration de l'eau et décroissants pour la température le long de la direction y à l'entrée de la membrane.

$$C_{H_2O}(y) = \frac{(C_{H_2O})_{\max} - (C_{H_2O})_{\min}}{l} y + (C_{H_2O})_{\min} \quad (V-3)$$

$$T(y) = \frac{(T)_{\min} - (T)_{\max}}{l} y + (T)_{\max} \quad (V-4)$$

Du côté de la sortie de la membrane nous avons considéré des flux de chaleur ($q_T=6.6 \text{ W/m}^2$) et de concentration ($q_C=1.2 \cdot 10^7 \text{ mol/m}^4$).

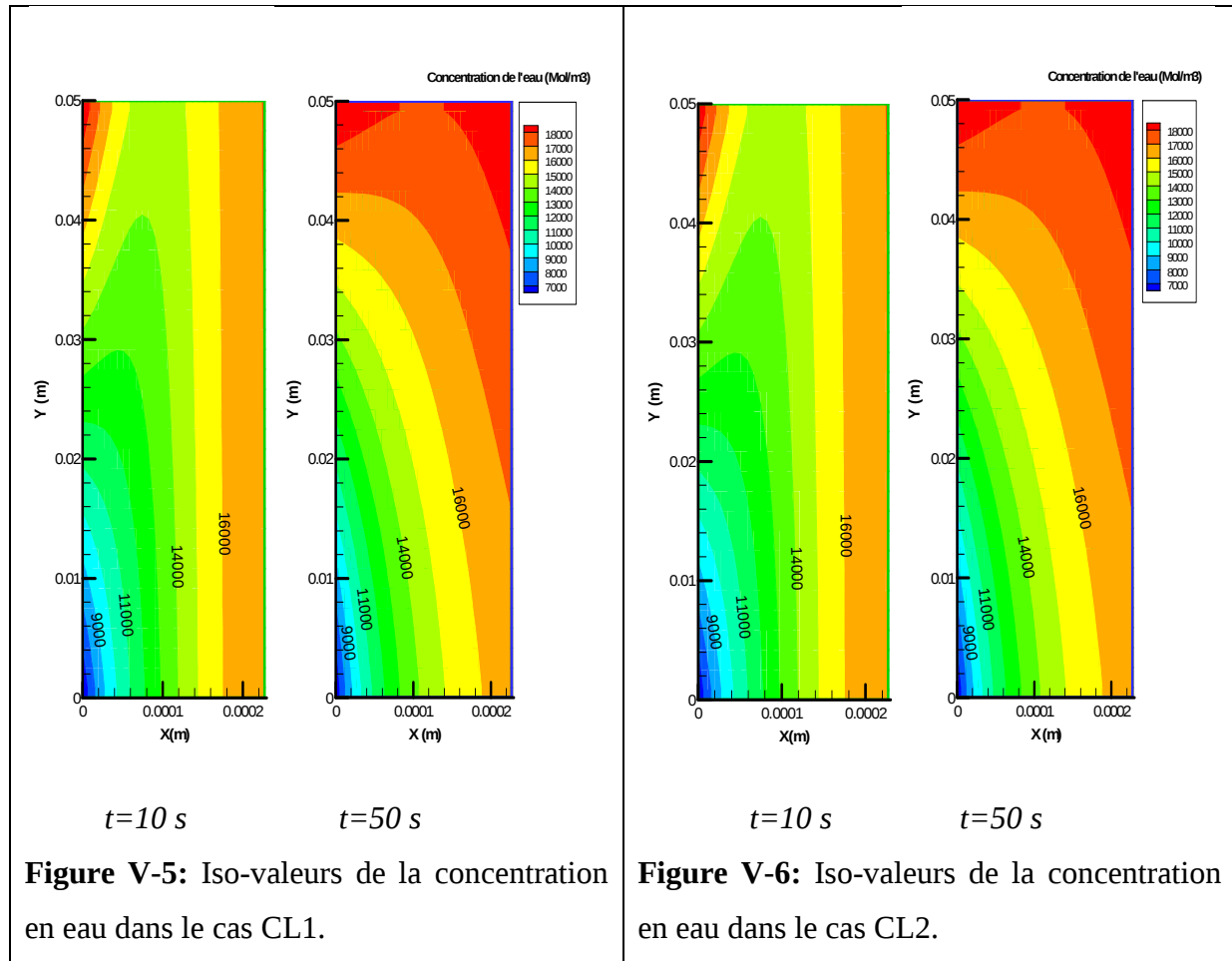
V-4-a La dépendance spatiale

Sur les figures V-5 et V-6, correspondant aux deux cas CL1 et CL2 respectivement, on trouve les contours de la concentration de l'eau à deux différents instants ($t=10 \text{ s}$ et $t=50 \text{ s}$). La figure V-5, montre que la concentration de l'eau croît le long de l'épaisseur de la membrane. Cela est dû au flux d'eau imposé sur le côté cathode de la membrane. Du côté de la partie supérieure de la membrane, les figures V-5 et V-6 montrent aussi qu'aux premiers instants, cette concentration décroît à partir de l'entrée jusqu'au milieu de la membrane, puis elle augmente pour atteindre sa valeur maximale dans la zone près de la cathode. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration de l'eau était initialement très faible comparée à sa valeur imposée à l'entrée de la membrane.

D'autre part, la figure V-5 montre que la concentration de l'eau augmente suivant y sur toutes les sections de la membrane. A l'instant $t=10 \text{ s}$, nous constatons un gradient longitudinal de

concentration d'eau ($\partial C/\partial y$) décroissant suivant y jusqu'à ce qu'il s'annule au côté de la cathode. C'est-à-dire que l'effet de la condition imposée sur la concentration à l'entrée de la membrane n'a pas encore atteint la sortie de la membrane. Ce qui n'est pas le cas pour l'instant $t=50$ s, où l'on trouve un gradient longitudinal qui croît au fur et à mesure que l'on se rapproche de la sortie.

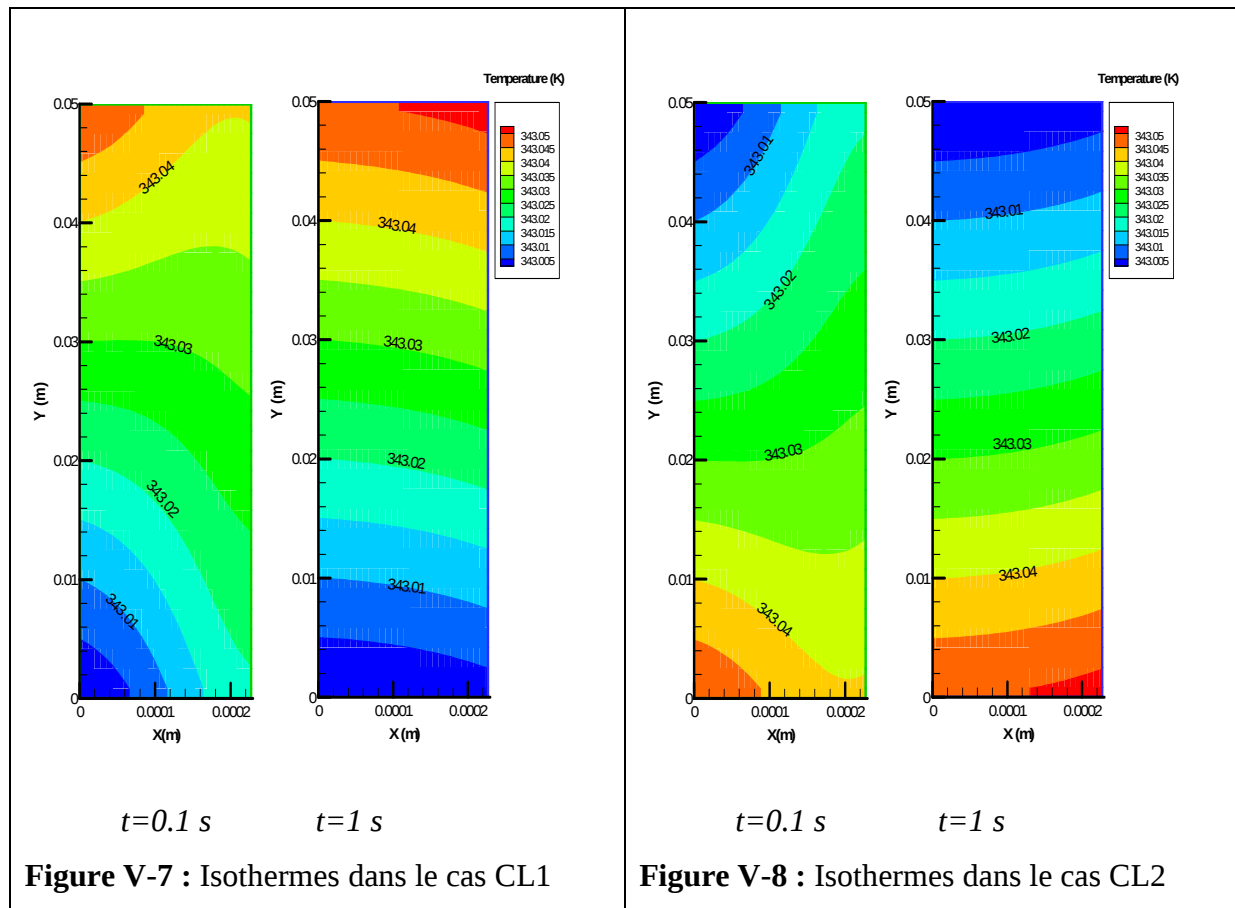
Sur la figure V-6, correspondant au cas CL2, la concentration de l'eau varie de la même façon qu'au premier cas et prend pratiquement les mêmes valeurs sur toute la membrane.



Pour les deux cas de conditions aux limites CL1 et CL2, les figures V-7 et V-8 montrent respectivement les isothermes au sein de la membrane en deux instants différents ($t=0.1$ s et 1 s). Les calculs nous ont montré qu'au-delà de $t=1$ s, les températures deviennent stables. Sur les figures, on observe une augmentation de la température le long de l'épaisseur de la membrane dans les deux cas puisqu'un flux de chaleur est imposé à la sortie de la membrane. Par contre dans la direction y elle reste croissante pour le cas CL1 dans toutes les sections de la membrane et elle décroît pour l'autre cas.

Les figures V-7 et V-8 montrent aussi qu'au cours du temps la température diminue dans la partie inférieure de la membrane et augmente dans la partie supérieure pour le cas CL1. C'est le résultat de la condition imposée sur la température à l'entrée de la membrane. La même chose est obtenue pour le cas CL2 mais dans le sens opposé, puisque la température à l'entrée de la membrane pour ce cas varie dans le sens opposé à celle du cas CL1. Lorsque les températures sont stables, à partir de $t=1$ s, nous constatons un gradient longitudinal de température quasi constant dans toute la membrane.

D'après les quatre figures (V-5, V-6, V-7 et V-8), nous pouvons dire que le modèle adopté ainsi que le code de calcul élaboré donnent des résultats qualitativement acceptables quant à la nature bidimensionnelle du problème.



V-4-b La dépendance temporelle

Puisque le modèle considéré est transitoire, il est judicieux de faire une étude de la dépendance temporelle du problème, afin d'examiner la validité du modèle utilisé et du code de calcul numérique élaboré. Pour se faire, nous avons considéré les évolutions de la concentration (Figure V-9) et de la température (Figure V-10) pour le cas de conditions aux

limites (CL1). Les profils de ces quantités sont tracés dans deux régions de la membrane; la zone près de l'anode, où le phénomène de déshydratation se manifeste généralement et près de la côté cathode concernée par le problème de noyade. Afin de tenir compte aussi de l'aspect bidimensionnel, nous avons considéré trois positions dans chaque région, à savoir; le voisinage de l'entrée (à $x=1.174 \times 10^{-5} \text{ m}$), le côté inférieur (B) (à $y=0.25 \text{ cm}$), au milieu (D) (à $y=2.416 \text{ cm}$), du côté supérieur (F) (à $y=4.75 \text{ cm}$)), la sortie de la membrane (à $x=22.71 \times 10^{-5} \text{ m}$), du côté inférieur (C) (à $y=0.25 \text{ cm}$), au milieu (E) (à $y=2.416 \text{ cm}$) et enfin du côté supérieur (G) (à $y=4.75 \text{ cm}$)), comme schématisé sur la figure V-9.

L'évolution de la concentration de l'eau en fonction du temps est illustrée dans la figure V-10. Les résultats montrent que la concentration d'eau à l'entrée de la membrane augmente au cours du temps jusqu'à l'instant $t=20 \text{ s}$, puis elle se stabilise pour le reste.

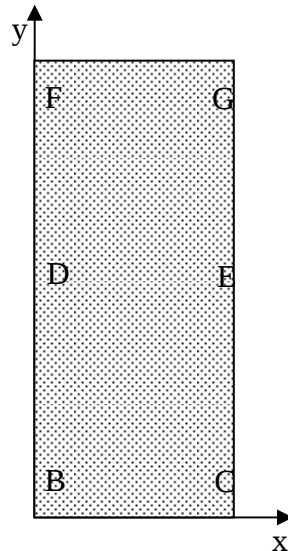


Figure V-9 : Schéma représentatif des différentes positions où les profils des variables sont tracés.

A la sortie de la membrane nous pouvons distinguer trois comportements correspondant aux trois positions 'y'. Du côté inférieur de la membrane (C), la concentration est décroissante jusqu'à l'instant $t=20 \text{ s}$, puis elle devient stable pour le reste du temps. Au milieu (E), la concentration de l'eau diminue pendant 20 s, puis elle augmente pour le reste du temps. Sur la partie supérieure (G), elle décroît jusqu'à l'instant $t=14 \text{ s}$, puis elle augmente avec un gradient plus élevé. D'après ces résultats, nous constatons que, près de l'entrée les profils de la concentration d'eau se sont rapidement stabilisés (au bout de 20 s), puisque près de cette région les valeurs de la concentration sont fixes. Du côté de la sortie, les valeurs de la

concentration ont été d'abord influencées par le profil imposé à l'entrée de la membrane, ce qui a entraîné une décroissance aux premiers instants.

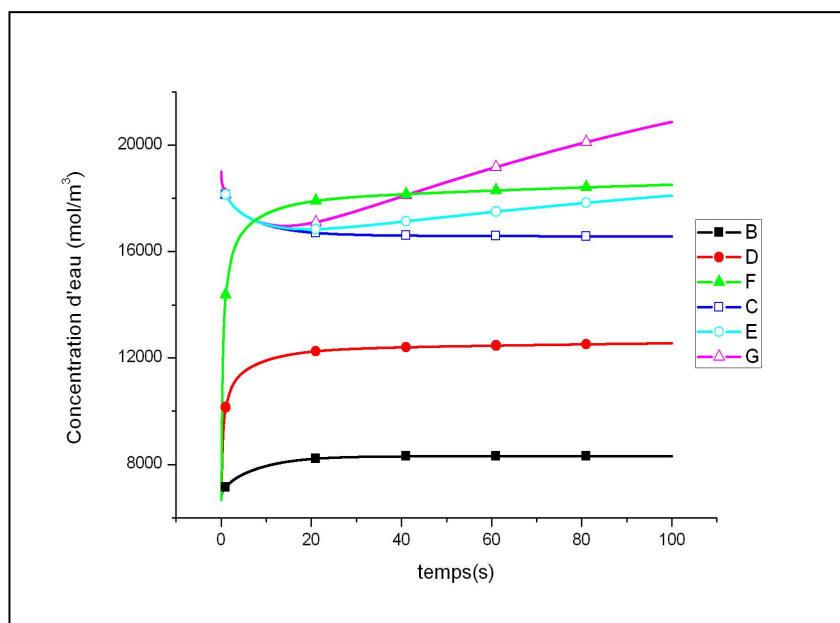


Figure V-10 : Evolution de la concentration d'eau en différentes positions dans la membrane.

Pour les températures, les principaux changements sont remarqués aux premiers instants ($t \leq 0.6$ s). Pour cela, nous avons préféré tracer les profils de température uniquement dans cet intervalle (Figure V-11). D'après ces résultats, nous constatons qu'à l'entrée de la membrane les températures augmentent dans le temps jusqu'à se stabiliser à partir de $t = 0.05$ s. Du côté de la cathode, nous distinguons trois comportements, selon la position 'y'. Sur la partie inférieure (C), la température est strictement décroissante jusqu'à se stabiliser près de $t = 0.6$ s. Au milieu (E), elle est toujours décroissante mais cette fois elle se stabilise un peu avant (à $t = 0.4$ s). La température au côté supérieur de la membrane (G) commence par décroître jusqu'à ce que $t = 0.05$ s, puis elle remonte pendant 0.35 s pour atteindre sa valeur stable pour le reste du temps. D'après cette analyse, nous constatons que pour une position 'y' donnée, plus la température à la sortie de la membrane à l'état initial est proche de celle imposée à l'entrée comme conditions aux limites, moins est importante la durée requise pour sa stabilisation. En outre, il est à noter aussi que pour une position 'y' donnée, les températures à l'entrée et la sortie de la membrane se stabilisent à des valeurs très proches.

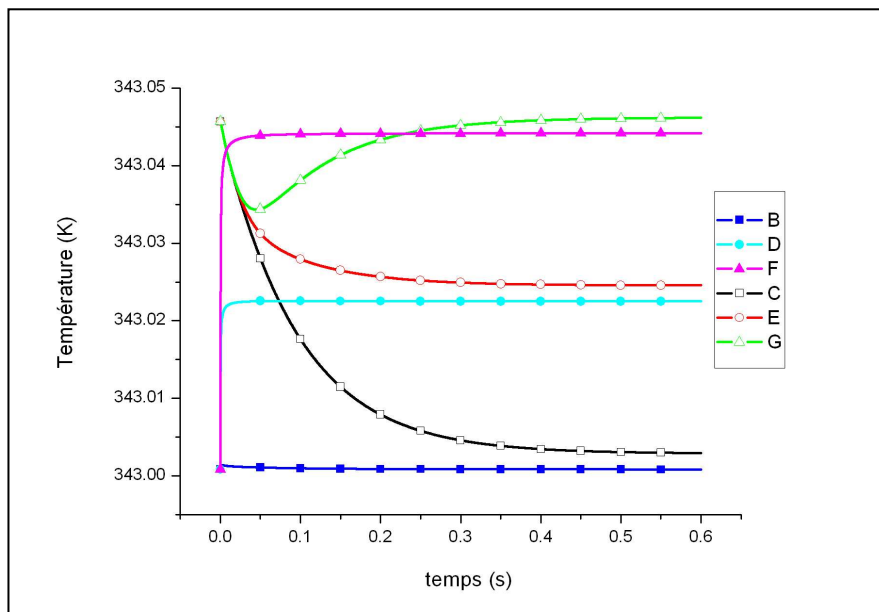


Figure V-11 : Evolution de la température en différentes positions dans la membrane.

D'après ces analyses nous constatons que les résultats obtenus sur la dépendance temporelle présentent une bonne cohérence avec les résultats trouvés auparavant sans soulever des anomalies au niveau du phénomène physique. Ce qui nous indique une bonne fiabilité du modèle utilisé et du code de calcul élaboré pour ce problème.

V-4-c Influence des forces Convectives

Parmi les forces responsables du transport de l'eau au sein de la membrane, on trouve la force de convection qui est interprétée par la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la membrane. Dans cette partie nous allons étudier l'influence de cette force sur le comportement de la concentration de l'eau, de la température et du potentiel dans le domaine d'étude. Pour se faire, nous avons considéré différentes valeurs du gradient de la pression entre les bornes de la membrane ($\Delta P = 0$ atm, 2.9 atm et 10 atm) (Figures V-12, V-13 et V-14). Dans ce cas, la température sur les deux côtés de la membrane est considérée uniforme ($T_a = 343$ K et $T_c = 343,05$ K). Quant à la concentration, elle varie linéairement suivant la direction 'y' du côté de l'anode et elle est supposée uniforme du côté de la cathode $C_{H_2O_c} = 18000$ mol m⁻³. Ce type de conditions aux limites nous permet de tester aussi la sensibilité du code de calcul par rapport à l'aspect bidimensionnel du phénomène de transport.

V-4-c-1 Sur la concentration en eau

La figure V-12 (a, b, c) illustre les variations de la concentration de l'eau dans la membrane suivant la direction 'x' en trois positions différentes (le bas $y=0,25\text{ cm}$, le milieu $y=2,14\text{ cm}$ et le haut $y=4,75\text{ cm}$). Les courbes montrent que la concentration de l'eau est croissante le long de l'épaisseur de la membrane quelle que soit la différence de pression considérée. Ceci est dû au fait que la concentration imposée du côté de la cathode représente la valeur maximale. Les résultats montrent aussi que la teneur en eau dans la membrane est d'autant plus grande que le gradient de pression est élevé. Nous pouvons constater aussi que la concentration de l'eau est plus importante sur la partie supérieure de la membrane. Ce qui est en bonne concordance par rapport à la condition imposée du côté de l'anode.

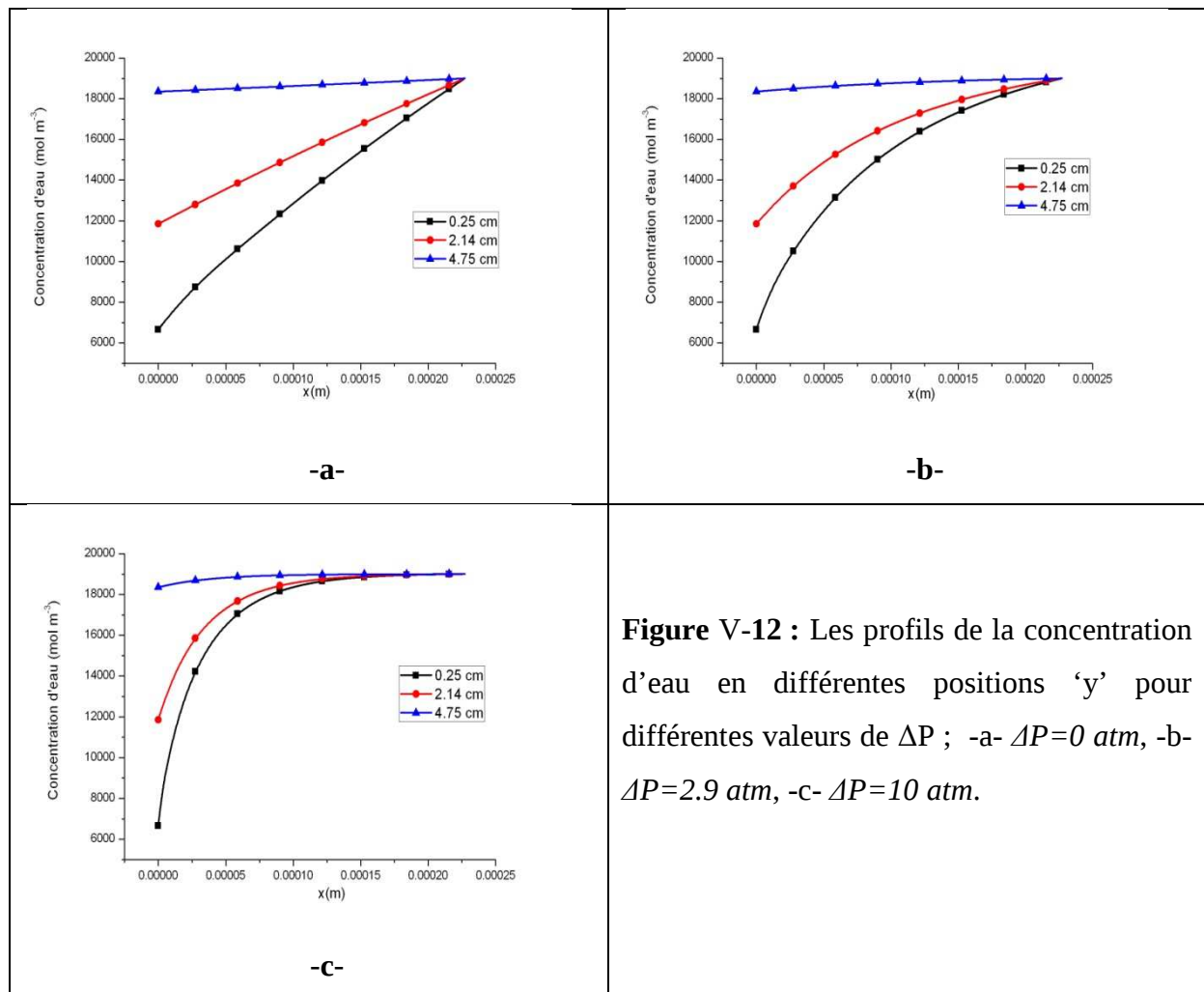


Figure V-12 : Les profils de la concentration d'eau en différentes positions 'y' pour différentes valeurs de ΔP ; -a- $\Delta P=0\text{ atm}$, -b- $\Delta P=2.9\text{ atm}$, -c- $\Delta P=10\text{ atm}$.

V-4-c-2 Sur la température

L'influence du gradient de la pression sur le champ thermique est présentée sur la figure V-13. Les courbes montrent que la température est croissante le long de l'épaisseur de la membrane pour toute valeur du gradient de pression. Pour un gradient de pression nul, le profil de la température est presque linéaire. Lorsque ce gradient augmente, les profils de température prennent une forme parabolique indiquant ainsi une diminution de la température au sein de la membrane. Nous remarquons ici que les valeurs de température diminuent avec l'augmentation des valeurs de la concentration. Ce qui est tout à fait normal, puisque l'augmentation de la teneur en eau contribue au refroidissement de la membrane.

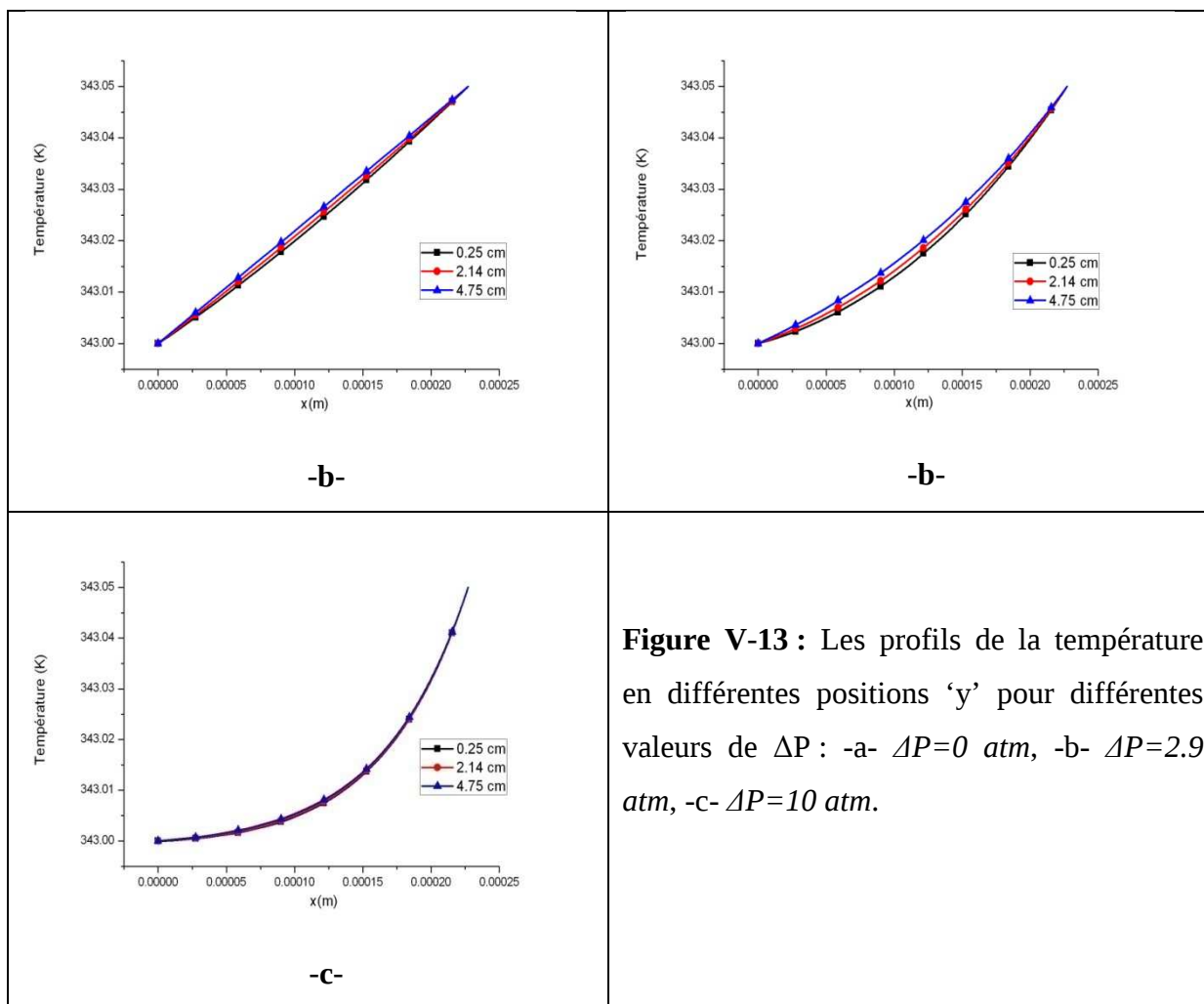


Figure V-13 : Les profils de la température en différentes positions 'y' pour différentes valeurs de ΔP : -a- $\Delta P = 0 \text{ atm}$, -b- $\Delta P = 2.9 \text{ atm}$, -c- $\Delta P = 10 \text{ atm}$.

V-4-c-3 Sur le potentiel

Dans la figure V-14, les profils du potentiel à travers l'épaisseur de la membrane sont tracés en différentes positions 'y' et pour différentes valeurs du gradient de pression. Nous pouvons voir,

d'après cette figure, que le comportement du potentiel est toujours le même quelle que soit la position 'y'. En outre, il est à noter que la perte de potentiel ($\Phi_c - \Phi_a$) est plus importante sur la partie inférieure, caractérisée par des concentrations d'eau moins élevées. Ceci veut dire que plus la teneur en eau est forte, moins il y a de la chute de potentiel. D'autre part, les résultats montrent que plus le gradient de pression est grand, moins il y a de la chute de potentiel également. Ceci est valable, puisque les gradients de pression élevés augmentent la teneur en eau, ce qui engendre ensuite une diminution dans la chute de potentiel. Par ailleurs, nous pouvons tirer comme conclusion que le gradient de pression aux bornes de la membrane joue un rôle important dans l'amélioration des performances de la pile à combustible.

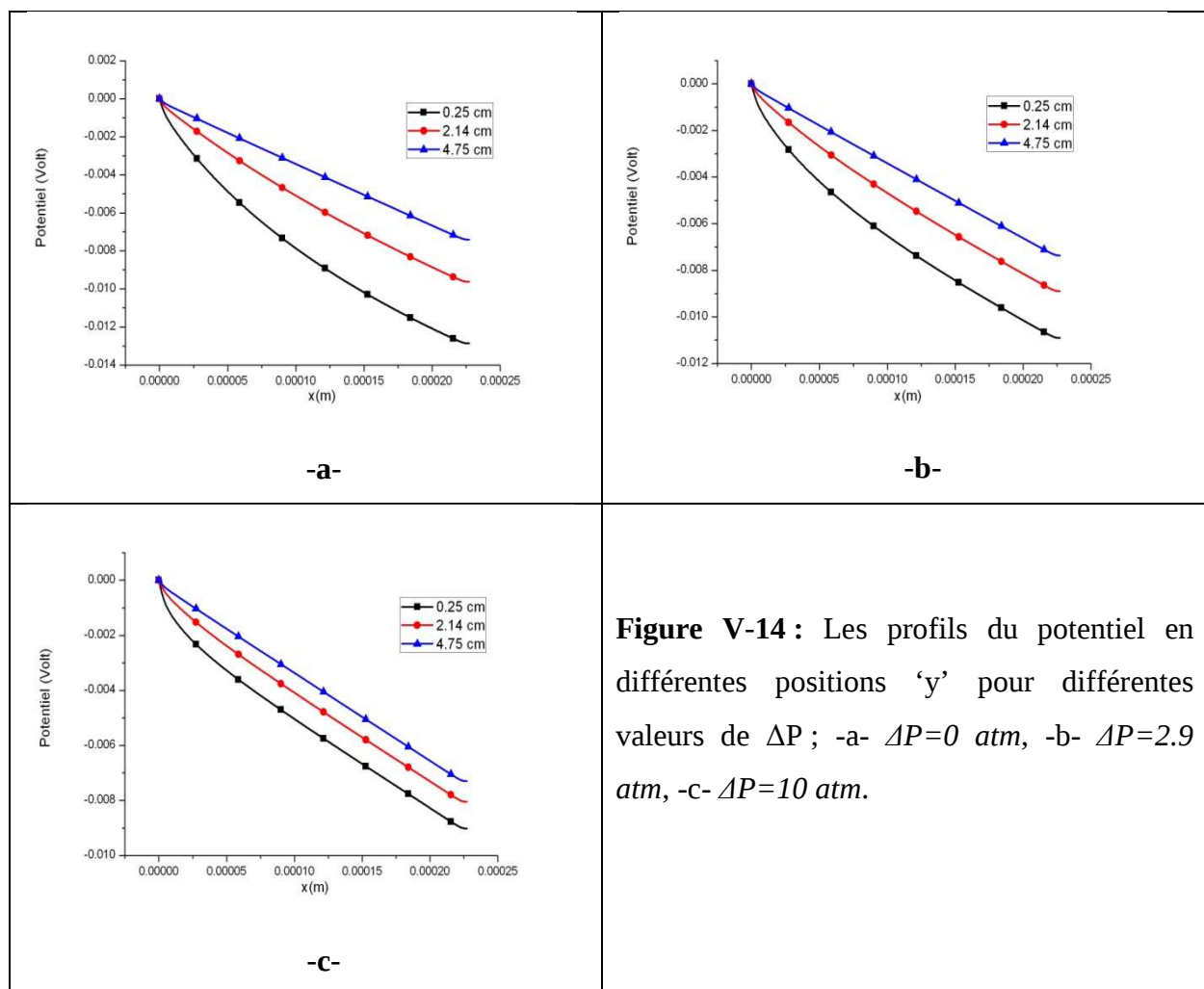


Figure V-14 : Les profils du potentiel en différentes positions 'y' pour différentes valeurs de ΔP ; -a- $\Delta P=0 \text{ atm}$, -b- $\Delta P=2.9 \text{ atm}$, -c- $\Delta P=10 \text{ atm}$.

V-4-d Influence des forces électriques

Dans cette partie, nous allons démontrer l'effet des forces de trainée électrique sur le transport au sein de la membrane. Pour cela nous avons maintenu les conditions aux limites précédentes et nous avons tracé les profils de la concentration de l'eau et de la température pour

deux valeurs différentes de la densité de courant ($i=0.1 \text{ A m}^{-2}$, $i=1 \text{ A m}^{-2}$). Ainsi nous aurons la possibilité de voir l'effet relatif au mouvement des particules chargées à travers la membrane sur le phénomène de transport.

V-4-d-1 Sur la concentration en eau

Dans la figure V-15, nous avons tracé les profils de la concentration de l'eau en fonction de la position 'x' en différentes positions 'y' correspondant aux parties inférieure, milieu et supérieure pour les différentes valeurs de la densité de courant. D'après cette figure, nous constatons que la concentration de l'eau est toujours croissante le long de l'épaisseur de la membrane. Nous pouvons noter aussi que lorsque la densité de courant est grande, la concentration de l'eau à l'intérieur de la membrane diminue. Ce qui confirme que les particules qui se déplacent dans la membrane entraînent avec elles les molécules d'eau. De là, nous pouvons déduire que plus la densité de courant est élevée, plus il y a des particules qui se déplacent de l'anode vers la cathode et par conséquent plus de molécules d'eau sont entraînées et évacuées vers la cathode. D'où la diminution de la concentration de l'eau.

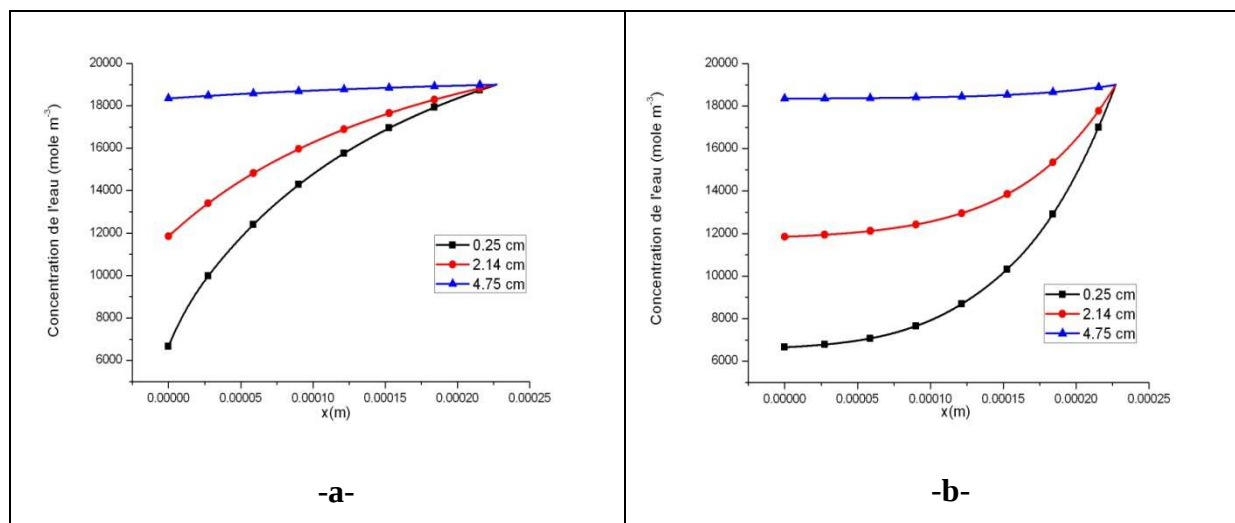


Figure V-15 : Les profils de la concentration d'eau en différentes positions 'y' pour différentes valeurs de la densité de courant : -a- $i=0.1 \text{ A m}^{-2}$, -b- $i=1 \text{ A m}^{-2}$.

V-4-d-2 Sur la température

Concernant les températures, la figure V-16 montre les profils de celles-ci suivant la direction 'x' sur les mêmes positions 'y' considérées précédemment et pour deux valeurs de la densité de

courant. Les résultats montrent que la valeur de la densité de courant influe considérablement sur le comportement de la température au sein de la membrane. Nous pouvons constater que la densité de courant contribue dans l'augmentation de la température de la membrane. Ceci est dû d'une part, à l'effet Joule résultant du mouvement des particules chargées, et d'autre part, au fait que plus la densité de courant est élevée, plus il y a de migration de particules. Ces dernières entraînent des molécules d'eau vers la cathode et donc induisent une diminution de la quantité d'eau dans la membrane en favorisant l'augmentation de la température. On note que dans le cas de densité de courant égale à 1 A m^{-2} les températures dépassent la valeur maximale imposée au côté cathode de la membrane.

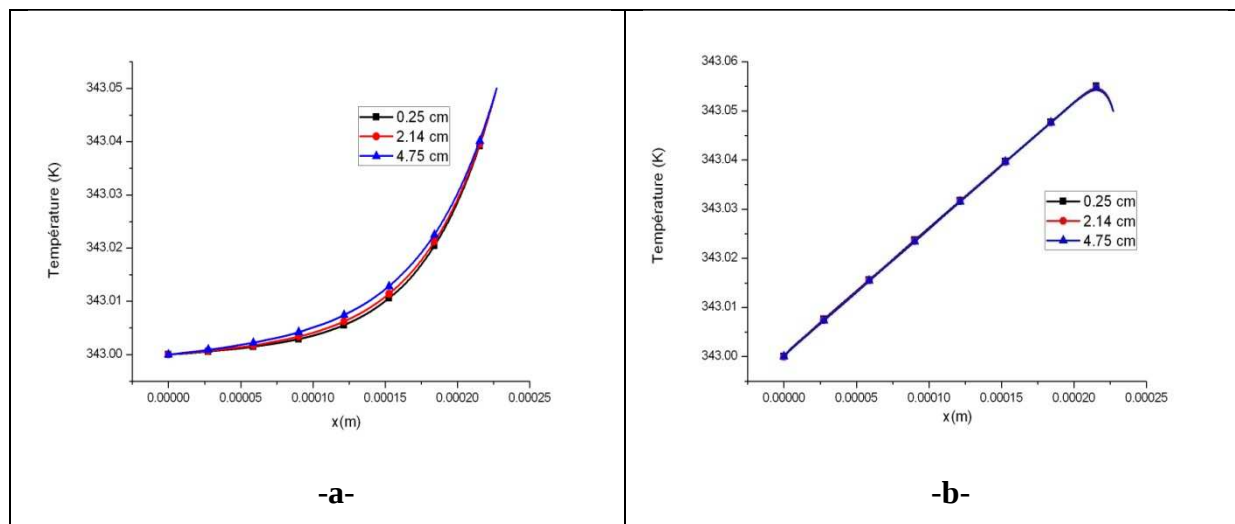


Figure V-16 : Les profils de la température en différentes positions 'y' pour différentes valeurs de la densité de courant : -a- $i=0.1 \text{ A m}^{-2}$, -b- $i=1 \text{ A m}^{-2}$.

V-4-d-3 Sur le potentiel

L'influence de la densité de courant sur les variations du potentiel est illustrée dans la figure V-17, où l'on peut constater une augmentation de la chute du potentiel lorsque la densité de courant augmente. Nous avons déjà vu auparavant que lorsque la densité de courant s'élève, il en résulte une diminution de la concentration d'eau, et que l'augmentation de la concentration d'eau engendre une diminution de la chute de potentiel. Ceci explique bien pour quoi l'augmentation de la densité de courant provoque la diminution de la chute du potentiel.

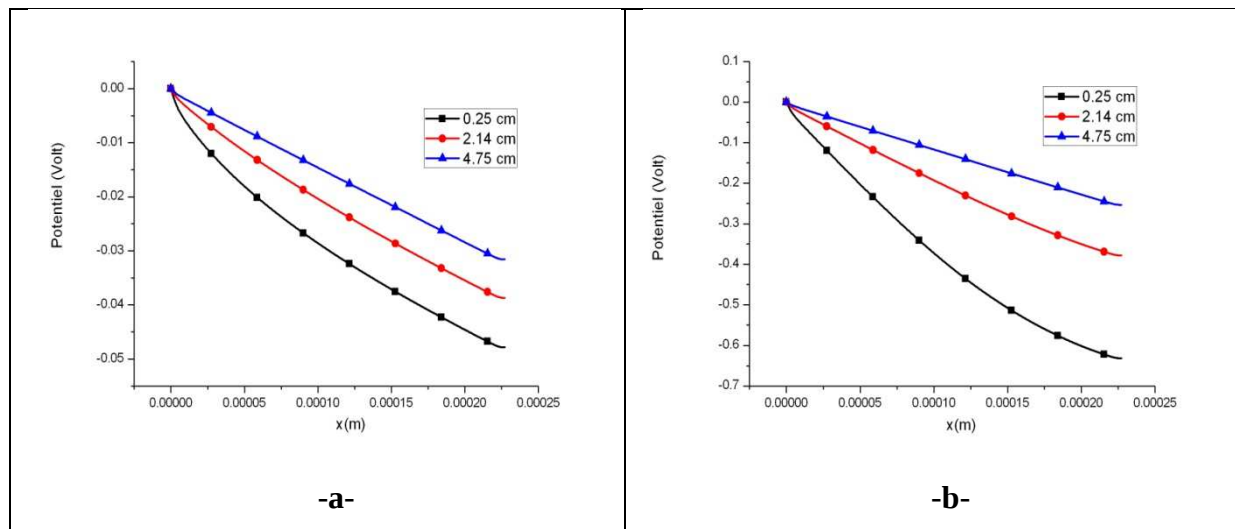


Figure V-17 : Les profils du potentiel en différentes positions 'y' pour différentes valeurs de la densité de courant : -a- $i=0.1 \text{ A m}^{-2}$, -b- $i=1 \text{ A m}^{-2}$.

V-4-e Influence des conditions aux limites

Afin de voir l'influence des conditions aux limites sur le comportement du phénomène de transport dans la membrane, nous avons considéré différentes situations:

A la sortie de la membrane :

CL0: température et concentration d'eau uniformes ;

$$(T_{\max} = 343,05 \text{ }^{\circ}\text{C}, (C_{\text{H}_2\text{O}})_{\max} = 18000 \text{ mol.m}^{-3}).$$

CL1: flux de chaleur et de concentration d'eau imposés ;

$$(q_C = 1.2 \cdot 10^7 \text{ mol m}^{-4}, q_h = 6.6 \text{ W/m}^2).$$

CL2: flux de concentration d'eau imposé et température uniforme ;

$$(q_C = 1.2 \cdot 10^7 \text{ mol m}^{-4}, T_{\max} = 343,05 \text{ }^{\circ}\text{C}).$$

CL3: flux de chaleur imposé et concentration d'eau uniforme ;

$$(q_T = 6.6 \text{ W/m}^2, (C_{\text{H}_2\text{O}})_{\max} = 18000 \text{ mol.m}^{-3}).$$

A l'entrée de la membrane :

Pour tous ces cas, la température et la concentration en eau sont considérées uniformes ;

$$(T_{\min} = 343 \text{ }^{\circ}\text{C}, (C_{\text{H}_2\text{O}})_{\min} = 6000 \text{ mol.m}^{-3}).$$

Ces différentes conditions aux limites nous permettront de vérifier si le fait d'imposer un flux de chaleur ou de concentration d'eau à la sortie de la membrane peut améliorer les performances de la pile à combustible.

V-4-e-1 Sur la concentration de l'eau

L'influence des conditions aux limites sur la concentration de l'eau est illustrée sur la figure V-18, où l'on retrouve les profils de celle-ci le long de l'épaisseur de la membrane. D'après cette figure nous constatons que les conditions sur la température n'influent pas sur les profils de la concentration. C'est ce qui fait que les courbes correspondant aux cas CL0 et CL3 ou bien CL1 et CL2 sont parfaitement superposées. Ce résultat peut être expliqué par le fait que le champ de variation des températures est très faible comparé à celui des concentrations de l'eau. Par ailleurs, lorsque la condition sur la concentration change, nous constatons une différence remarquable entre les courbes. Lorsqu'on impose un flux d'eau à la sortie de la membrane nous remarquons que la concentration au sein de la membrane a tendance à diminuer, comparé à l'autre cas de condition. D'après ce résultat nous pouvons dire que le flux imposé à la sortie de la membrane (CL1 et CL2) n'a pas suffi pour élever la valeur de la concentration jusqu'à celle correspondant à l'autre cas (CL0 et CL3), puisqu'il existe un flux d'eau sortant plus fort qui est provoqué par le déplacement des particules chargées de l'anode vers la cathode.

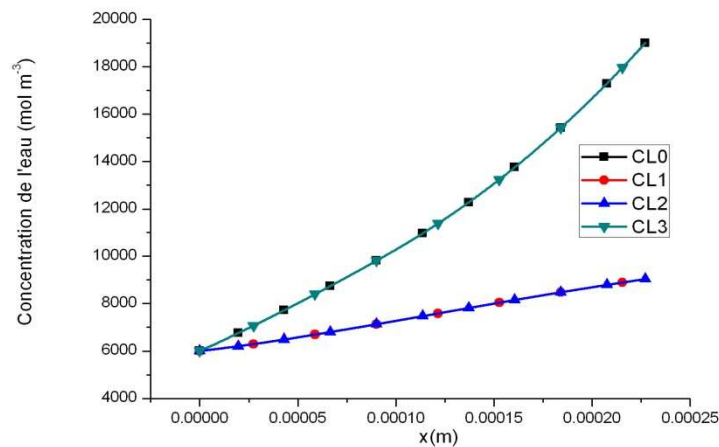


Figure V-18 : Les profils de la concentration d'eau dans différents cas de conditions aux limites.

V-4-e-2 Sur la température

Les profils de température correspondant aux différents cas de conditions aux limites sont donnés dans la figure V-19. Les courbes montrent que les températures gardent le même profil sur la majorité du domaine pour les différents cas de conditions aux limites, sauf près de la cathode où l'on peut distinguer des changements entre les différents cas. Ce résultat nous laisse

conclure que l'effet du flux de chaleur imposé à la sortie de la membrane ne se manifeste que dans cette région.

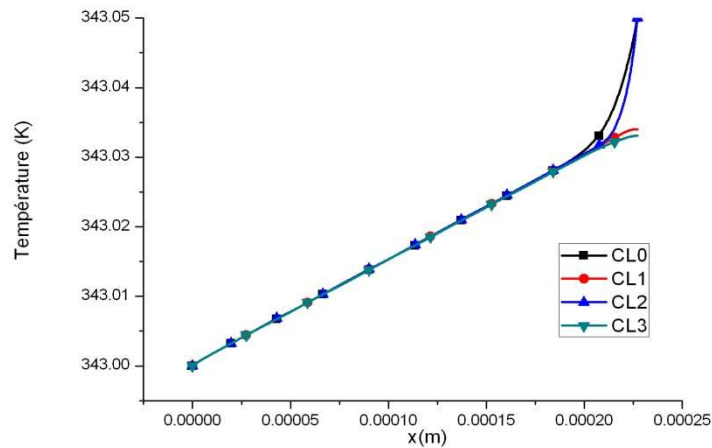


Figure V-19 : Les profils de la température dans différents cas de conditions aux limites.

V-4-e-3 Sur le potentiel

La figure V-20 montre que pour tous les cas de conditions aux limites considérés, le potentiel à travers la membrane est décroissant. D'après cette figure, nous pouvons distinguer deux cas; le premier correspond aux cas où la concentration de l'eau à la sortie de la membrane est constante. Le second est relatif au cas avec un flux d'eau imposé à la sortie de la membrane. Nous pouvons donc constater que le changement de la condition sur la température n'a pas d'influence sur les potentiels. Alors que, le changement de la condition sur la concentration de l'eau a considérablement influencé les profils du potentiel. Ainsi, lorsque la concentration de l'eau à la sortie de la membrane est uniforme, on note des chutes de potentiel plus faibles par rapport à l'autre cas. Ce résultat confirme le fait que, plus la teneur en eau au sein de la membrane est élevée, moins il y a de chute de potentiel.

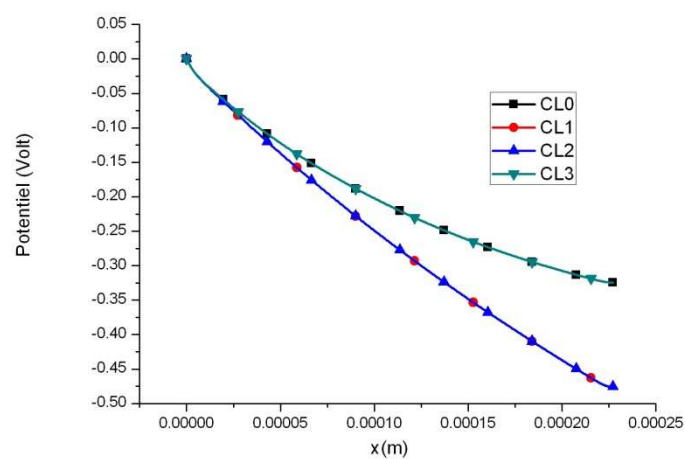


Figure V-20 : Les profils du potentiel dans différents cas de conditions aux limites.

Conclusion générale

Ce travail de recherche a porté sur la modélisation des phénomènes de transport et de transfert au sein d'une membrane d'une pile à combustible de type PEM. Le modèle considéré est une extension en deux dimensions d'un modèle transitoire unidimensionnel présenté par Eaton [52] dans sa thèse de « Master of Science » réalisée à la faculté polytechnique de Virginia.

Dans la première partie de ce travail, nous avons réalisé une présentation détaillée des différents types de piles à combustible existantes, en mettant l'accent sur les avantages et les inconvénients qu'elles présentent, sur leurs domaines d'application et enfin sur les différents éléments constituant une pile PEM. La revue bibliographique des principaux travaux relatifs aux sujets de la modélisation des piles à combustible de type PEM, nous a révélé que la majorité de ces travaux portait sur la totalité de la pile à combustible sans donner d'intérêt particulier à la membrane qui joue un rôle majeur dans la détermination des performances de la pile, mis à part quelques rares travaux qui sont généralement en une dimension.

Le modèle utilisé dans ce travail a été choisi de par sa complétude en termes d'interprétation des phénomènes de transport existant dans la membrane échangeuse de protons, ainsi que de par sa simplicité à l'implémentation dans un code de calcul. Il est constitué d'un système d'équations couplées régissant les phénomènes de transport des espèces et de la chaleur. Pour la résolution du problème, nous avons eu recours à trois méthodes numériques (différences finies, volumes finis et éléments finis), souvent utilisées dans la résolution des problèmes de mécanique des fluides. Les principes de ces méthodes étant évidemment bien connus, signalons que pour les deux premières méthodes différences et volumes finis, un schéma temporel semi-implicite a été adopté et l'algorithme de Thomas est utilisé pour l'inversion des systèmes matriciels tri-diagonaux résultants. Pour ces deux méthodes nous avons utilisé un maillage régulier de 21×31 nœuds avec un pas de temps de 10^{-2} s. Quant à la méthode des éléments finis, nous avons utilisé des éléments quadratiques à quatre nœuds avec un maillage de 10×30 éléments et un pas de temps de 10^{-2} s. Le calcul des intégrales est effectué par la méthode de Gauss-Legendre et la résolution des systèmes algébriques résultants est assurée par la méthode d'élimination de Gauss-Jordan ou Pivot de Gauss.

L'objectif de ce travail était double:

- Elaborer un code de calcul numérique simulant le transport au sein d'une membrane PEMFC.
- Etudier les performances d'une PEMFC sous l'influence de différents paramètres.

La résolution du système obtenu nous a permis d'étudier les variations de la température et de la concentration de l'eau au sein de la membrane en fonction des différents paramètres responsables du phénomène de transport et leur influence sur les performances d'une pile à combustible à travers les variations du potentiel.

Les trois méthodes de résolution étudiées (DF-VF et EF) ont permis d'obtenir des résultats sensiblement identiques avec un écart maximum de 5%. Pour des raisons de simplicité et de temps de calcul, notre choix s'est porté sur la méthode des volumes finis pour l'exploitation du modèle étudié et aussi en guise de perspective pour poursuivre l'étude complète des piles à combustible.

Les résultats obtenus ont été confrontés ensuite à ceux de la littérature et un bon accord a été constaté entre les différents cas testés. Ils nous ont permis par la suite d'étudier le comportement de la membrane d'une pile à combustible PEM, sous différentes conditions opératoires, à travers les variations spatio-temporelles de la température et de la concentration et d'analyser la fiabilité et la sensibilité du modèle proposé, à certains paramètres, à travers le code de calcul élaboré. L'influence des forces convectives et électriques sur la température, la concentration de l'eau et le potentiel et leurs effets sur les performances de la pile à combustible ont été également étudiés.

L'analyse des résultats obtenus nous a révélé que le modèle développé et le code de calcul élaboré sont des outils très puissants pour les futures études. La solution du modèle nous a démontré les différents phénomènes observés dans la membrane échangeuse de protons et nous a donné accès à davantage de détails.

L'analyse des effets des forces convectives, nous a permis de montrer que :

- Plus le gradient de pression est élevé, plus la teneur en eau de la membrane est grande.
 - L'augmentation de la concentration de l'eau contribue à la diminution de la température.
- Des valeurs élevées de la pression entraînent donc une diminution de la température de la membrane.
- La différence de pression appliquée entre les bornes de la membrane joue un rôle important dans la détermination des performances de la pile à combustible.

L'analyse des effets des forces électriques démontre que :

- L'augmentation de la densité de courant entraîne une augmentation du nombre de particules qui se déplacent vers la cathode, ce qui explique une élévation du nombre de molécules

d'eau drainées et évacuées vers la cathode et par suite une diminution de la teneur en eau au sein de la membrane.

- La valeur de la densité de courant influe considérablement le comportement de la température au sein de la membrane et son augmentation entraîne une diminution de la chute du potentiel.

En analysant enfin les résultats obtenus pour différentes conditions aux limites, nous avons constaté que:

- La condition de flux d'eau positif à la sortie de la membrane contribue à l'augmentation de la teneur en eau de la membrane et par conséquent à la diminution de la chute du potentiel.
- Les conditions sur la température n'ont pas d'influences significatives sur la teneur en eau ni sur le potentiel, à cause des faibles valeurs des températures mises en jeux au sein de la membrane. Pour les profils de températures, ces conditions n'ont d'influence qu'au niveau de la sortie de la membrane, là où elles sont imposées.

En guise de perspectives, nous envisageons d'étendre cette étude aux autres éléments de la pile à combustible, à savoir les canaux de gaz, la couche de diffusion du gaz, le catalyseur...etc.

L'eau est présente dans la PAC sous forme gazeuse et liquide, il serait donc nécessaire de mettre en place un modèle diphasique transitoire particulièrement complexe à résoudre.

Dans cette étude la densité de courant est traitée en tant que variable indépendante et imposée, il est donc plus intéressant que la densité de courant soit calculée en fonction des phénomènes prenant place dans la membrane.

Pour pouvoir mener une étude plus complète des phénomènes existant au sein de la PAC, il serait préférable de faire une extension du modèle présent en un modèle à trois dimensions.

Enfin, la confrontation de nos résultats avec ceux d'un dispositif expérimental sera un atout supplémentaire pour valider notre travail et améliorer notre modèle.

Références

- [1] Mark W. Verbrugge, R. F. Hill, Ion and Solvent Transport in Ion-Exchange Membranes : I . A Macrohomogeneous Mathematical Model, J. Electrochem. Soc., Volume 137, Pages 886-893. 1990.
- [2] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell model, J. Electrochem. Soc., Volume 138, Pages 2334-2342. 1991.
- [3] T. E. Springer, S. Gottesfeld, Pseudo-homogeneous catalyst layer model for polymer electrolyte fuel cell. In: White WE et al., editors. Modeling of batteries and fuel cells, volume 91-10. New Jersey: The Electrochemical Society, pages 197–208. 1991.
- [4] T. E. Springer, M. S. Wilson, S. Gottesfeld, Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells, J. Electrochem. Soc., Volume 140, Pages 3513-3526. 1993.
- [5] D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte, AIChE Journal Vol. 37, Pages 1151-1163. 1991.
- [6] D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, Fuel Cell A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte J. Electrochem. Soc., Volume 139, Pages 2477-2491. 1992.
- [7] Y. W. Rho, O. A. Velez, Supramaniam Srinivasan et Young Tai Kho, Mass Transport Phenomena in Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using O₂/He, O₂/Ar, and O₂/N₂ Mixtures II. Theoretical Analysis, J. Electrochem. Soc., Volume 141, Pages 2089-2096. 1994.
- [8] R. Mosdale, S. Srinivasan, Analysis of performance and of water and thermal management in proton exchange membrane fuel cells, Electrochimica Acta. Vol. 40. Pages. 413-421. 1995.
- [9] T. Okada, G. Xie. Y. Tanabe, Theory of water management at the anode side of polymer electrolyte fuel cell membranes, Journal of electroanalytical chemistry, Volume 413, Pages 49-65. 1996.
- [10] T. 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, Volume 465, Page 1–17. 1999.
- [11] T. Okada, Theory for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells Part 2. The effect of impurity ions at the cathode side on the membrane performances, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 465, Pages 18–29. 1999.

- [12] T. Okada, G. Xie, M. Meeg, Simulation for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimical acta*, Volume 34, Pages 2141-2155. 1998.
- [13] F. Chen, Y. G. Su, C. Y. Soong, W. M. Yan, H. S. Chu, Transient behavior of water transport in the membrane of a PEM fuel cell, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 566, Pages 85–93. 2004.
- [14] M. Wöhr, K. Bolwin, W. Schnurnberger, M. Fischer, W. Neubrand et G. Eigenberger, dynamic modelling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation, *Intr. J. Hydrogen energy*, Volume 23, Pages 213-218. 1998.
- [15] A. Rowe, X. Li, Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of power sources*, Volume 102, Pages 82-96. 2001.
- [16] G. Maggio, V. Recupero, L. Pino, Modeling polymer electrolyte fuel cells : an innovative approach, *Journal of power sources*, Volume 101, Pages 275-286. 2001.
- [17] N. Djilali, D. Lu, Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells, *Int. J. Therm. Sci.*, Volume 41, Pages 29–40. 2002.
- [18] W. M. Yan, F. Chen, H. Y. Wu , C. Y. Soong, 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*, Volume 129, Pages 127–137. 2004.
- [19] P. C. Sui, N. Djilali, Analysis of water transport in proton exchange membranes using a phenomenological model, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Volume 2, Pages 149-155. 2005.
- [20] T. F. Fuller, J. Newman, Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, Volume 140, Pages 1218-1225. 1993.
- [21] T. V. Nguyen, R. E. White, A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, Volume 140, Pages 2178-2186. 1993.
- [22] V. Gurau, H. Liu, Sadik Kakac, Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells, *AIChE Journal*, Volume 44, Pages 2410-2422. 1998.
- [23] H. P. L. H. van Bussel, F. G. H. Koene, R. K. A. M. Mallant, Dynamic model of solid polymer fuel cell water management, *Journal of Power Sources*, Volume 71, Pges 218–222. 1998.

- [24] J. S. Yi, T. V. Nguyen, Multicomponent Transport in Porous Electrodes of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using the interdigitated Gas Distributors, *Journal of The Electrochemical Society*, Volume 146, Pages 38-45. 1999.
- [25] 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*, Volume 37, 431-452. 1999.
- [26] J. Musser, C.Y. Wang, Heat transfer in a fuel cell engine, *Proceedings of 34th National Heat Transfer Conference Pittsburgh, Pennsylvania*, Pages 20–22, 2000.
- [27] 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*, Volume 115, 81–89. 2003.
- [28] N. P. Siegel, M. W. Ellis, D.J. Nelson, M. R. von Spakovsky, A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport, *Journal of Power Sources*, Volume 128, Pages 173–184. 2004.
- [29] F. Chena, Y. Z. Wen, H. S. Chu, W. M. Yan, C. Y. Soong, Convenient two-dimensional model for design of fuel channels for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, Volume 128, Pages 125–134. 2004.
- [30] H. G. Galip, G. S. Harvey, Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, Volume 147, Pages 95–106. 2005.
- [31] H. C. Liu, W. M. Yan, C. Y. Soong, F. Chen, Effects of baffle-blocked flow channel on reactant transport and cell performance of a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, Volume 142, Pages 125–133. 2005.
- [32] W. M. Yan, C. Y. Soong, F. Chen, H. S. Chu, Transient analysis of reactant gas transport and performance of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, Volume 143, Pages 48–56. 2005.
- [33] J. Zou, X. F. Peng, W. M. Yan, Dynamic analysis of gas transport in cathode side of PEM fuel cell with interdigitated flow field, *Journal of Power Sources*, Volume 159, Pages 514–523. 2006.

- [34] J. H. Jang, W. M. Yan et C. C. Shih, Numerical study of reactant gas transport phenomena and cell performance of proton exchange membrane fuel cells *Journal of Power Sources*, Volume 156, Pages 244–252. 2006.
- [35] J. H. Jang, W. M. Yan, H. Y. Li et Y. C. Chou, Humidity of reactant fuel on the cell performance of PEM fuel cell with baffle-blocked flow field designs, *Journal of Power Sources*, Volume 159, Pages 468–477. 2006.
- [36] J. T. Liu, X. F. Peng, W. M. Yan, Numerical study of fluid flow and heat transfer in microchannel cooling passages, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 50, Pages 1855–1864. 2007.
- [37] M. Sahraoui, C. Kharrat, K. Halouani, Two-dimensional modeling of electrochemical and transport phenomena in the porous structures of a PEMFC, *Intr. J. Hydrogen energy*, Volume 34, Pages 3091–3103. 2009.
- [38] C. Y. Jung, H. S. Shim, S. M. Koo, S. H. Lee, S. C. Yi, Investigations of the temperature distribution in proton exchange membrane fuel cells, *Applied Energy*, Volume 93, Pages 733–741. 2012
- [39] L. Xing, M. Mamlouk, R. Kumar, K. Scott, Numerical investigation of the optimal Nafion[®] ionomer content in cathode catalyst layer: An agglomerate two-phase flow modelling, *Intr. J. Hydrogen energy*, Volumes 39, Pages 9087–9104. 2014.
- [40] Y. Sun, P. Sun, Finite element approximation analysis for a steady state two-phase transport model of proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, Volume 270, Pages 198–210. 2014.
- [41] A. Raj, T. Shamim, Investigation of the effect of multidimensionality in PEM fuel cells, *Energy Conversion and Management*, Volume 86, Pages 443–452. 2014.
- [42] S. Shimpalee, S. Dutta, W. K. Lee, J. W. Van Zee, Effect of humidity on PEM fuel cell performance. Part II- numerical simulation, proceedings of ASME IMECE, Nashville, TN, HTD 364-1, Pages 367 – 374. 1999.
- [43] S. Shimpalee, S. Dutta, J. W. Van Zee, Numerical prediction of local temperature and current density in a pem fuel cell, In 2000IMECE, Session on Transport Phenomena in Fuel Cell Systems, Orlando, FL, USA, , paper no, 2-6-3-2. 2000.
- [44] S. Um, C. Y. Wang, Three dimensional analysis of transport and reaction in proton exchange membrane fuel cells, *Proceedings of the ASME Fuel Cell Division – 2000: The*

2000 ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition: Nov. 5 – 10, Walt Disney World Dolphin, Orlando, FL.

[45] S. Dutta, S. Shimpalee, J. W. Van Zee, Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 44, Pages 2029-2042. 2001.

[46] T. Berning, N. Djilali, A 3D, Multiphase, Multicomponent Model of the Cathode and Anode of a PEM Fuel Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, Volume 150, Pages A1589-A1598. 2003.

[47] S. Um, C. Y. Wang, Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, Volume 125, Pages 40–51. 2004.

[48] A. Iranzo, M. Munoz, F. Rosa, J. Pino, Numerical model for the performance prediction of a PEM fuel cell. Model results and experimental validation, *Intr. J. Hydrogen energy*, Volume 35, Pages 11533-11550. 2010

[49] F. Hashemi, S. Rowshanzamir, M. Rezakazemi, CFD simulation of PEM fuel cell performance: Effect of straight and serpentine flow fields, *Mathematical and Computer Modelling*, Volume 55, Pages 1540–1557. 2012

[50] B. Dadda, S. Abboudi, A. Ghezal, Transient two-dimensional model of heat and mass transfer in a PEM fuel cell membrane, *Intr. J. Hydrogen energy*, Volume 38, Pages 7092-7101. 2013.

[51] B. Dadda, S. Abboudi, R. Zarrit, A. Ghezal, Heat and mass transfer influence on potential variation in a PEMFC membrane, *Intr. J. Hydrogen energy*, Volume 39, Pages 15238-15245. 2014.

[52] B. Eaton One-dimensional, transient model of heat, mass, and charge transfer in a proton exchange membrane, Master of Science thesis in mechanical engineering. Blacksburg Virginia; 2001.

[53] S. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, McGraw Hill, New York, 1980.

- [54] M. J. Turner, R. W. Clough, H. C. Martin, L. J. Topp. Stiffness and deflection analysis of complex structures. Journal of Aeronautical Society., Volume 23, Pages 805-824. 1956.
- [55] J. F. Imbert, Analyse des Structures par éléments finis. Ecole Nationale de l'Aéronautique et de l'Espace, 3eme Edition 1992.