

N° d'ordre : /2011/DM

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE BATNA

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR  
DÉPARTEMENT DE GENIE MÉCANIQUE

THÈSE PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

DOCTORAT SCIENCES  
EN  
MÉCANIQUE  
Option: ENERGÉTIQUE

PAR  
HADDAD Djamel

**MODELISATION ET SIMULATION NUMERIQUE DES PHENOMENES DE  
TRANSPORT DANS  
UNE PILE A COMBUSTIBLE DE TYPE PEMFC**

Soutenue le: 31/01/2012  
Devant le Jury:

Prof. Si Ameer Mohammed	Prof. Université de Batna	Président
Prof. Bourmada Nouredine	Prof. Université de Batna	Rapporteur
Prof. Ben Moussa Hocine	Prof. Université de Batna	Examineur
Prof. Nemouchi Zoubir	Prof. Université de Constantine	Examineur
Prof. Moumi Nouredine	Prof. Université de Biskra	Examineur
Prof. Kadja Mahfoudh	Prof. Université de Constantine	Examineur

## Abstract

The objective of this study is the numerical modelling of, one, two and three-dimensional, transient of mass, heat and momentum transfer in the whole fuel cell PEMFC to see the performance of this one. A program based on the finite volume method was realized to simulate the equation system. This modelling visualize the transition from the continuous medium (channel) towards the porous medium (gas diffusion layer GDL, layer of catalyst and the membrane) as well as the effect of permeability, over potential and the Reynolds number on the distribution of different parameters of model in the two plans parallel and perpendicular to the flow. The performance of fuel cell was deduced according to the operational parameters.

## Résumé

L'objectif de cette étude est la modélisation numérique, unidimensionnelle, bidimensionnelle et tridimensionnelle, transitoire de transfert de masse, de chaleur et de la quantité de mouvement dans la totalité de la pile PEMFC pour voir la performance de la pile. Un programme basé sur la méthode des volumes finis a été réalisé pour simuler le système d'équation. Cette modélisation a visualisé la transition du milieu continue (canal) vers les milieux poreux (couche de diffusion de gaz GDL, couche de catalyseur et la membrane) ainsi que l'effet de perméabilité, surtension et le nombre de Reynolds sur la distribution des différents paramètres du modèle de la pile dans des deux plans différents parallèle et perpendiculaire. La performance de pile a été déduite en fonction des paramètres opératoires.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة منوال احادي ثنائي و ثلاثي الأبعاد و بدلالة الزمن الذي يحتوي على معادلات انحفاظ الكتلة و الطاقة و الشحنة ومعادلات الحركة لخلية وقودية ذات الغشاء النفوذ للبروتونات. وقد قمنا بانجاز برنامج عددي الذي يعتمد على طريقة الحجوم المتناهية لحل المعادلات المذكورة سابقا. ولقد اظهرت النتائج المتحصل عليها الفرق بين الانتقال من وسط مستمر إلى وسط مسامي، وتأثير كل من سماحية الوسط والضياع في فرق الكمون و عدد رينولدز على توزيع مختلف متغيرات المنوال المدروس في كل من المستويين الموازي والعمودي لجريان الغازات و قد تم استنتاج فعالية الخلية الوقودية في الشروط العملية

## **Remerciements**

*Mes remerciements vont tout d'abord à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné durant toutes ces années d'études.*

*Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire d'Etudes des Systèmes Energétiques Industriels (LESEI) du département de mécanique, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université de BATNA. Au cours de ces travaux, j'ai été encadré par le Professeur Bourmada Nouredine et le Professeur BEN MOUSSA Hocine (Directeur de thèse), je tiens à le remercier pour la qualité de sujet qu'il m'a proposé, pour m'avoir fait bénéficier de ses connaissances scientifiques, ses conseils et son énorme aide.*

### ***Nous tenons à remercier:***

*Professeur Si Ameer Mohammed, Professeur Nemouchi Zoubir, Professeur Kadja Mahfoudh, Professeur Mouni Nouredine qui ont accepté de juger ce travail.*

*Au terme des années de préparation de thèse de doctorat, je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.*

*Je remercie également OULMI Kafia pour tout son support et les orientations durant toute la réalisation de ce travail, ainsi que ZITOUNI Bariza par ses conseils qui m'ont appris la patience.*

*Nos participations aux différentes rencontres scientifiques internationales, c'était le fruit d'une ambiance de travail, discussions pertinentes et le travail de groupe de toute l'équipe « pile à combustible » du département de mécanique. Qu'ils acceptent mes vifs remerciements.*

*Mes remerciements vont aussi à tous mes parents, mes enseignants, mes amis et mes collègues*

Introduction générale.....	2
----------------------------	---

### Chapitre I :

#### *Pile À Combustible A Membrane Echangeuse De Protons*

1. Principe des piles à combustible de type PEMFC.....	5
1.1 Les plaques bipolaires.....	8
1.2 Les électrodes.....	9
1.2.1 La zone diffusionnelle.....	9
1.2.2 La zone active.....	10
1.3 L'électrolyte.....	10
2. Théorie sur le fonctionnement d'une pile à combustible.....	12
2.1. Thermodynamique et tension à vide.....	12
2.2. Rendements.....	13
2.3 Détermination de la tension en fonctionnement.....	15
3. Rappels électrochimiques.....	16
3.1 Equation de Nernst.....	18
3.2 Surtensions d'activation et de concentration.....	19
3.3 Surtension ohmique.....	20
3.4 Tension totale d'une cellule.....	21

### Chapitre II :

#### *Recherche Bibliographique*

1. Les modèles du PEMFC.....	24
1.1. Couche de diffusion de gaz (GDL) .....	24
1.1.1. Transport monophasique des espèces dans les GDL.....	25
1.1.2. Diffusion moléculaire multi espèce dans un milieu poreux.....	27
1.1.3. Modèles d'écoulement diphasique.....	28
1.2. Catalyseur.....	29
1.2.1 Modélisation du fonctionnement du catalyseur .....	30
1.3. Membrane.....	32
1.3.1. Modèle hydraulique.....	33
1.3.2. Modèle diffusif.....	35
2.1. Les modèles 1 D.....	36
2. Etude bibliographique des model de PEMFC.....	36
2.2. Les modèles 2D.....	40
2.3. Les modèles 3D.....	47

### CHAPITRE III

#### *Modèle Mathématique Et Résolution Numérique*

1. Introduction.....	56
2. Modèle Mathématique.....	56
2.1. Modèle électrochimique de PEMFC.....	56
2.2. Modèle dynamique.....	58
3. Principe de la Méthode des Volumes Finis.....	66
3.1. Application à l'Intégration d'une Equation de Transport.....	66
3.2 Discrétisation des Différents Termes.....	67
3.3. Schémas Implicite ADI.....	70

3.4. Equation de la pression.....	71
3.5. Application.....	74
3.6. Présentation de Maillage et des Conditions Aux Limites.....	75
3.7. Condition initial.....	77
3.8. Résolution l'équation de pression (méthode de Gauss Seidel).....	77

#### *CHAPITRE IV*

##### *Résultats Et Discussion*

1. Modèle 0 D.....	78
2. Modèle 1 D.....	79
2.1 Profils de concentration de l'eau dans la membrane.....	79
2.2 Les profils de potentiel protonique.....	83
2.2 Les profils de température.....	84
3. Modèle 2 D.....	86
3.1 Etude bidimensionnelle parallèle à l'écoulement.....	86
3.2 Etude bidimensionnelle perpendiculaire à l'écoulement.....	97
4. Modèle 3D.....	104
Conclusion générale.....	113
Bibliographie .....	116
Annexe .....	125

## Nomenclature

$C_{O_2}$	Concentration de l'oxygène, (mole/m <sup>3</sup> )
$C_{H_2O}$	Concentration de l'eau, (mole/m <sup>3</sup> )
$C_{H^+}$	Concentration du proton d'hydrogène, (mole/m <sup>3</sup> )
$Cp_{H_2O}$	Chaleur spécifique de l'eau, (J/kg.k)
$Cp_{H^+}$	Chaleur spécifique du proton d'hydrogène, (J/kg.k)
$Cp_m$	Chaleur spécifique de la membrane, (J/kg.k)
$D_k$	Coefficient de diffusion de l'espèce $k$ , (m <sup>2</sup> /s)
$D_k^{eff}$	Coefficient de diffusion effectif de l'espèce $k$ , (m <sup>2</sup> /s)
$F$	Constante de Faraday, (C/mole)
$i$	Courant surfacique dans la membrane, (A/m <sup>2</sup> )
$J_a$	Courant volumique anodique, (A/m <sup>3</sup> )
$J_c$	Courant volumique cathodique, (A/m <sup>3</sup> )
$K_a, K_m, K_c$	Perméabilité : anode, membrane, cathode (m <sup>2</sup> )
$k$	Energie cinétique turbulente, (m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> )
$E$	La dissipation de énergie cinétique turbulente, (m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> )
$\lambda^{eff}$	Conductivité thermique effective, (W/m.K)
$P$	Pression, (N/m <sup>2</sup> )
$Pr$	Nombre de Prandtl
$Re$	Nombre de Reynolds
$R_{gaz}$	Constant des gaz, (J/mole.K)
$r$	Rapport de correction du milieu poreux
$S_U, S_V, S_W$	Termes sources de l'équations de mouvement
$S_k$	Terme source de l'équation de l'espèce
$S_T$	Terme source de l'équation de la chaleur
$T$	Température, (K)
$t$	temps, (s)

$U, V, W$	Les composantes de vitesse, (m/s)
$x, y, z$	Les coordonnées, (m)
$\varepsilon$	Dissipation de l'énergie cinétique
$\rho$	Masse volumique de mélange, (kg/m <sup>3</sup> )
$\mu^{eff}$	Viscosité dynamique effectif de mélange, (kg/m.s)
$\mu_t$	Viscosité dynamique turbulente, (kg/m.s)
$\rho_m^{sec}$	Masse volumique de la membrane, (kg/m <sup>3</sup> )
$\sigma_m$	Conductivité électrique de la membrane, ( $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ )
$\eta_{act}, \eta_{ohm}, \eta_{con}$	Sur-tension d'activation, ohmique, concentration (V)
$V_{pile}$	la tension réelle de la pile
$E_{Nernst}$	la tension idéal de la pile
$\lambda_{H_2O/SO_3^-}$	la teneur en eau (mole H <sub>2</sub> O / mole SO <sub>3</sub> )

*Introduction*  
*générale*

## Introduction générale

Les piles à combustible sont des convertisseurs d'énergie, dits propres, permettant d'exploiter la génération électrochimique d'électricité à partir d'un carburant. Contrairement aux batteries, qui sont des dispositifs de stockage d'énergie, les piles à combustible ne fonctionnent que tant qu'elles sont alimentées en réactifs. Différents types de piles à combustible existent. Parmi elles, on trouve la pile à combustible à membrane échangeuse de proton ou PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*).

La PEMFC est une pile à combustible fonctionnant à basse température ( $< 100$  °C), permettant ainsi un démarrage rapide et une grande souplesse de fonctionnement. Le principe est relativement simple et peut être décrit comme une électrolyse inverse de l'eau: il s'agit d'une combustion électrochimique d'hydrogène et d'oxygène avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur.

Ces piles font l'objet de nombreuses recherches actuellement à cause de leurs avantages (haut rendement, capacité à produire de l'électricité sans émettre directement des gaz à effet de serre, compacité, couverture d'une large gamme de puissance, etc.), mais leur commercialisation dépendent fortement des marchés de l'énergie, des matières premières et des matériaux retenus à terme pour équiper les piles.

Les PEMFC sont alimentées avec de l'hydrogène et de l'oxygène (ou de l'air) et elles produisent de l'eau, de l'électricité et de la chaleur. Certes, l'hydrogène n'existe pas sous forme naturelle et ne constitue qu'un vecteur qui doit être produit à partir de sources énergétiques diverses ; mais, il bénéficie d'une image positive de la part des autorités publiques et des investisseurs privés et une filière hydrogène est en train de se mettre en place.

Ayant une compréhension des éléments qui affectent la performance de ce type de pile et de la façon dont les changements de conception affectent ces éléments, il est important de concevoir de meilleures piles à combustible. Un modèle de simulation est nécessaire qui peut être employé pour examiner des conceptions optimales de piles à combustible. Actuellement, beaucoup de modèles existent qui s'intéressent à cet effet. Mais, pour créer un outil qui est utile aux concepteurs, le modèle de simulation doit tenir compte de beaucoup de phénomènes physiques comme les transferts de chaleur et de masse, aussi bien les effets électriques et électrochimiques qui se produisent dans la pile à combustible. Le champ d'écoulement des réactifs dans les électrodes, les couches de catalyseur, et la membrane doivent être modélisés ensemble de sorte que les effets des changements de conception soient reflétés à travers le modèle. Un modèle complet pourrait encore identifier les distributions uniformes de densité

de courant et pourrait aider à identifier les propriétés matérielles qui sont importantes pour la performance de la pile à combustible. Pour modéliser les piles à combustible de type PEMFC, on doit satisfaire les trois critères suivants du modèle qui doit être basé sur une description mathématique de la physique de la pile, puis résolu en une, deux, et trois dimensions; doit être utilisé comme outil d'étude parce qu'il facilite la compréhension des phénomènes physiques qui régissent le comportement de la pile; et comme outil de conception parce qu'il tient compte de l'évaluation de la conception de pile à combustible. Ceci exige que le modèle soit flexible en ce qui concerne la géométrie et le matériel approprié.

L'objectif de cette étude est la détermination de la performance de la pile à partir des courbes de polarisation (courant-tension, courant-puissance). Ceci nécessite l'obtention des champs de température et de concentration des espèces (hydrogène, oxygène et eau) dans chaque point de la pile. Pour cela une recherche bibliographique sur les modèles du transport a été faite.

De cela, notre travail est comme suit:

- 1 - La modélisation des phénomènes de transfert de masse, de charge et de chaleur basée sur une description mathématique de la physique de la pile, dans les différentes parties a été faite.
- 2- Le système d'équation bidimensionnel et tridimensionnel, transitoire, couplées (dynamique, massique, thermique, électrique...) a été résolu numériquement par la méthode des volumes finis.
- 3 - Voir la sensibilité des champs dynamiques et thermiques en 1-D, 2-D et 3-D aux paramètres de fonctionnements, à la réaction chimique et aux paramètres de structure et cela dans des différents plans.
- 4- L'effet des paramètres suivants, la température, la pression, la teneur en eau et l'épaisseur de la membrane sur la performance de la pile PEMFC a été étudiée.

Suivant ces objectifs, notre mémoire porte les chapitres suivants: Une présentation générale de la pile PEMFC suivie par une recherche bibliographique sur la modélisation numérique de la pile. Dans une troisième partie, une modélisation mathématique et sa résolution par la méthode des volumes finis ont été présentées. Dans le quatrième chapitre, on expose les résultats obtenus dans les deux plans différents; le plan parallèle et le plan perpendiculaire au sens de l'écoulement ainsi que dans une géométrie tridimensionnelle. A la fin est présenté l'effet des paramètres physiques sur la performance de la pile.

Les résultats de ce présent mémoire ont fait l'objet d'une publication et de plusieurs participations dans des conférences internationales, nationales .

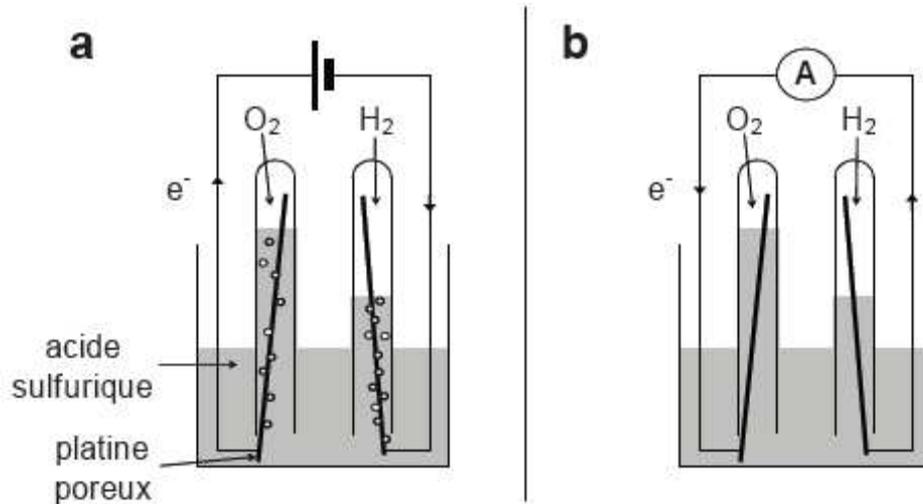
- 1 **D. Haddad**, H. Benmoussa, N. Bourmada, K.Oulmi, B. Mahmah, M. Belhamel ” *One-dimensional, transient numerical study of mass, heat and charge transfer in a proton exchange membrane for PEM fuel cell (PEMFC)*”. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 5010-5014
- 2 Zitouni B., G.M. Andreadis, Ben Moussa, Abdenbi H., **HADDAD DJAMEL**, Zeroual Mostefa. *Two-dimensional numerical study of temperature field in an anode supported planar SOFC: Effect of the chemical reaction. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36 issue 6 (2011) 4236-4243*
- 3 Abdenebi Hafsia, Zitouni Bariza, **HADDAD DJAMEL**, Ben Moussa Hocine, George M. Andreadis, Abdessemed Soumia. *SOFC fuel cell heat production: Analysis. Energy Procedia 6 (2011) 643–650.*
- 4 H. Abdenebi, B. Zitouni, H. Ben Moussa et **HADDAD DJAMEL** « Effet de températures d’hydrogène sur le gradient thermique d’une SOFC planaire à anode supportée ». *Revue des Energies Renouvelables Vol. 14 N°1 (2011) 57 – 66.*
- 5 K.oulmi, H .Benmoussa, and **D. HADDAD**. «*Modeling of water transport in a proton exchange membrane for fuel cell (PEMFC) effect of porosity*», *JAAUBAS,Vol.4 (supplement),august 2007, 246-253.*
- 6 H. Ben moussa, **D. HADDAD**, K. Oulmi, B Zitouni, B. Mahmah et M. Belhamel, « *Modélisation et simulation numérique des transferts fluidique et thermique dans le canal, et couches cathodiques d’une PEMFC* ». *Revue des énergies renouvelables Vol.10 N°1 Avril 2007 ,139-156.*
- 7 **D. HADDAD**,H .Benmoussa, K.oulmi, et, B. zitouni. «*Multi modelisation electrochimique dans la cathode de la pile a combustible (pemfc)* », *international hydrogen energy congress & exhibition 13-15 july 2007, istabul/turkey ,page 232.*
- 8 **D.HADDAD**, H .Benmoussa, et K.oulmi. « *determination de la courbe de polarization a la cathode d’une pile a combustible pemfc* », *le premier colloque inernational de chimie (CNC-I) batna ,21-23 novembre 2007 , page-67*
- 9 **D.HADDAD**, H .Benmoussa, K.oulmi et B. zitouni. « *Simulation numérique de l’écoulement bidimensionnel transitoire des gaz dans le canal et la couche de diffusion cathodique d’une pile a combustible (pemfc)* », *in the second international workshop on hydrogen held on 27-29 october 2007, ghardaia algeria, page 34.*
- 10 K.oulmi, **D. HADDAD**,H .Benmoussa, et, B. zitouni. «*Multi modelisation electrochimique dans la cathode de la pile a combustible (pemfc)* », *in the second international workshop on hydrogen held on 27-29 october 2007, ghardaia algeria, page 35.*

# ***CHAPITRE 1***

## ***Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons***

## 1. Principe des piles à combustible de type PEMFC

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible est assez simple. Sa découverte est attribuée à William Grove, avocat anglais et chercheur amateur en électrochimie, en 1839. Il aurait d'abord effectué l'électrolyse de l'eau au moyen d'électrodes en platine poreux et d'acide sulfurique (électrolyte) selon l'expérience a de la Figure I.1.



**Figure I.1 :** Expériences de William Grove.

a : Electrolyse de l'eau, b : Recombinaison des deux gaz, pile à combustible.

Lors de l'électrolyse, l'eau est décomposée, sous l'action du courant électrique, en hydrogène et en oxygène qui sont recueillis dans les tubes à essais, selon le schéma de la Figure 1-1 a. Si l'on remplace alors la source de courant par un ampèremètre, un faible courant est observé comme sur la Figure 1-1 b. L'électrolyse a été inversée, tout comme le sens de circulation des électrons : l'oxygène et l'hydrogène se recombinent en produisant un courant électrique et de l'eau. C'est le principe de base des piles à combustible. Cependant, cette découverte est restée plus ou moins dans l'oubli tandis que se développaient les moteurs, les accumulateurs et les piles électriques. Ce n'est qu'au début des années 1960 que la technologie des piles à combustible a connu de grandes avancées, notamment pour ses applications dans le domaine spatial. Ces piles, d'une puissance de quelques kilowatts, ont servi de générateur pour les véhicules spatiaux habités Gemini en 1963 et Apollo en 1968. Les astronautes consommaient même l'eau produite par les piles !

Au cours des années 1970, les recherches menées sont essentiellement fondamentales et visent à améliorer les différents composants de la pile : membrane, électrodes, électrolyte, plaques de distribution... En 1970, DuPont met au point la membrane Nafion<sup>®</sup> qui sert d'électrolyte à une grande partie des piles de type PEM. Au début des années 1980, malgré

quelques réussites, les piles restent coûteuses, de faible durée de vie et trop peu compactes pour trouver une application commerciale. Les recherches s'essouffent et les travaux se ralentissent dans la plupart des pays. Au début des années 1990, les piles à combustible connaissent un regain d'intérêt, à cause de plusieurs facteurs :

- aggravation des problèmes environnementaux liés à l'effet de serre. Les piles présentent un avantage en terme de pollution : si on utilise de l'hydrogène produit par reformage, les rejets sont en principe plus faibles que dans les technologies concurrentes, et nuls si l'hydrogène est utilisé pur.
- progrès technologiques (membranes, catalyseurs...).
- développement des premiers prototypes.

Mais revenons au fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM. Bien que son principe soit identique à la pile de William Grove, sa technologie est optimisée pour offrir les meilleures performances. La réaction globale est la combustion de l'hydrogène (I.1), mais d'autres combustibles, tels que le méthanol ou l'éthanol pourraient être considérés.



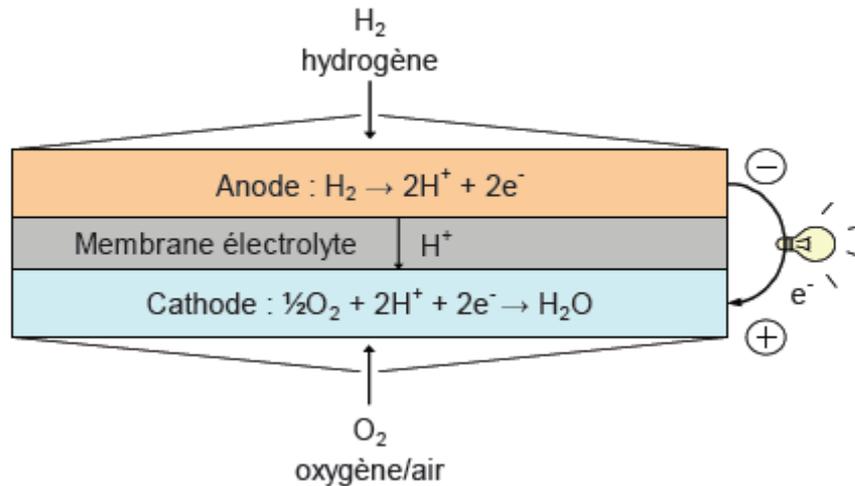
Contrairement aux combustions « classiques » (i.e. avec une flamme), l'opération s'effectue ici de manière contrôlée et la majeure partie de l'énergie chimique est convertie directement sous forme électrique plutôt qu'en chaleur. Sur chacune des électrodes se déroule l'une des demi-équations électrochimiques, à savoir à l'anode, l'oxydation de l'hydrogène :



Et, à la cathode, la réduction de l'oxygène qui consomme les protons et les électrons produits à l'anode :



L'ensemble est schématisé sur la Figure I.2.



**Figure I.2 :** Principe d'une pile à combustible de type PEM.

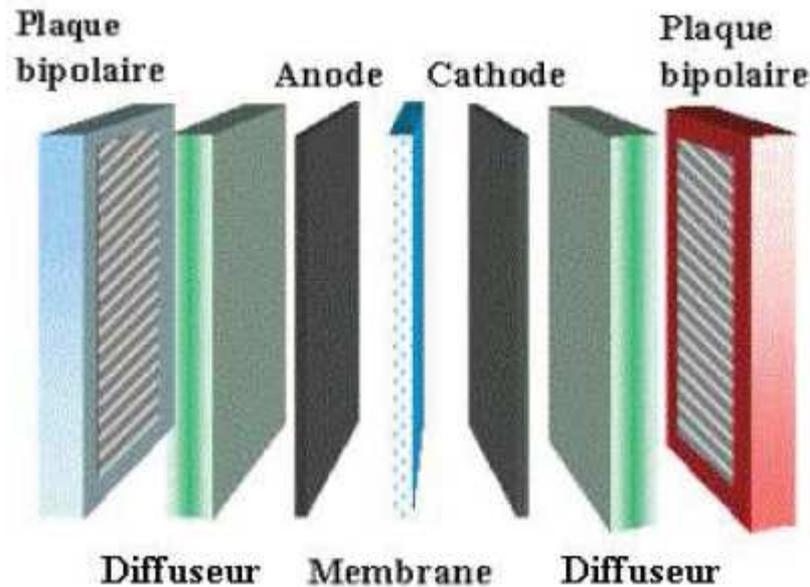
La membrane (électrolyte), qui sépare les deux électrodes, permet le passage des protons produits à l'anode, mais pas des électrons. Ainsi, pour rejoindre le compartiment cathodique, ces derniers doivent passer dans le circuit électrique externe. Aux températures de fonctionnement (à environ 100°C), les deux demi-réactions électrochimiques sont lentes et l'ajout d'un catalyseur est indispensable. Le plus couramment utilisé à la cathode est le platine qui est le « moins mauvais » catalyseur pour la réduction de l'oxygène en milieu acide. A l'anode, si l'hydrogène utilisé est pur, on fait généralement appel aussi au platine. Dans le cas d'une alimentation avec un gaz issu de reformage, la présence de monoxyde de carbone est catastrophique pour les électrodes en platine : celui-ci s'adsorbe de manière irréversible sur le catalyseur et empoisonne ses sites actifs. Pour éviter ce phénomène, on adjoint alors un autre métal au platine, tel que du ruthénium.

La PEMFC est une pile à combustible fonctionnant à basse température (< 100 °C), permettant ainsi un démarrage rapide et une grande souplesse de fonctionnement. Le principe est relativement simple et peut être décrit comme une électrolyse inverse : il s'agit d'une combustion électrochimique d'hydrogène et d'oxygène avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur.

## 2. Les éléments de la pile

Une cellule élémentaire produit une tension limitée, avec un maximum théorique à 1,23 V. Afin de produire une tension suffisante pour le fonctionnement d'applications

pratiques (type téléphonie ou automobile) une PEMFC sera constituée de plusieurs cellules élémentaires mises en série dont la tension sera fonction du nombre de cellules. Comme présenté sur la figure I.3, chaque cellule élémentaire se compose de deux plaques bipolaires assurant la collecte de courant ainsi que l'arrivée des gaz, de deux zones de diffusion permettant la diffusion des gaz jusqu'aux électrodes et d'un assemblage membrane/électrodes couramment appelé AME.



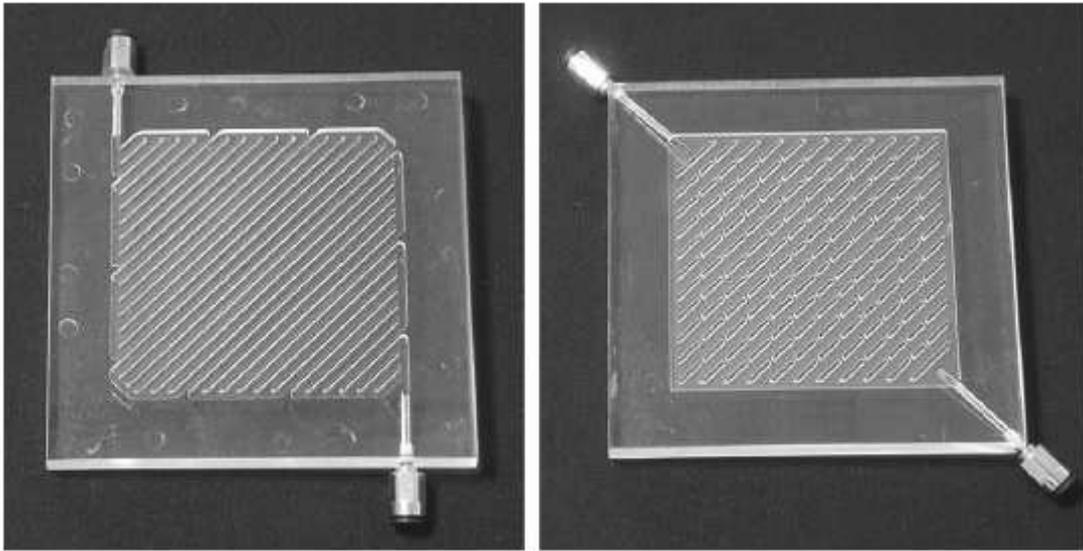
**Figure I.3 :** Vue éclatée d'une PEMFC

### 2.1. Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires marquent la frontière entre deux cellules élémentaires de pile et interviennent dans leur tenue mécanique. Elles assurent la collecte et la conduction du courant électrique de l'anode d'une cellule à la cathode de la cellule suivante d'où le nom de plaque bipolaire. Ceci nécessite une conductivité électrique la plus élevée possible. Elles assurent la séparation des gaz réactifs de part et d'autre en amenant l'oxygène du côté cathodique et l'hydrogène du côté anodique de la cellule suivante. C'est pourquoi elles doivent impérativement être imperméables aux gaz. Elles servent également à l'évacuation des gaz non consommés et de l'eau produite par la réaction. En plus d'une bonne conductivité électrique, elles doivent également avoir une conductivité thermique très importante de façon à évacuer la chaleur produite par la réaction d'oxydoréduction.

Les plaques bipolaires sont généralement réalisées dans un matériau à base de carbone (graphite). Ce matériau présente une forte conductivité électronique et une bonne résistance à la corrosion. Des microcanaux sont gravés à la surface de la plaque et présentent différentes

configurations. De nombreuses études se sont intéressées à l'influence des formes de ces microcanaux sur l'alimentation en gaz ainsi que sur l'évacuation de l'eau. On trouve ainsi des configurations en serpentins, en parallèle, en colonne,... Deux géométries différentes sont présentées sur la figure I.4.



**Figure I.4 :** Différentes configurations de micro canaux à la surface de plaques bipolaires

## 2.2. Les électrodes

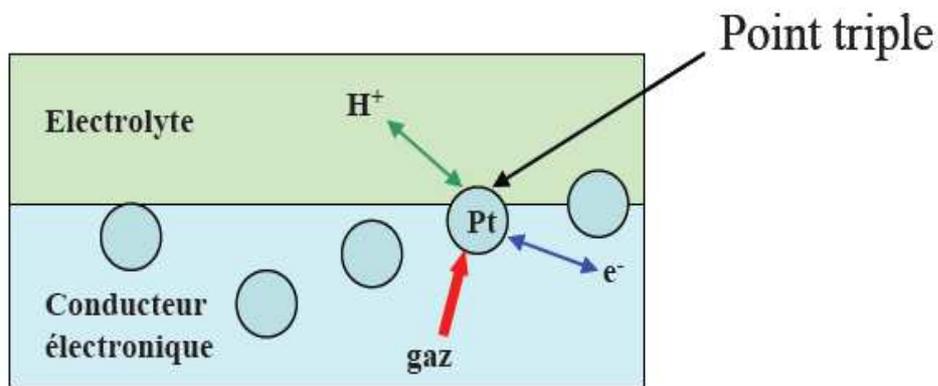
Les électrodes sont le lieu des réactions d'oxydation de l'hydrogène à l'anode et de réduction de l'oxygène à la cathode. Elles doivent assurer le transfert des protons issus de l'oxydation de l'hydrogène, des sites catalytiques de l'anode vers les sites catalytiques de la cathode via la membrane. D'autre part les électrons produits à l'anode doivent être redistribués à la cathode par l'intermédiaire du circuit externe. Par conséquent, les électrodes doivent être à la fois conducteur électrique et protonique. En plus, elles doivent aussi permettre le passage des gaz jusqu'aux catalyseurs. Les électrodes sont généralement structurées en deux parties : une première partie constituant la zone active, lieu des réactions électrochimiques et une seconde partie constituant la zone diffusionnelle qui assure l'approvisionnement de la zone active en gaz.

### 2.2.1. La zone diffusionnelle

La zone diffusionnelle (La couche de diffusion) est constituée d'une matrice poreuse permettant d'une part une répartition uniforme des gaz à la surface des électrodes. Elle est généralement réalisée à base de papier carbone tissé ou non présentant une forte porosité. De plus, elle assure un rôle dans la gestion de l'eau d'une pile en fonctionnement.

### 2.2.2. La zone active

Elle constitue un point clé dans les performances de la pile car c'est dans cette zone qu'ont lieu les réactions électrochimiques. Elle doit assurer simultanément une bonne conductivité ionique, une bonne conductivité électronique ainsi qu'une bonne activité catalytique. Afin de réunir ces différentes propriétés elle est constituée d'un mélange de carbone (permettant la conduction électronique), d'électrolyte (permettant d'assurer une continuité ionique entre l'électrode et l'électrolyte) et de platine (servant de catalyseur). Le transport des réactifs à travers la couche catalytique représente un autre facteur important à prendre en compte. En effet la distribution des pores au sein de la couche catalytique affecte fortement le transport des gaz. La réaction d'oxydation de l'hydrogène et la réaction de réduction de l'oxygène ne peuvent avoir lieu que dans des espaces confinés appelés points triples où sont réunis les protons, le gaz réactif, les électrons et le catalyseur comme représenté sur la figure I.5.



**Figure I.5 :** Représentation schématique d'un point triple

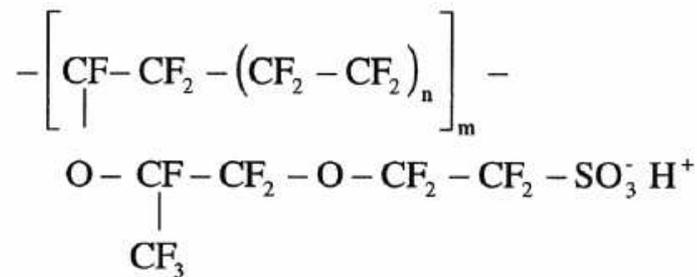
Plusieurs études ont été faites sur l'influence de la quantité d'électrolyte dans la couche active afin de trouver un compromis entre conduction ionique, conduction électronique et passage des gaz. Ils ont ainsi montré que le pourcentage d'électrolyte dans la couche active qui offrait les meilleures performances était d'environ 35 %. En effet, lorsque la quantité d'électrolyte est trop importante cela limite très fortement l'approvisionnement de la couche active en gaz et au contraire lorsque la quantité est trop faible le passage des protons dans l'électrolyte devient insuffisant.

### 2.3. L'électrolyte

L'électrolyte, ou la membrane constitue un des points critiques des PEMFC. Son rôle est multiple et les performances de la pile dépendent fortement de ses caractéristiques

mécaniques, électriques et chimiques. Elle permet d'une part la séparation des réactifs grâce à une faible perméabilité aux gaz et d'autre part d'isoler électroniquement l'anode de la cathode tout en assurant la conduction des protons. Son caractère isolant est très important car tout électron pouvant la traverser directement se traduit par une consommation de réactif sans production de courant ce qui a pour conséquence de réduire le rendement électrique global. A l'heure actuelle, les membranes polymères à structure perfluorée sont les plus utilisées dans le domaine des piles à combustible, garantissant à la fois une bonne isolation, une bonne conduction protonique et une bonne stabilité chimique en milieu oxydo-réducteur.

Ce type de membrane est composé d'une matrice de Polytetrafluoroéthylène PTFE (hydrophobe) et de chaînes pendantes perfluorées (hydrophiles) se terminant par un groupement acide sulfonique  $\text{SO}_3\text{H}$  comme représenté sur la figure I.6.



**Figure I.6 :** Structure chimique du Nafion®

Ce type de polymère est commercialisé par Dupont de Nemours sous l'appellation commerciale Nafion® et est utilisé dans de nombreuses applications, aussi variées que le traitement de surface des métaux, les batteries, les capteurs, l'électrolyse de l'eau, l'électrodéposition et bien entendu les piles à combustible.

Le groupe acide sulfonique se dissocie en présence d'eau. Avec l'augmentation de la teneur en eau, les protons dissociés  $\text{H}^+$  deviennent moins fortement liés à la molécule  $\text{SO}_3^-$  facilitant ainsi la conduction des protons. La quantité de groupements ioniques dans les membranes est habituellement traduite en terme de poids équivalent (EW) de polymère. On définit le poids équivalent comme le poids de la membrane par mole de sites actifs. Il correspond à l'inverse de la capacité d'échange ionique (IEC) représentant la quantité de groupements ioniques introduite par gramme de polymère sec.

Il est à noter que la conductivité protonique de la membrane est directement liée à la répartition et à la concentration en groupe acide, à la température de fonctionnement ainsi qu'à son état d'hydratation. Par conséquent, pour accroître sa conductivité protonique (et donc diminuer la résistance du système) une bonne humidification est indispensable. Les

groupements sulfonates de caractère hydrophile permettent de maintenir les molécules d'eau au sein de la membrane. Cependant, deux phénomènes tendent à réduire la quantité d'eau présente dans la membrane : d'une part le caractère hydrophobe de la matrice de PTFE l'empêche de conserver son eau et d'autre part les forces élastiques mises en jeu s'opposent au gonflement de cette dernière.

Les températures de fonctionnement des membranes Nafion sont limitées à 90 °C. En effet, pour des températures supérieures la membrane ne parvient plus à retenir l'eau et le transport des protons devient dès lors impossible. De plus, les contraintes mécaniques subites par la membrane à de telles températures peuvent engendrer des dégâts irréversibles comme l'apparition de fissures.

### 3. Théorie sur le fonctionnement d'une pile à combustible

#### 3.1. Thermodynamique et tension à vide

Une pile à combustible est un système thermochimique qui permet de transformer directement l'énergie chimique contenue dans les gaz en énergie électrique. La seconde loi de la thermodynamique implique que l'on ne peut espérer recueillir du système que la variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$ .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.4})$$

En effet une partie de l'énergie chimique disponible est transformée en chaleur, représentée ici par le terme  $T\Delta S$ . La variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  correspond au travail électrique  $W_{elec}$  fourni par la pile au cours de la réaction chimique. Ainsi on a :

$$W_{elec} = -\Delta G \quad (\text{I.5})$$

Le travail électrique correspond au produit de la charge électrique par la tension  $E$ :

$$W_{elec} = nF \cdot E_{th} \quad (\text{I.6})$$

Etant donné que pour chaque molécule d'hydrogène ayant réagi, deux électrons sont échangés ( $n=2$ ), on a :

$$E_{th} = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (\text{I.7})$$

$E_{th}$  : correspond à la tension théorique réversible de la pile à l'équilibre (à courant nul).

Pour une pile à combustible fonctionnant en hydrogène/oxygène, la variation d'énergie libre de Gibbs va être fonction de l'état dans lequel l'eau se trouve (liquide ou gazeux) ainsi que de

la température de fonctionnement de la pile. Pour de l'eau produite sous forme liquide dans des conditions standard (25 °C et 1 bar) l'énergie totale fournie au système est égale à:

$\Delta H = -285.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (PCS : pouvoir calorifique supérieur ou HHV dans la littérature (anglo-saxonne) Nous avons vu précédemment qu'une partie de l'énergie totale disponible est transformée en chaleur :

$$Q = T\Delta S = -48.6 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (\text{I.8})$$

Ainsi l'énergie électrique disponible est égale à :

$$\Delta G = \Delta G_{H_2O} - \Delta G_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta G_{O_2} \quad (\text{I.9})$$

Ce qui correspond à une tension réversible maximale de  $E = 1,23 \text{ V}$  (référence PCS). Il est à noter que comme la variation de l'énergie libre est fonction de la température, la tension réversible en dépendra également comme présenté sur le tableau I.1.

Forme de l'eau produite	Température [°C]	$\Delta \bar{g}_f$ [kJ/mole]	Max FEM [V]	Efficacité Limite %
Liquide	25	-237.2	1.23	83
Liquide	80	-228.2	1.18	80
Gaz	100	-225.3	1.17	79
Gaz	200	-220.4	1.14	77
Gaz	400	-210.3	1.09	74
Gaz	600	-199.6	1.04	70
Gaz	800	-188.6	0.98	66
Gaz	1000	-177.4	0.92	62

**Tableau I.1 :** Evolution de la variation d'énergie libre de Gibbs, de la tension réversible et du rendement thermodynamique

### 3.2. Rendements

- **Rendement énergétique maximal :**

Le rendement énergétique maximal ou rendement thermodynamique est défini comme le rapport entre le travail électrique fourni par la pile au cours de la réaction chimique et l'énergie totale apportée par les réactifs :

$$\eta = -\frac{W_{elec}}{\Delta H} = -\frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (\text{I.10})$$

Dans les conditions standard de température et de pression le rendement énergétique maximal est de 83 % (référence PCS). Comme on peut le voir sur le tableau I.1, le rendement énergétique dépend également de la température.

Rendement en tension : La tension théorique de 1,23 V n'est jamais atteinte dans une pile réelle. Ainsi, afin de comparer le potentiel réel de la pile avec le potentiel théoriquement atteignable on définit le rendement en tension :

$$\eta = \frac{E}{E_{th}} = -\frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (\text{I.11})$$

- **Rendement faradique :**

Bien que le nombre d'électrons réellement obtenus par moles de combustible ou de comburant ne soient pas toujours identiques au nombre théorique, on considère dans la plupart des cas que le rendement faradique d'une pile à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> est proche de 1.

- **Rendement en matière :**

Il permet de tenir compte du fait que tout le combustible ou comburant fourni à la pile ne participe pas à la réaction électrochimique. Le rendement en matière est défini comme le rapport entre la quantité de matière réellement utilisée pour générer de l'électricité et la quantité de matière totale fournie à la pile:

$$\eta = \frac{i}{n.F} * \frac{1}{n_g} \quad (\text{I.12})$$

Le rendement global de la pile à combustible est obtenu en tenant compte de tous ces rendements :

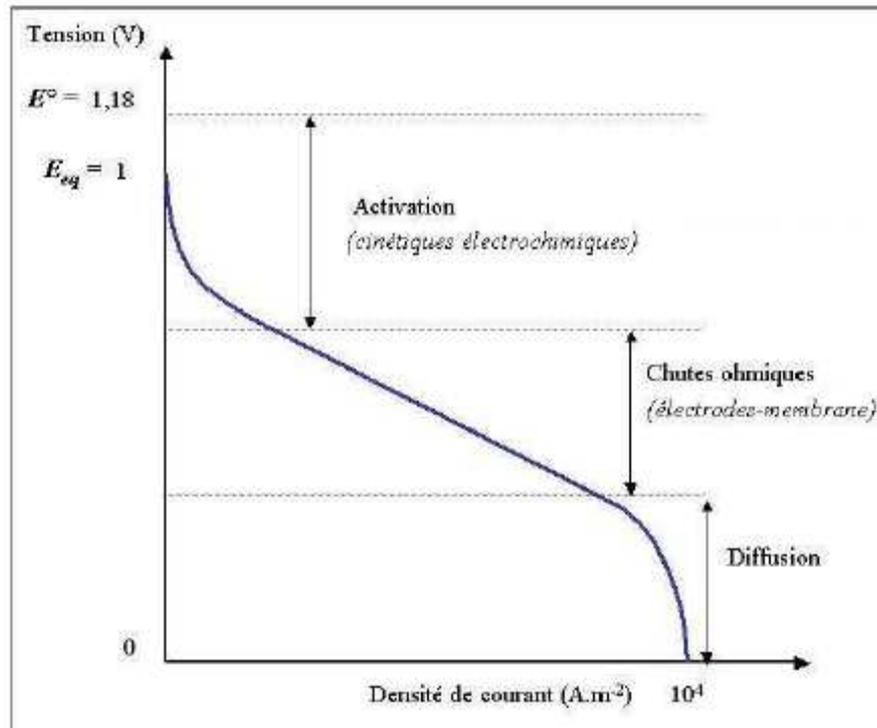
$$\eta_{global} = \eta_{nrj} \cdot \eta_{tension} \cdot \eta_{faradique} \cdot \eta_{matière} \quad (\text{I.13})$$

Pour une tension de fonctionnement de 0,7 V on peut estimer un rendement global aux alentours de 45 %.

### 3.3 Détermination de la tension en fonctionnement

Les rendements précédemment décrits ne sont jamais atteints en réalité. Les irréversibilités apparaissant en fonctionnement sont responsables d'une dégradation d'énergie

électrique en chaleur. Il faut notamment prendre en compte la résistance au transfert des protons dans la membrane et les pertes par activation dues aux cinétiques de réaction. Les différentes pertes de potentiel dans une cellule en fonctionnement peuvent être visualisées sur une courbe caractéristique courant-tension. Une illustration schématique de cette courbe est donnée sur la figure (I.7).



**Figure I.7 :** Mise en évidence des surtensions en fonctionnement sur une caractéristique courant- tension.

La tension à vide (ou à l'équilibre)  $E_{eq}$ , inférieure à  $E^0$ , est donnée par la relation de Nernst. Sur cette courbe de polarisation, il est possible de distinguer trois zones de fonctionnement. La première chute de potentiel aux faibles densités de courant est due aux cinétiques de transfert de charges à l'interface électrochimique. Nous verrons qu'une part d'énergie est nécessaire à l'amorçage des réactions d'oxydo-réduction aux électrodes. La partie linéaire traduit un comportement résistif aux densités de courant moyennes. Cette résistance est généralement attribuée à la résistance protonique de l'électrolyte. Enfin, aux fortes densités de courant, on peut observer une chute rapide du potentiel se traduisant par un courant limite. Les phénomènes responsables de cette chute de potentiel observée expérimentalement ne sont pas encore clairement identifiés, mais sont en général liés aux problèmes de diffusion des gaz jusqu'aux sites catalytiques. Il peut s'agir d'une alimentation insuffisante en gaz aux fortes densités de courant ou d'une gêne créée par la condensation de l'eau aux électrodes.

#### 4. Rappels électrochimiques

Avant de développer les calculs suivants, il n'est pas inutile de revenir sur certains elle-même d'électrochimie. Après un court rappel des conventions électrochimiques, la théorie du complexe active est introduite afin de pouvoir définir les constantes de vitesse de réaction mises en jeu dans la pile.

Dans le cas de réactions d'oxydo-réduction, les électrochimistes utilisent généralement les conventions suivantes pour la description d'un générateur :

- *A l'anode* se produit majoritairement la réaction d'oxydation (*A* : oxydant et *B* : réducteur) :



Où  $\nu_e$  est le nombre d'électrons échangés.

Le courant parcourant l'électrode est positif (les électrons partent) et le potentiel d'électrode est également positif

$$i_{ox} > 0 \quad V_a > 0 \quad (I.15)$$

- *A la cathode*, on a la réaction de réduction :



Et inversement, le courant parcourant la cathode est négatif (les électrons arrivent) ainsi que le potentiel d'électrode.

$$i_{red} < 0 \quad V_c < 0 \quad (I.16)$$

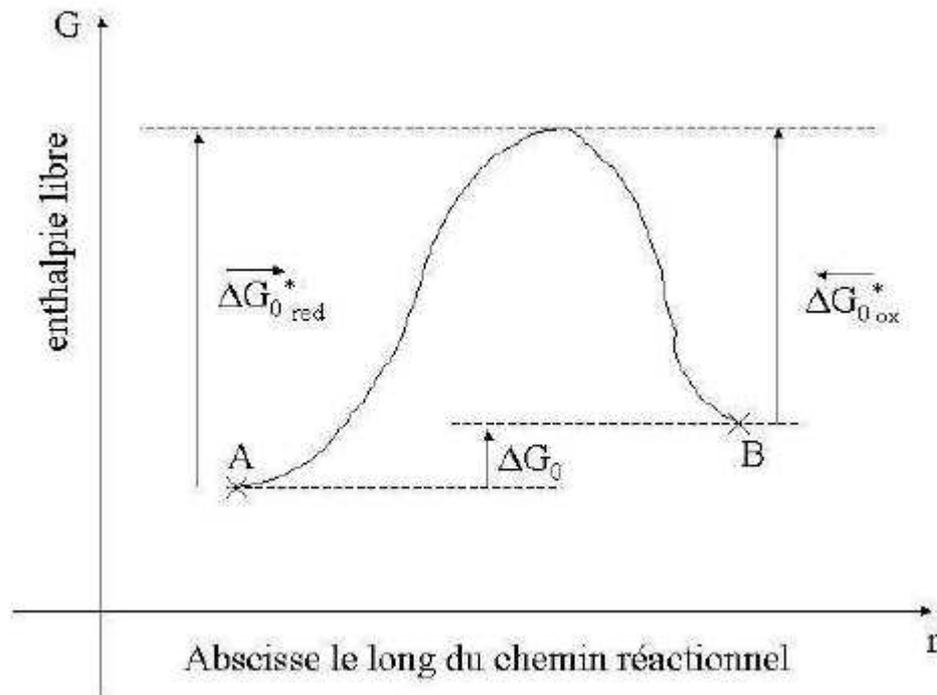
Remarquons que les flèches portées par les constantes de demi-réaction  $k_{ox}$  et  $k_{red}$  correspondent au sens de celles-ci (réactions réversibles)

#### Théorie du complexe active [Laps]

Pour tout type de réaction chimique ou électrochimique, le système constitue des réactifs et des produits de réaction évolue d'un état ; initial vers un état final. Le changement de configuration dans le système passe nécessairement par plusieurs états intermédiaires.

On peut montrer qu'il existe alors une configuration dans laquelle les liaisons entre les atomes sont faibles et l'énergie du système est maximale. Cet état du système est appelé complexe actif.

A chaque configuration du système correspond une énergie potentielle calculée sur la base des interactions atomiques. Cette énergie correspond à l'enthalpie libre du système. Si l'on considère le trajet d'énergie minimal parcouru par le système entre l'état initial et l'état final, appelée chemin réactionnel, il est possible de tracer la courbe de variation de l'énergie du système pendant la réaction (figure (I.8)).



**Figure I.8 :** Variation de l'énergie potentielle lors du passage de l'état initial *i* l'état final *f*.

Le sommet de la courbe correspond à l'énergie du complexe activé. C'est donc l'énergie que doit atteindre le système pour que la réaction soit possible. Le système doit donc passer une barrière traduite par les énergies d'activation  $\Delta G_{0Ox}^*$  et  $\Delta G_{0red}^*$ .

Si on se place sur une électrode de travail, les deux demi-réactions d'oxydo-réduction vont se produire simultanément compte tenu du caractère réversible de la réaction. A partir de l'étude des vitesses de réaction d'oxydation et de réduction et de la théorie du complexe active, on peut montrer que les densités de courant  $i_{ox}$  et  $i_{red}$  pour les réactions d'oxydation et de

réduction s'écrivent en fonction de la différence de potentiel entre l'électrolyte et l'électrode  $V$  [Gir] :

$$i_{ox} = \nu_e \cdot F \cdot k_{ox} \cdot c_B \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot \nu_e \cdot F \cdot V}{R \cdot T}\right) \quad (I.17)$$

$$i_{red} = -\nu_e \cdot F \cdot k_{red} \cdot c_A \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot \nu_e \cdot F \cdot V}{R \cdot T}\right) \quad (I.18)$$

Avec  $\nu_e$  le nombre d'électrons échangés par la réaction,  $k_i$  les vitesses de réaction d'oxydation et de réduction,  $c_A$  et  $c_B$  les concentrations en réactifs aux électrodes,  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge de la réaction d'oxydation. Cette écriture suppose que la somme des facteurs géométriques pour l'oxydation et pour la réduction est égale à 1 ( $\alpha_{ox} = \alpha$  et  $\alpha_{red} = 1 - \alpha$ ).

Ainsi, la densité de courant totale produite par la réaction électrochimique  $i$  est la somme des densités de courant produites par les réactions d'oxydoréduction à l'électrode :

$$i = i_{ox} + i_{red} \quad (I.19)$$

#### 4.1 Equation de Nernst

Cette équation, fondamentale en électrochimie, a été démontrée par le physicien-chimiste Walter Nernst à partir de considérations sur l'équilibre thermodynamique. Cette loi peut également être formulée à l'aide de l'approche cinétique présentement développée.

Si on se place à l'équilibre électrochimique, c'est-à-dire à l'abandon ou lorsque l'électrode ne produit aucun courant, le courant correspondant à la réaction d'oxydation est égal au courant de la réaction inverse de réduction en valeur absolue :

$$V = E^{eq} \quad , \quad i = 0 \quad , \quad i_{ox} = |i_{red}| = i^0 \quad (I.20)$$

Cet état d'équilibre correspond à une compensation exacte du transfert de charge dans un sens et dans l'autre de sorte que le transfert net est nul et que le système ne présente aucune évolution électrochimique. Cet état peut également être traduit par l'égalité des potentiels électrochimiques mis en jeu dans la réaction.

A partir des équations (I.20), il vient alors :

$$i^0 = \nu_e \cdot F \cdot k_{ox} \cdot c_B \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot \nu_e \cdot F \cdot E^{eq}}{R \cdot T}\right) = \nu_e \cdot F \cdot k_{red} \cdot c_A \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot \nu_e \cdot F \cdot E^{eq}}{R \cdot T}\right) \quad (I.21)$$

D'où pour une électrode à l'équilibre :

$$E^{eq} = \frac{R.T}{\nu_e.F} \cdot \ln \left( \frac{k_{red}}{k_{ox}} \cdot \frac{c_A}{c_B} \right) \quad (I.22)$$

Les concentrations  $c_A$  et  $c_B$  correspondent aux concentrations à l'équilibre (pour une pile à l'abandon) et sont donc égales aux concentrations imposées en entrée de pile : quand la pile ne fonctionne pas, les espèces ne sont pas consommées et par conséquent, leur concentration est uniforme dans toute la pile (égale à celle imposée par l'alimentation). Avec plus de rigueur, Il est possible d'éliminer les constantes de vitesses,  $k_{ox}$  et  $k_{red}$ , difficilement accessibles, par l'introduction de la variation d'enthalpie libre du système  $\Delta G_0$  :

$$E^{eq} = \frac{\Delta G_0(T)}{\nu_e.F} + \frac{R.T}{\nu_e.F} \cdot \ln \left( \frac{c_A}{c_B} \right) \quad (I.23)$$

## 4.2 Surtensions d'activation et de concentration

La densité de courant totale  $i$  peut s'écrire à l'aide de l'équation (I.19) :

$$i = \nu_e.F \cdot \left[ k_{ox} \cdot c_B \cdot \exp \left( \frac{\alpha \cdot \nu_e.F \cdot V}{R.T} \right) - k_{red} \cdot c_A \cdot \exp \left( -\frac{(1-\alpha) \cdot \nu_e.F \cdot V}{R.T} \right) \right] \quad (I.24)$$

Où  $V$  correspond au potentiel d'électrode

Pour éliminer les constantes de vitesses de réactions, il faut reprendre l'équation (I.21) qui introduit la densité de courant d'échange à l'équilibre  $i^0$  :

$$i = i^0 \left[ \frac{c_B}{c_B^*} \cdot \exp \left( \frac{\alpha \cdot \nu_e.F \cdot \eta}{R.T} \right) - \frac{c_A}{c_A^*} \cdot \exp \left( -\frac{(1-\alpha) \cdot \nu_e.F \cdot \eta}{R.T} \right) \right] \quad (I.25)$$

Où  $\eta$  est la surtension d'électrode ou l'écart à la tension d'équilibre :  $\eta = V - E^{eq}$ .

Cette écriture est bien connue sous le nom d'équation de Butler-Volmer.

Sous cette forme ou une autre équivalente, elle permet de lier les surtensions aux électrodes aux densités de courant locales. Si l'on se place aux fortes surtensions, il est possible de négliger une exponentielle, ce qui permet une écriture logarithmique de la surtension en fonction de la densité de courant et des concentrations en espèces réactives.

- Pour l'anode, ou la surtension est positive :

$$\eta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)\nu_e \cdot F} \left[ \ln \frac{i}{i_0^a} + \ln \frac{c_B^*}{c_B} \right] \quad (I.26)$$

- Pour la cathode, ou la surtension est négative :

$$\eta_c = -\frac{RT}{\alpha\nu_e \cdot F} \left[ \ln \frac{i}{i_0^c} \right] - \frac{RT}{\alpha\nu_e \cdot F} \left[ \ln \frac{c_A^*}{c_A} \right] \quad (I.27)$$

Ces équations permettent le calcul des surtensions aux électrodes en fonction de la densité de courant et des concentrations en gaz aux électrodes. Le premier logarithme traduit les surtensions d'activation et le second les surtensions de concentration.

Les surtensions de concentrations se traduisent alors par l'apparition d'un courant limite ou les réactifs ne sont plus suffisants pour alimenter la réaction. Pour cette valeur de courant, le potentiel de l'électrode s'annule rapidement.

### 4.3 Surtension ohmique

Les principales sources de surtensions ohmiques sont attribuées au transport des protons dans la membrane. Le transfert des protons dans la membrane dépend de la conductivité protonique de celle-ci. Il a été montré dans la littérature que la conductivité du Nafion est fortement dépendante de la température mais surtout de la teneur d'eau  $\lambda(C_{H_2O})$ . Plusieurs points de mesures expérimentaux et plusieurs corrélations en découlant ont été proposés.

Il faut noter une certaine dispersion des résultats en fonction de la température (pour une membrane baignée dans de l'eau liquide) tandis que celle-ci est moindre pour la variation dans la suite de notre modélisation, nous garderons la corrélation proposée par Springer pour le calcul de la résistance protonique de la membrane :

$$\sigma_{H^+} = (5.139 \cdot \lambda(C_{H_2O}) - 3.26) \cdot 10^{-3} \exp \left( 1263 \cdot \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (I.28)$$

Cette corrélation a été obtenue à partir d'une régression linéaire sur les résultats expérimentaux pour une membrane en équilibre avec de la vapeur d'eau à 30°C. La dépendance en fonction de la température est traduite par une exponentielle d'activation de type Langmuir. La résistance protonique ne peut évidemment être évaluée qu'après la connaissance du profil de teneur en eau dans la membrane. Il est donc nécessaire de disposer des résultats de la modélisation du transfert de masse.

La résistance protonique totale est alors estimée par intégration de la conductivité sur l'épaisseur de la membrane :

$$R_{ohm} = \frac{e_m}{\sigma} \quad (I.29)$$

On en déduit alors la chute de potentiel associée :

$$\eta_m = R_m \cdot i \quad (I.30)$$

#### 4.4 Tension totale d'une cellule

On peut alors écrire les potentiels de polarisation de chaque électrode pour le cas d'une PEMFC à partir équations précédentes (I.26) (I.27) (I.30) :

$$V = E^{eq} - \eta_a - \eta_c - \eta_m \quad (I.31)$$

Dans la bibliographie d'autre modèle électrochimiques on a été propose pour déterminer la tension totale. Les auteurs donnent des expressions empiriques aux polarisations (activation, diffusion, ohmique).

## ***CHAPITRE II***

# ***Recherche Bibliographique***

La détermination de la performance; la puissance de la pile, nécessite la compréhension du model électrochimique. Il s'agit de la courbe de polarisation courant tension ou courant puissance. La difficulté principale dans ce modèle est comment définir ou modéliser les champs de température et les concentrations des espèces ; l'hydrogène, l'oxygène et l'eau. Donc ce point est l'objectif de cette partie.

Actuellement, la conception/construction des PEMFC impose plusieurs points à discuter sur chaque partie de pile ; la couche de diffusion, la couche active (catalyseur) et la membrane.

## **1. Les modèles du PEMFC**

### **1.1. Couche de diffusion de gaz (GDL)**

Dans une pile à combustible de type PEMFC, les couches de diffusion doivent simultanément amener de manière homogène les gaz des canaux vers la zone active et évacuer les produits de la réaction. Pour cela, ce milieu doit posséder les propriétés suivantes [1] :

- Perméabilité aux réactifs et aux produits : l'amenée ou l'évacuation des composés se fait aussi bien dans la direction transversale que longitudinale,
- Conduction électronique : les électrons produits ou consommés à l'électrode sont transportés à travers le milieu depuis ou vers les dents des plaques bipolaires,
- Conduction de la chaleur : la chaleur produite au niveau de l'AME (Assemblage Membrane Electrolyte) est évacuée vers les plaques bipolaires dans lesquelles se trouve le circuit de refroidissement,
- Résistance mécanique et résistance de contact : le milieu supporte une partie des efforts de compression et un bon contact électrique et thermique avec les autres éléments doit être assuré.

Les couches de diffusion sont généralement des milieux poreux. La structure poreuse de ce milieu forme un réseau tridimensionnel de pores de tailles différentes. Ces pores sont remplis par un fluide ou un mélange de fluide. Les écoulements, la diffusion et la conduction dans ces milieux sont des phénomènes de transport compliqués, pour lesquels une modélisation rigoureuse est souvent impossible [2]. Par conséquent, aborder les problèmes selon une approche continue (donc à un niveau d'échelle très supérieur à celle du pore) peut se révéler adéquat pour une description du transport macroscopique. Néanmoins, cela ne permet pas d'expliquer toutes les observations expérimentales, dont certaines sont fonctions des caractéristiques des pores ou du comportement local du fluide. Afin de décrire correctement et

quantitativement les phénomènes de transport, il est alors nécessaire de bien définir la géométrie et les problèmes à résoudre.

Pour cela, on s'attache dans un premier temps à décrire physiquement les GDL et à identifier les paramètres importants pour l'étude des écoulements. À partir de ces informations, le transfert de matière est modélisé pour des écoulements monophasiques et diphasiques.

### 1.1.1. Transport monophasique des espèces dans les GDL

Le transport monophasique des espèces dans la couche de diffusion s'effectue soit par convection, soit par diffusion. La loi de Darcy est représentative des écoulements convectifs dans un milieu poreux. En supposant que les effets d'inertie et les effets de la gravité sont négligeables, elle s'écrit sous la forme suivante :

$$u = -\frac{K}{\varepsilon \cdot \mu} \nabla p \quad (\text{II.1})$$

Si la pression totale des gaz est constante dans tout le milieu poreux, il convient dans ce cas de considérer le transport des espèces par diffusion.

$$N_i = D_i \cdot \nabla C_i$$

Il existe trois mécanismes de transport diffusif :

- La diffusion moléculaire des espèces : les pores possèdent des tailles suffisamment grandes pour que seule la collision entre les molécules de gaz soit significative,
- La diffusion de Knudsen : le libre parcours moyen des molécules est plus grand que le rayon des pores et les collisions entre les molécules et la paroi sont importantes,

Le coefficient de diffusion de Knudsen été exprimé par la relation:

$$D_i^k = d_{pore} \frac{\xi}{3\varepsilon_{act}} \sqrt{\frac{8RT}{\Pi M_i}} \quad (\text{II.2})$$

$d_{pore}$  : Diamètre équivalent de pore.

$\xi$  : Tortuosité.

- La diffusion en surface : elle a lieu plus particulièrement dans des micropores lorsque les espèces gazeuses sont adsorbées en surface du milieu poreux.

Dans une GDL, le problème du transport monophasique se limite ici à la diffusion moléculaire.

Classiquement, la diffusion moléculaire d'une espèce est décrite par la loi de Fick. Dans le cas d'un mélange à deux espèces (mélange binaire), Krishna et Wesselingh [32] montrent les limites d'utilisation de la loi de Fick et justifient l'existence des lois de Maxwell-Stefan. Plus

généralement, les lois de Maxwell-Stefan établies pour un mélange binaire peuvent être étendues à des mélanges multi-espèces.

Lorsque le système n'est pas soumis à des forces électrostatiques ou centrifuges ainsi dans le cas de mélange gazeux à faible pression, les forces de frictions entre les molécules  $i$  et  $j$  compensent le gradient de l'espèce  $i$  par les équations de Maxwell-Stefan:

$$\nabla_{T,p} y_i = \sum_{j \neq i} \frac{(y_i \cdot N_j - y_j \cdot N_i)}{c \cdot D_{i,j}} \quad (\text{II.3})$$

Avec  $c = \sum_{i=1}^n c_i$  la concentration molaire totale du mélange et  $y_i = \frac{c_i}{c}$  la fraction molaire du

constituant  $i$ .  $D_{i,j}$  représente le coefficient de diffusion binaire de l'espèce  $i$  dans l'espèce  $j$ .

Les coefficients de diffusion binaire  $D_{i,j}$  peuvent être calculés grâce aux relations établies par Slattery et Bird [4] :

$$D_{i,j} = \frac{a}{p} \left( \frac{T}{\sqrt{T_i^c \cdot T_j^c}} \right)^b (p_i^c \cdot p_j^c)^{1/3} (T_i^c \cdot T_j^c)^{5/12} \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \quad (\text{II.4})$$

Dans le cas de deux gaz,  $a=0,2745 \cdot 10^{-3}$  et  $b=1,832$ . Si l'un des constituants est de la vapeur d'eau,  $a=0,364 \cdot 10^{-3}$  et  $b=2,334$ . La relation (II.4) montre que les coefficients de diffusion dépendent de la température et sont proportionnels à l'inverse de la pression. La masse molaire, la température critique et la pression critique de chaque constituant (oxygène, vapeur d'eau, azote et hydrogène) sont données dans le Tableau II.1.

Espèces	M[g.mol <sup>-1</sup> ]	Tc[K]	Pc[bar]
<b>O<sub>2</sub></b>	31.999	154.35	50.4
<b>H<sub>2</sub>O</b>	18.015	647.3	221.2
<b>N<sub>2</sub></b>	28.013	126.05	33.93
<b>H<sub>2</sub></b>	2	33.3	12.8

**Tableau II.1** : Masse molaire, température critique et pression critique des gaz.

### 1.1.2. Diffusion moléculaire multi espèce dans un milieu poreux

Dans un milieu poreux, les équations de Maxwell-Stefan restent valables et s'écrivent :

$$\nabla_{T,p} y_i = \sum_{j \neq i} \frac{(y_i \cdot N_j - y_j \cdot N_i)}{c \cdot D_{i,j}^{eff}}$$

Avec  $D_{i,j}^{eff}$  un coefficient de diffusion binaire effectif, tenant compte de la limitation de la diffusion due à la présence du solide. De nombreux modèles ont été élaborés pour représenter la diffusivité effective des milieux poreux [5-12] en fonction, entre autres, de la tortuosité des milieux poreux, de la saturation en liquide et de la porosité. Si le milieu poreux est homogène, les coefficients de transport macroscopiques peuvent être obtenus à partir des coefficients de transport microscopiques grâce à un changement d'échelle. Dans ce cas, le coefficient de diffusion binaire effectif est déterminé par :

$$D_{i,j}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_{i,j} \quad (\text{II.5})$$

Néanmoins, la quantification de la tortuosité moyenne  $\tau$  d'une GDL reste difficile. D'autres modèles ne font intervenir que la porosité du milieu. L'approche de Bruggeman a été largement adoptée dans la littérature des piles à combustible [5-10]. Pour un milieu poreux composé de billes, il vient :

$$D_{i,j}^{eff} = \varepsilon^{1.5} \cdot D_{i,j} \quad (\text{II.6})$$

Deux autres corrélations ont été fournies par Mezedur et al [11] pour des milieux granulaires avec une taille de pore variable :

$$D_{i,j}^{eff} = \left(1 - (1 - \varepsilon)^{0.46}\right) \cdot D_{i,j} \quad \text{pour } \varepsilon < 0.3 \quad (\text{II.7})$$

et par Tomadakis et Sotirchos [46] qui utilisent une théorie de la percolation pour un milieu poreux fibreux ordonné :

$$D_{i,j}^{eff} = \varepsilon \cdot \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p}\right)^\alpha \cdot D_{i,j} \quad (\text{II.8})$$

Pour un milieu possédant une forte anisotropie, telles que les couches de diffusion, Nam et Kaviani [8] suggèrent d'utiliser respectivement les paramètres  $\varepsilon_p = 0.11$  et  $\alpha = 0.521$  ou  $\alpha = 0.785$  pour les coefficients de diffusion longitudinale et transversal. Kramer et al. [13] montrent que cette formulation est particulièrement bien adaptée aux GDL de pile à combustible.

### 1.1.3. Modèles d'écoulement diphasique

Dans la littérature des PEMFC, les écoulements diphasiques de matière sont modélisés soit à l'aide de la théorie des mélanges multiphasiques (modèle  $M^2$  – Multiphase Mixture Model [17]), soit via la théorie de Darcy généralisée (modèle MFM – Multiphase Flow Model). Le modèle  $M^2$  a été beaucoup utilisé dans des travaux de simulation numérique [7, 14, 18-20]. Dans le cas simple d'une GDL isotherme dans laquelle les transferts sont monodimensionnels, la résolution du problème conduit à une équation différentielle non linéaire du premier ordre [20]. Le modèle MFM est développé ci-dessous et consiste à écrire les équations de la mécanique des fluides pour chacune des phases. Dans le cas d'un écoulement en régime permanent et d'un milieu non déformable, les équations gouvernant le transport des espèces s'écrivent :

- Conservation de la masse :

$$\nabla \cdot (\rho_v u_v) = \bar{m}_v \quad (\text{II.9})$$

$$\nabla \cdot (\rho_l u_l) = -\bar{m}_v \quad (\text{II.10})$$

Avec  $m_v$  le taux de transfert de masse d'une phase vers l'autre.

- Conservation du moment :

$$u_l = -\frac{K.k_{rl}}{\mu_l} \cdot \nabla p_l \quad (\text{II.11})$$

$$u_g = -\frac{K.k_{rg}}{\mu_g} \cdot \nabla p_g \quad (\text{II.12})$$

Une variante du modèle MFM consiste à supposer la pression de la phase gazeuse constante sur toute la GDL : c'est le modèle UFT (Unsaturated Flow Theory). Les équations (II.11) et (II.12) deviennent alors :

$$u_l = \frac{K.k_{rl}}{\mu_l} \cdot \nabla p_l \quad (\text{II.13})$$

$$u_g = 0 \quad (\text{II.14})$$

La vitesse convective de la phase gazeuse est nulle. En revanche, chacune des espèces est transportée par diffusion.

- Conservation des espèces :

Dans le cas d'écoulements diphasiques, le titre de l'eau dans la phase vapeur est constant, égal au titre de saturation du fait de l'équilibre thermodynamique entre les phases liquide et vapeur. Si la phase gazeuse est composée de deux espèces (vapeur d'eau et

hydrogène/oxygène), les titres des espèces sont alors fixés. Par contre, si trois espèces composent la phase gazeuse, alors il est nécessaire de poser le problème de la conservation des espèces. Généralement, ce problème se résout soit par les lois de Fick, soit par les équations de Maxwell-Stefan.

La résolution complète du modèle MFM peut être compliquée, mais elle se simplifie en supposant que la pression de la phase gazeuse est constante : cela constitue le modèle UFT (Unsaturated Flow Theory). Le modèle UFT a été utilisé pour modéliser les écoulements diphasiques dans les GDL [9, 10, 21-23].

### 1.2. Catalyseur :

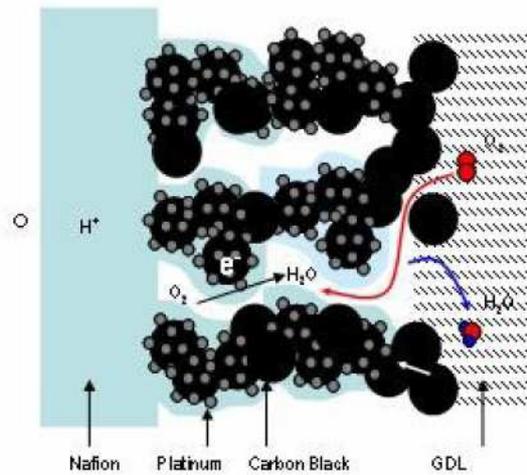
Les électrodes, ou couches actives, sont le lieu des demi-réactions électrochimiques dans les PEMFC. À l'anode, l'hydrogène est oxydé, tandis que l'oxygène est réduit à la cathode. Durant le fonctionnement, les réactions électrochimiques doivent être rapides et pas trop pénalisantes électriquement. Or, un des problèmes essentiels des piles à combustible à basse température ( $T < 90^\circ\text{C}$ ) est la faible réactivité électrochimique des gaz réactifs, en particulier de l'oxygène. Cela se traduit par des vitesses de réaction faibles. La cinétique des demi-réactions ne peut être augmentée qu'en appliquant un potentiel d'électrode éloigné du potentiel d'équilibre (surtension élevée) et/ou en introduisant un catalyseur au niveau de l'électrode.

Lors du fonctionnement des PEMFC, une électrode doit permettre trois types de transport [24]:

- Le transport des protons entre la membrane et le catalyseur,
- Le transport des électrons entre les collecteurs de courant (via les GDL et les plaques bipolaires) et les deux zones réactionnelles,
- Le transport des gaz réactifs et des produits.

Il est donc essentiel que la fabrication d'une électrode conduise à un système permettant le transport de charges et de matière. Pour assurer la diffusion des gaz réactifs vers les zones actives, les électrodes des piles PEM sont poreuses. Le catalyseur doit être en contact direct avec un conducteur ionique (l'électrolyte) et avec un conducteur électronique (carbone). La coexistence en un point des trois phases (gaz, électrolyte, carbone + platine) garantit un bon fonctionnement de l'électrode.

Une représentation schématique des électrodes est donnée sur la Figure 3.12.



**Figure II.1** : Représentation schématique d'une électrode de PEMFC.

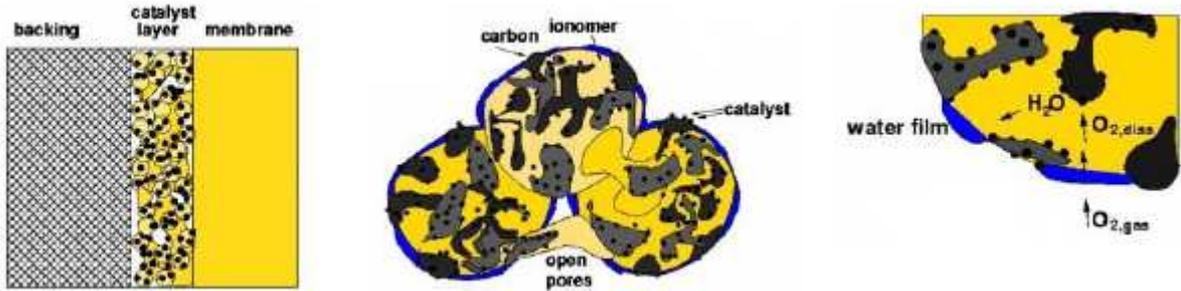
La modélisation du transport et de la cinétique dans les couches catalytiques (en particulier à la cathode) est un outil d'analyse et d'optimisation. L'objectif est de reproduire les résultats expérimentaux en se basant sur un modèle physico-chimique et une description géométrique des électrodes. Dans cette partie, on s'attache dans un premier temps à présenter les procédés de fabrication et d'en déduire les structures résultantes. Ensuite, la réaction électrochimique est étudiée.

Enfin, on s'intéresse plus particulièrement à la modélisation du fonctionnement des électrodes et à l'influence de l'eau liquide.

### **1.2.1 Modélisation du fonctionnement du catalyseur :**

Les électrodes possèdent une structure volumique et poreuse et la surface de catalyseur disponible pour les demi-réactions électrochimiques est environ cent fois supérieure à la surface géométrique de l'électrode. Une description géométrique des électrodes est donc complémentaire à la description physico-chimique des phénomènes. On peut distinguer plusieurs types de modèles géométriques :

Les modèles volumiques d'agglomérat [22, 23, 27-30], les modèles volumiques macrohomogènes [31, 32] et les modèles surfaciques [6, 15, 33, 34]. Parmi les trois approches, le modèle d'agglomérat est sans doute le plus détaillé dans sa description. La structure volumique de l'électrode est modélisée par un ensemble d'agglomérats sphériques [25, 27-30] ou cylindriques [22]. Un agglomérat contient l'ensemble des éléments solides de l'électrode pour former un ensemble homogène et continu. Les particules de platine sont disposées en surface de la poudre de carbone et baignent partiellement dans l'électrolyte. Chaque agglomérat est entouré par la phase fluide. Une représentation schématique de l'agglomérat est donnée sur la Figure II.2.



**Figure II.2 :** Représentation géométrique d'une électrode composée d'agglomérats.

Pour ce modèle d'agglomérat, les phénomènes suivants sont considérés :

- le transport de la phase gazeuse dans les pores : les lois de diffusion de Maxwell-Stefan, incluant cette fois la diffusion de Knudsen, sont utilisées pour déterminer la concentration en oxygène dans la phase gazeuse au contact de l'agglomérat.
- la dissolution des réactifs dans l'électrolyte : la loi de Henry permet de calculer la fraction molaire d'oxygène dans la phase électrolyte en fonction des pressions partielles.
- la diffusion des réactants dans l'électrolyte. Une loi de diffusion de type Fick permet de déterminer la concentration en oxygène dissous à l'interface électrolyte-agglomérat.
- la consommation simultanée des réactifs dans l'agglomérat : le taux de la réaction est fonction de la concentration en oxygène à l'interface agglomérat/électrolyte et d'un facteur de rugosité dépendant de la géométrie de l'agglomérat. La cinétique de la réaction est généralement décrite par la loi de Butler-Volmer.
- le transport des protons décrit par la loi d'Ohm connaissant la conductivité protonique de l'électrolyte en fonction de son taux d'hydratation.
- le transport des électrons dans le carbone, décrit par la loi d'Ohm.

Le modèle d'agglomérat propose une description très détaillée des phénomènes se produisant dans l'électrode, mais nécessite la connaissance de nombreux paramètres. Également volumiques, les modèles macrohomogènes (ou Gas Diffusion Electrode) tiennent compte du transport des gaz dans les pores de l'électrode, mais pas dans l'électrolyte, limitant ainsi le nombre de paramètres inconnus. Bien que représentant la géométrie tri-dimensionnelle des couches catalytiques, ces deux modèles volumiques d'électrodes ne sont pas faciles à utiliser lors d'une modélisation globale des PEMFC.

Une alternative consiste donc à considérer les couches catalytiques comme des interfaces. Le transport des espèces n'est certes pas modélisé, mais la cinétique des demi-réactions est prise en compte par les lois de Butler-Volmer ou de Tafel. La formulation de Tafel est parfois modifiée par un facteur de rugosité  $\gamma$ , qui prend en compte le rapport entre la surface active et la surface macroscopique de l'électrode :

$$\eta = b \cdot \ln \left( \frac{i}{\gamma \cdot i_0} \right) \quad (\text{II.15})$$

La valeur de ce facteur de rugosité  $\gamma$  se situe autour de 100 [26, 35].

Récemment, Harvey et al. [36] ont mené une étude comparative entre les trois modèles géométriques. Les différences entre les modèles macrohomogène et d'agglomérat sont dues à la prise en compte (ou pas) du transport de matière dans l'agglomérat. Les prédictions données par ces deux modèles ne dévient que pour les fortes densités de courant, compte tenu de la limitation de la diffusion des réactifs dans l'électrolyte. Dans des conditions nominales de fonctionnement, le modèle macrohomogène possède un comportement « Tafelien ».

Comparés aux modèles volumiques, les modèles surfaciques prédisent les surtensions les plus faibles, car ils ne tiennent pas compte des pertes ohmiques ni des pertes liées au transport de matière dans les électrodes. Néanmoins, une alternative consiste à tenir compte du transport de masse dans les modèles surfaciques par l'intermédiaire d'un courant limite.

### 1.3. Membrane

Dans cette partie, on étudie les phénomènes de transport couplés d'eau et de charges dans les membranes. Après une courte introduction sur les différents types de membrane utilisés dans les piles à combustible, on se concentre plus particulièrement sur les membranes perfluorosulfonées et les différentes approches utilisées pour modéliser les transferts couplés d'eau et de charges.

Dans une pile en fonctionnement, des protons sont produits à l'anode suite à l'oxydation de l'hydrogène et doivent rejoindre la cathode où ils se recombinent avec l'oxygène pour former de l'eau. L'électrolyte sert de support au transport des protons et doit posséder les propriétés suivantes :

- une bonne conduction ionique,
- l'imperméabilité aux gaz pour éviter toute combustion directe du carburant,

- une bonne tenue mécanique et chimique,

Dans les piles à combustible, la membrane Nafion doit transporter les protons de l'anode vers la cathode. Ces membranes étant hydratées, le transport de l'eau doit être pris en compte également. Dans cette partie, on ne s'intéresse qu'à la modélisation des phénomènes de transport dans le Nafion. L'objectif est de décrire les phénomènes élémentaires de transport et d'en déduire les propriétés du transport macroscopique.

La modélisation à l'échelle macroscopique du transport de charge et de matière dans la membrane doit fournir des informations globales tout en tenant compte des mécanismes à l'échelle microscopique. Le transport des protons et de l'eau est régi par des équations générales, dont la résolution dépend des conditions aux interfaces, et s'exprime en fonction de paramètres mesurés sur lesquels il existe une incertitude. Deux types de modèles macroscopiques font référence dans la littérature [39] : le modèle diffusif de Springer [42] et le modèle hydraulique de Bernardi et Verbrugge [43, 44]. Généralement, ces modèles sont détaillés dans des articles de synthèse traitant plus spécifiquement de la modélisation globale des performances d'une pile à combustible [45-48].

### 1.3.1. Modèle hydraulique

Le modèle hydraulique provient des travaux théoriques de Pintauro et Verbrugge [49]. Ils proposent une description quantitative de l'équilibre d'une membrane baignant dans une solution acide. Appliqué aux membranes PFSA (PerFluoroSulfonic Acid) placées dans un réservoir d'acide sulfurique, ce modèle a été validé expérimentalement par Verbrugge et Hill [40, 50]. Les concentrations des espèces dans les pores sont quantifiées à l'aide de radiotraceurs et sont proches de celles déterminées théoriquement par le modèle. Une fois validé, Bernardi et Verbrugge [43, 44] ont adapté ce modèle à des solutions diluées dans un milieu poreux et l'ont appliqué aux membranes de pile à combustible pour définir des coefficients de transport macroscopique.

Tel qu'il a été formulé par Bernardi et Verbrugge, le modèle hydraulique suppose la coexistence d'une phase solide (membrane) et d'une phase liquide (eau + protons). La phase solide est supposée inerte. Le déplacement de la solution chargée dans la membrane est le résultat de l'action d'un champ électrique et d'un gradient de pression. La vitesse moyenne de la solution électrolytique est donnée par l'équation de Schlögl [51, 52] :

$$\langle u \rangle = -\frac{K_P^{BV}}{\eta_w} \nabla p_b - \frac{K_\phi^{BV}}{\eta_w} C_f \cdot F \cdot \nabla \phi \quad (\text{II.16})$$

Où  $K_p$  et  $K_\phi$  désignent les perméabilités hydraulique et électrocinétique.  $C_f$  est la concentration en charges fixes dans la membrane et  $p$  est la pression de l'eau liquide dans le pore. La viscosité dynamique de l'eau  $\eta_w$  est supposée uniforme.

Le mouvement des protons est engendré essentiellement par le déplacement du fluide. Le flux de protons peut être modifié par un phénomène de diffusion sous l'action d'un gradient du potentiel électrochimique  $\tilde{\mu}_{H^+}$  et il alors est donné par l'équation de Nernst-Planck :

$$\langle N_{H^+} \rangle = c_{H^+} u - D_{wH^+}^* F \frac{c_{H^+}}{RT} \nabla \phi \quad (\text{II.17})$$

avec  $D_{wH^+}^*$  le coefficient de diffusion effective des protons dans l'eau. Si la concentration  $c_{H^+}$  est supposée uniforme dans la membrane, seul un gradient de potentiel électrique induit le déplacement par diffusion des particules chargées : on parle de migration.

La densité de courant est donnée par :

$$i = F \cdot N_{H^+} \quad (\text{II.18})$$

La conductivité ionique est définie par le ratio  $i / \nabla \phi$  :

$$k = F^2 \cdot c_{H^+} \cdot \frac{K_\phi}{\eta_w} \cdot C_f + D_{wH^+}^* F^2 \cdot \frac{c_{H^+}}{RT} \quad (\text{II.19})$$

Pour utiliser le modèle hydraulique dans un modèle global de piles à combustible, il est nécessaire de connaître les conditions aux limites. Bernardi et Verbrugge utilisent ce modèle de transport pour une membrane baignant dans de l'eau liquide. Cela implique de considérer une continuité de la pression du liquide aux interfaces. Dans ce cas, les membranes sont vraisemblablement très hydratées. Si les membranes sont moins hydratées, Weber et Newman [41] suggèrent de décrire le transport des espèces dans la membrane à l'aide du modèle dit diffusif, présenté ci-dessous.

### 1.3.2. Modèle diffusif

Contrairement au modèle hydraulique, le modèle diffusif suppose la membrane formée d'une seule phase homogène. De nombreux modèles sont basés sur cette hypothèse, dont les plus répandus ont été établis par Fuller et Newman [53] et par Springer et al. [42]. Le modèle de Fuller et Newman [53] se base sur la théorie des solutions concentrées. Elle a été mise en équation pour les membranes Nafion par Pintauro et Bennion [54]. Ce formalisme a également été repris plus récemment par Janssen [55] et Weber et Newman [39]. Toutefois,

Meyers [66] remarque qu'il n'est pas possible dans ce cas de caractériser le transport dans une membrane subissant un gradient de pression à ces extrémités.

Le modèle de Springer [42] est basé sur la théorie des solutions diluées. Cette théorie considère uniquement les interactions entre les espèces dissoutes (eau et protons) et le solvant (membrane) [56]. Dans la théorie des solutions diluées, le transport des espèces résulte de phénomènes de migration, de diffusion et de convection et le flux de l'espèce  $i$  est donné par :

$$N_i = -Z_i \cdot \frac{D_i}{RT} \cdot F \cdot c \cdot \nabla \phi - D_i \cdot \nabla c_i + c_i \cdot v \quad (\text{II.20})$$

En l'absence de gradient de concentration en protons dans la membrane, le transport des protons par diffusion s'annule également et l'équation (16) se limite alors à la loi d'Ohm :

$$i = -k \nabla \phi \quad (\text{II.21})$$

Avec  $k$  la conductivité ionique de la membrane. Contrairement au modèle hydraulique, le déplacement de la solution chargée ne contribue en rien à la densité de courant. En revanche, le flux de protons induit un mouvement d'eau dans la même direction : le flux électroosmotique.

Ce flux résulte d'interactions entre les protons et les molécules d'eau. Dans la littérature, un coefficient électro-osmotique  $\xi$  est défini comme le nombre de molécules d'eau accompagnant chaque proton lors de son transport [57] :

$$\xi = \frac{n_{H_2O}}{n_{H^+}} \quad (\text{II.22})$$

Le flux électro-osmotique  $N_w^{osmose}$  est directement proportionnel au flux de protons dans la membrane et s'exprime par :

$$N_w^{osmose} = \xi \cdot \frac{i}{F} \quad (\text{II.23})$$

L'eau est une espèce électriquement neutre :  $Z_w = 0$ . D'après l'équation (16), le transport de l'eau se produit aussi par diffusion et le flux diffusif  $N_w^{Diff}$  est donné par :

$$N_w^{Diff} = -D_w^m \cdot \nabla c_w \quad (\text{II.24})$$

Où  $D_w^m$  et  $c_w$  sont respectivement le coefficient de diffusion de l'eau et la concentration en eau dans la membrane.  $c_w$  est reliée à la teneur en eau de la membrane  $\lambda$  par la relation (23).

Springer et al. [42] supposent finalement que le flux d'eau  $N_w$  dans la membrane est la somme des flux électro-osmotique et diffusif :

$$N_w = N_w^{Osmose} + N_w^{diff} \quad (II.25)$$

Le modèle de Springer a largement été utilisé dans la littérature traitant des PEMFC. Dans le cas des membranes Nafion, les paramètres de transport  $k$ ,  $\xi$ , et  $D_w^m$  s'expriment généralement en fonction de la teneur en eau  $\lambda$  et de la température  $T$ . Une étude bibliographique montre qu'il existe une multitude d'expressions pour les coefficients de transport [37, 38, 42, 53, 58-65].

Pour des membranes Nafion, la conductivité ionique  $k$  est de l'ordre de  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ , le coefficient électro-osmotique  $\xi$  est compris entre 1 et 5 et le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane  $D_w^m$  est de l'ordre de  $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Néanmoins, il existe une forte disparité entre les différentes valeurs des coefficients de transport et cela peut conduire à des résultats hétérogènes.

## 2. Descriptions des transferts thermiques

L'énergie est transportée par la conduction et la convection dans les trois phases (solide, liquide, gaz). Les effets des pertes ohmiques, Entropie des demi-reactions, Activation électrochimique des réactions et Sorption de l'eau sont pris en considération par un terme additionnel de source dans l'équation d'énergie.

$$\frac{\partial((\rho C_p)^{eff} T)}{\partial t} + \overline{div}((\rho C_p)^{eff} \cdot \vec{U} \cdot T) = div(\lambda^{eff} grad(T)) + Q_T \quad (II.26)$$

### 2.1 Sources d'énergie thermique

La localisation et la quantification des sources (ou puits, dans certains cas) de chaleur est capitale pour la modélisation des transferts de chaleur. L'analyse thermodynamique permet de montrer le lien entre les surtensions électriques et les dégagements de chaleur. L'énergie introduite dans la pile (enthalpie des composants) se répartit entre l'énergie électrique produite (utile) et l'énergie dégradée en chaleur.

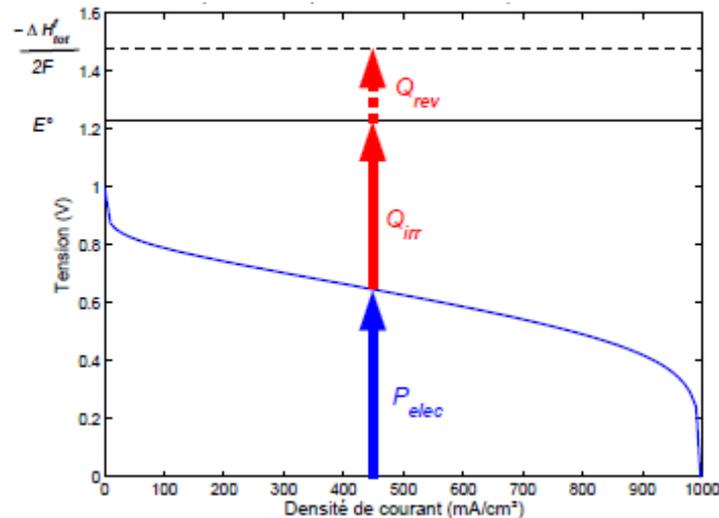


Fig. IV.3 Evolution des puissances dissipées et utiles en fonction de la densité de courant.

L'enthalpie de formation des gaz d'alimentation constitue l'énergie mise à disposition du système. En fonctionnement idéalement réversible, seul l'enthalpie libre des gaz peut être convertie en électricité ; le reste constitue un dégagement de chaleur réversible (chaleur de réaction). Puis, en fonctionnement réel, les irréversibilités électrochimiques, traduites par des surtensions aux électrodes, diminuent la puissance électrique récupérée et produisent un dégagement de chaleur irréversible supplémentaire. Ainsi, les sources de chaleur sont intimement liées au transfert de charge.

L'effet Joule dû à la résistivité protonique de la membrane se traduit par une source de chaleur volumique répartie dans son épaisseur, et les différents phénomènes physico-chimiques aux électrodes sont responsables de dégagement (ou d'absorption) de chaleur. Les sources apparaissant aux interfaces membrane/diffuseur se composent de trois contributions :

- une part réversible correspondant aux demi réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène,
- une part irréversible associée aux surtensions aux électrodes,
- et enfin une part correspondant aux phénomènes de sorption de l'eau dans la membrane. C'est ici la seule source qui dépend de l'équilibre massique, et non du régime électrique.

La complexité de ces phénomènes rend l'estimation des quantités de chaleur dissipées difficile, et des incertitudes planent toujours dans la littérature.

➤ **Effet Joule**

L'effet Joule est provoqué par la résistance au transfert protonique dans la membrane. Les différentes corrélations de la littérature pour le calcul de la résistance en fonction des conditions de fonctionnement.

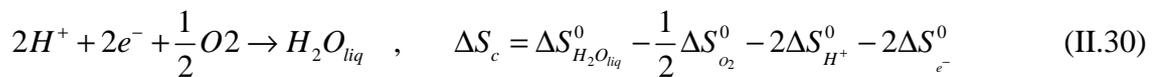
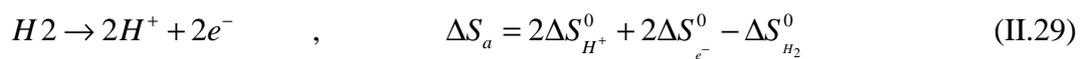
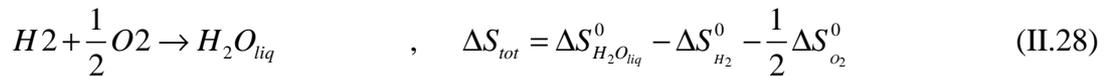
$$Q_J = \frac{i^2}{\sigma} \quad (\text{II.27})$$

Avec  $i$  la densité de courant dans la cellule en ( $A / m^2$ ).

$\sigma$  : la conductivité protonique de la membrane .

➤ **Entropie des demi-réactions**

Les demi réactions aux électrodes sont à l'origine d'un dégagement réversible de chaleur. L'entropie de la réaction globale se calcule aisément à partir des tables thermodynamiques, mais la part à affecter aux demi réactions se déroulant aux électrodes n'est pas bien définie. En effet, le bilan thermodynamique des demi-réactions fait intervenir l'entropie standard des espèces chargées,  $H^+$  et  $e^-$ , comme le montrent les équations suivantes :



Donc la chaleur produite par entropie des demi-réactions est :

$$Q_a^{reac} = T \cdot \Delta S_a \quad , \quad Q_c^{reac} = T \cdot \Delta S_c \quad (\text{II.31})$$

➤ **Activation électrochimique des réactions**

L'irréversibilité des réactions électrochimiques se traduit par des surtensions aux électrodes, qui viennent réduire le rendement électrique de la pile. L'écriture de la loi de Butler-Volmer

modélisant les phénomènes d'activation de réactions ou la modélisation des transferts couples de masse et de charge au niveau de l'électrode permettent d'estimer les sources de chaleur correspondantes .

$$Q_a^{act} = \eta_a \cdot i \quad , \quad Q_c^{act} = \eta_c \cdot i \quad (\text{II.32})$$

### ➤ Sorption de l'eau

L'eau étant en phase gazeuse dans les diffuseurs et en phase liquide dans la membrane, les flux d'eau dans l'ensemble AME sont soumis aux phénomènes de sorption/désorption aux interfaces membrane/diffuseur. Les phénomènes de sorption traduisent l'équilibre entre une phase liquide (adsorbée) et une phase gazeuse (désorbée) au niveau d'une interface. Les transferts sont donc soumis à un changement de phase à cette interface. L'eau pénétrant dans la membrane se condense, provoquant ainsi un dégagement de chaleur. La sa sortie elle doit se vaporiser, créant alors un puit de chaleur. La connaissance du flux d'eau traversant la membrane  $N_{H_2O}^m$  (issu de la modélisation des transferts de masse) et de l'enthalpie de sorption de l'eau dans la membrane,  $\Delta H_{H_2O}^{sorp}$ , suffit pour déterminer l'intensité des sources ou puits de chaleur correspondants. L'enthalpie de sorption de l'eau est assimilée à la chaleur latente de vaporisation. Il faut noter que le caractère algébrique des flux d'eau calculés permet de traiter de la même façon la sorption et la désorption :

$$Q_a^{sorp} = \Delta H_{H_2O}^{sorp} \cdot N_{H_2O}^m \quad , \quad Q_c^{sorp} = -\Delta H_{H_2O}^{sorp} \cdot N_{H_2O}^m \quad (\text{II.33})$$

Les phénomènes responsables d'un dégagement de chaleur dans le coeur de la pile sont clairement identifiés. Toutefois, la complexité des mécanismes mis en jeu rend leur quantification difficile. Ainsi, les choix effectués pour la modélisation sont sources de discussion.

## 2.2 Propriétés thermo physiques

L'écriture du modèle nécessite la connaissance des propriétés thermo physiques des différents matériaux constituant le coeur de pile. Les conductivités thermiques des plaques bipolaires, des diffuseurs et de la membrane sont des paramètres fondamentaux pour la modélisation des transferts conductifs. Il faut noter que le caractère poreux des milieux constituant le coeur de pile (diffuseurs et membrane) modifie les transferts thermiques en leur

sein. Elles sont fortement dépendantes de la nature et de la géométrie de la matrice solide, et de la nature du fluide interstitiel.

Différents modèles permettent l'estimation de la conductivité effective d'un milieu poreux à partir de sa porosité et des conductivités respectives de la phase solide et de la phase fluide. Un premier encadrement peut être fait à l'aide de représentations résistives (parallèle ou série) des deux milieux :

$$\lambda_{serie}^{eff} = \left( \frac{\varepsilon}{\lambda_s} + \frac{1-\varepsilon}{\lambda_f} \right)^{-1} \quad (\text{II.34})$$

$$\lambda_{||}^{eff} = \varepsilon \cdot \lambda_s + (1-\varepsilon) \cdot \lambda_f \quad (\text{II.35})$$

avec  $\lambda_s$  la conductivité de la phase solide et  $\lambda_f$  celle de la phase fluide, et  $\varepsilon$  la porosité du milieu.

Le modèle de Maxwell permet l'estimation de la conductivité effective d'un milieu poreux à forte porosité, car le modèle est basé sur un milieu constitué de sphères solides dispersées dans une phase fluide continue, sans interactions entre elles :

$$\lambda_{Maxwell} = -2\lambda_s + \left( \frac{\varepsilon}{2\lambda_s + \lambda_f} + \frac{1-\varepsilon}{3\lambda_s} \right)^{-1} \quad (\text{II.36})$$

Ainsi, bien que la porosité soit bien connue, les conductivités effectives présentées sont à utiliser avec précaution.

La conductivité thermique de *la membrane* est relativement bien définie, car les conductivités de l'eau (liquide) et de la membrane sèche sont proches.

La conductivité thermique dans *les plaques bipolaires* correspond à celle du milieu les constituant (milieu non poreux). En pratique, les plaques bipolaires sont usinées dans des plaques denses de graphite.

Les valeurs de chaleur massique spécifique équivalente des milieux sont également fournies pour leur utilité future en régime transitoire. La chaleur massique équivalente se calcule

Directement a partir de la loi des mélanges :

$$(\rho C_p)_{//} = \varepsilon (\rho C_p)_f + (1 - \varepsilon) (\rho C_p)_s \quad (\text{II.37})$$

### 3. Etude bibliographique des model de PEMFC

Nous présentant les études bibliographique sur les différent model ; une dimension (1D), deux dimension (2D), trois dimension (3D) des pile a combustible de PEMFC

#### 3.1. Les modèles 1 D

**T.E. Springer, T.A. Zawodzinski et S. Gottesfeld** [42] (1991), étudient les phénomènes du transport de l'eau et des protons à travers la membrane et le changement de la résistance ionique avec la densité du courant. L'effet de la température et de l'épaisseur de la membrane sur la performance de la pile ont été encore abordés. Les domaines d'étude sont la membrane et la couche de diffusion de gaz. Les auteurs concluent que le flux de l'eau à travers la membrane est inférieur à ce prévu par la résistance électro-osmotique seule ; les membranes à faibles épaisseurs offrent un avantage de diminuer cette résistance.

**Springer et Gottesfeld** [68] (1992), étudient les phénomènes, dans la couche de catalyseur de la cathode, tout en remplaçant l'air par l'oxygène en tant qu'oxydant. Ce milieu est modélisé avec un simple coefficient de diffusion efficace et une concentration locale. Le modèle explique également le transport ionique à travers le polymère. Les résultats montrent qu'on peut prévoir le changement progressif de la pente des courbes de performance de pile à combustible à haute densité de courant. Cependant, l'accumulation de l'eau liquide est négligée. Le modèle prévoit de bons résultats, mais pour des raisons fausses.

**Bernardi et Vebrugge** [44] (1992), ils ont étudié l'effet de la gestion de l'eau, l'hydratation et la nature de la membrane, croisement de carburant et d'oxydant sur la performance de la pile. Leurs résultats se concentrent sur le transport des réactifs et de l'eau liquide dans le polymère lui-même aussi bien que le transport des réactifs dans la phase gazeuse. Pour des densités de courant élevées, les réactifs sont consommés complètement dans les premiers 10 microns d'épaisseur de couche de catalyseur. Le transport d'eau à travers les couches de catalyseur et la membrane est une fonction de la force de la résistance électro-osmotique et le gradient de pression. Les résultats de modélisation montrent qu'un gradient de pression de 2 atmosphères, peut être donné pour une densité de courant de moins de 0.6 A/cm<sup>2</sup> à cause de la résistance électro-osmotique. En outre, le modèle est également employé pour illustrer l'effet de la porosité de GDL sur la performance de la pile. Des limitations

importantes de transport de masse sont prévues pour les porosités moins de 20% de GDL. Le modèle est bien convenable pour simuler la performance de la pile où les limitations de régimes de transport de masse ne sont pas significatives; il n'est pas bien conforme aux données expérimentales dans le régime où les effets de transport de la masse commencent à dominer la performance de pile.

**Broka et Ekdunge** [30] (1997), Les auteurs font une comparaison entre le modèle pseudo-homogène et le modèle de catalyseur aggloméré avec un examen microscopique (MEA). Ils supposent que les réactifs sont transportés à travers les pores dans le catalyseur, se dissolvent et diffusent à travers le polymère environnant pour atteindre les emplacements de réaction. Les résultats présentés prouvent que le modèle d'aggloméré peut être employé pour prévoir la performance de la pile à combustible jusqu'au commencement du transfert de masse à la limite du régime. Ce modèle est légèrement limité parce qu'une densité de courant restreinte doit être indiquée plutôt que calculée pendant la simulation.

**Sui, Chen, Seaba, et Wariishi** [69] (1999), présentent une comparaison entre le modèle pseudo-homogène et une autre basée sur une structure d'aggloméré. Dans la couche de catalyseur pseudo-homogène, ils supposent que le transport de réactif se produit seulement sous la forme dissoute dans le polymère, c'est à dire aucun transport de gaz à travers les pores de la couche de catalyseur. Les auteurs également abordent une analyse de sensibilité sur certains paramètres généralement employés pour ajuster le modèle à des données expérimentales. Les résultats prouvent que le modèle d'aggloméré peut réaliser un accord plus étroit avec des résultats expérimentaux. Cependant, Il y a un inconvénient, c'est que le modèle d'aggloméré exige beaucoup de spécifications de paramètres physiques. Même une petite quantité d'incertitude dans ces paramètres, tels que la porosité de catalyseur ou la taille d'aggloméré, peut conduire à une variation significative des prévisions du modèle.

**Marr et Li** [70] (1999), présentent un modèle basé sur une structure pseudo-homogène, semblable à celui employé par Springer et Gottesfeld [42]. La différence principale est que le coefficient de diffusion du réactif inclut un terme pour expliquer la diffusion de l'eau liquide bien que les auteurs ne résolvent pas explicitement l'équation de transport de l'eau liquide et ils ne négligent pas le transport des réactifs dans la phase gazeuse. Les phénomènes étudiés sont la fraction optimale du vide de la couche de catalyseur, teneur optimale en polymère de la couche de catalyseur et la fraction optimale de poids de platine sur le support de carbone. Leurs résultats indiquent que toutes les réactions électrochimiques se

produisent dans quelques microns de l'interface de couche de diffusion de gaz. C'est principalement une conséquence de leur hypothèse (pas de diffusion dans la phase gazeuse). Leurs résultats illustrent aussi l'effet de la teneur d'ions et de la teneur de platine dans la couche de catalyseur sur la performance de la pile. La fraction optimale de vide de catalyseur est 60% et indépendante de densité de courant. La fraction optimale de volume d'ions /pores est environ 25% et 40% de platine sur le carbone fournit la meilleure performance. L'approximation du coefficient de diffusion pour l'oxygène dans la couche de catalyseur est basée sur un modèle de résistance en série. L'oxygène se dissout d'abord par l'eau liquide et puis par une couche mince de polymère entourant les sites de réaction. Les hypothèses prises en considération est, le régime stationnaire, la structure de catalyseur aggloméré, les pores de couche de catalyseur sont complètement remplis avec de l'eau liquide, la distribution est uniforme du catalyseur.

**Jaouen, Lindbergh, et Sundholm** [71] (2002), Dans leur travail, ils supposent les agglomérés sphériques et développent un coefficient efficace de taux de réaction, basé sur la diffusion à travers une structure sphérique, qui est employée pour expliquer la résistance de diffusion. Les résultats montrent les effets de performance liés à la diffusion de l'oxygène à la fois à travers les agglomérés et les pores dans le catalyseur et le GDL, la conduction de protons dans la couche de catalyseur et la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène. Ils trouvent que la pente de Tafel est égale, d'une part, deux fois la valeur initiale quand la limitation de transport est due soit aux protons ou à l'oxygène à travers les agglomérés, et d'autre part, est significative et quadruplée dans les régimes où tous les deux sont présents. Les résultats modélisés indiquent également que le changement de la pente de Tafel disparaît quand des limitations de transport de gaz dans le GDL deviennent significatives. Ce modèle peut être employé pour générer des résultats qualitatifs pour certains facteurs limitant la performance de la cathode, il n'inclus pas le transport d'eau à travers le polymère ou dans la phase liquide à travers les pores de la couche du catalyseur et GDL.

**Genevey, von Spakovsky, Ellis, Nelson, Olsommer, Topin, and Siegel** [92] (2003), présentent un modèle basé sur une structure de couche de catalyseur d'agglomérés et inclus le transport d'énergie thermique, espèces de gaz, eau liquide et charges. En outre, le modèle est transitoire, isotrope, homogène, et les données de teneur en eau de polymère s'appliquent de 30°C jusqu'à 80°C. Les résultats montrent comment les propriétés structurales de la couche de

catalyseur, la porosité et la superficie de réaction qui affectent la performance de la pile. En plus, ils présentent des résultats de modélisation traitant les effets de performance liés à la température de la cathode et l'hydratation avec l'eau liquide. Le modèle exige des spécifications soigneuses de conditions de frontière sur la membrane et les frontières de GDL (dont ils ne sont pas inclus dans le modèle). En outre, il est nécessaire d'indiquer une densité de courant limite de pile.

**J.H.Nam et M.Kaviany 2003 [73]**, utilisent un modèle pour étudier la distribution de la cinétique de la condensation de la vapeur d'eau, la diffusion massique d'espèce, et le mouvement capillaire dans un milieu fibreux hydrophobe. Les effets du diamètre des fibres, de la porosité, de la pression capillaire sur la saturation de l'eau et la performance des cellules ont été examinés. La performance optimale est analysée par l'utilisation de la diffusion moyenne de deux couches.

**J. Ramousse et al. 2005[67]**, présentent un modèle qui tient compte: de la diffusion de gaz dans les électrodes poreuses; de la diffusion de l'eau et du transport électro-osmotique au niveau de la membrane polymère; du transfert thermique dans l'ensemble électrodes-membrane (MEA) et des plaques bipolaires.

Ce modèle est construit en combinant des descriptions indépendantes des transferts de chaleur et de masse dans la cellule avec une troisième description des transferts couplés de charge et de masse dans les électrodes. Pour ce modèle basé sur l'équation de Butler-Volmer, la description de couche de diffusion de gaz proposé exige seulement des paramètres intrinsèques. Il permet l'évaluation des surtensions anodiques et cathodiques de telle sorte que les courbes simulées de polarisation montrent un comportement de Tafel. Le comportement de l'électrode et surtout les effets de la géométrie de la microstructure et des variations ioniques de la conductivité de la couche active, en particulier le cas de l'anode sèche a été examiné. D'ailleurs, la modification du modèle de la couche active prend en compte la simulation de l'inondation de l'électrode. Les résultats prouvent également que les gradients thermiques dans le MEA pourraient mener à des contraintes thermiques dans le cas des densités de courants élevées. Une grande différence entre la température de l'air et l'hydrogène d'alimentation augmente ces contraintes thermiques.

### 3.2. Les modèles 2D

**Gurau, Liu, et Kakac** [5] (1998) incluent tous les éléments d'une PEMFC, en exception des collecteurs de courant. Le régime stationnaire, l'écoulement laminaire, incompressible, gaz parfaits, le volume de l'eau liquide dans les canaux de gaz est négligeable, les surfaces poreuses sont isotropes, les couches de catalyseur sont des interfaces, la production réversible de la chaleur est négligée, sont des hypothèses prises. Le domaine de solution est divisé en trois domaines qui doivent être résolus séparément et couplés l'un à l'autre par une technique itérative. Les couches catalyseurs sont modélisées comme interfaces. Un coefficient de diffusion efficace de gaz est employé dans les équations des espèces de gaz comme simplification des équations de Stefan-Maxwell. Le coefficient de diffusion est une fonction des différentes concentrations des constituants de l'écoulement à plusieurs éléments. Les résultats incluent des études paramétriques montrant des effets de performance reliés à la porosité de couche de diffusion de gaz, à la stœchiométrie et à la température de la pile. Les courbes de la fraction molaire de la vapeur d'eau et de l'oxygène dans le canal du gaz de la cathode et dans le GDL sont également présentées. Des résultats pour la vitesse de l'eau liquide dans la membrane sont donnés pour différentes densités de courant. Les résultats n'incluent pas le transport d'eau dans les couches de catalyseur. Les principales limitations de ce travail sont les effets de transport liés à l'augmentation de l'eau et le transport des gaz.

**Yi et Nguyen** [74] (1998), étudier la gestion thermique et de l'eau. L'équation de transport d'eau à travers la membrane inclut des termes de diffusion, de résistance électro-osmotique et de convection par un gradient de pression appliquée. Les restrictions considérées sont : état stationnaire, écoulement laminaire, incompressible, résistance de transport de gaz est négligée dans le GDL et les couches catalyseur, la résistance et le coefficient de diffusion de l'eau sont déterminés par l'activité de vapeur à l'anode, le catalyseur est considéré comme interfaces. Les résultats présentent la pression partielle de l'eau dans le canal de gaz soumis aux différentes conditions d'entrées. Ils montrent une diminution de la pression partielle de l'eau à l'anode due au transport d'eau à travers la membrane vers la cathode et que ceci peut être compensé par un gradient de pression appliqué. Les résultats montrant l'effet de la température sur la performance de la pile et explorent diverses options pour refroidir les plaques collectrices pour maintenir une température désirée de la pile. Ils constatent que la manière la plus efficace pour régler la température de la pile se fait par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur à contre-courant.

**Wang et Wang** [75] (2000), étudier les effets de performance liés au transport de l'eau

liquide et la distribution du gaz dans la pile. Les restrictions prises sont : régime stationnaire, multiphasique, la performance est indépendante de transport dans la couche de catalyseur. Les auteurs donnent des résultats pour des profils de saturation dans le GDL, les vitesses pour les phases de gaz et de l'eau liquide ont été présentées, pour montrer l'augmentation de la performance de pile. Ils emploient l'équation de Leverett pour rapporter la pression capillaire de l'eau liquide et ils ont conclu que l'utilisation de cette équation, qui est une relation empirique dérivée d'une analyse de transport de l'eau par le sable, ne peut pas être applicable aux matériaux utilisés dans des électrodes de pile à combustible [8]. En outre, le transfert de masse entre le liquide et la vapeur n'est pas pris en considération.

**UM, Wang et Chen [7] (2001)**, développent un modèle pour une PEMFC qui inclut le transport des espèces gazeuses, et protons. Les équations gouvernantes sont résolues sur le domaine entier, même dans les régions où elles ne sont pas physiquement valides. Par exemple, l'équation pour le potentiel ionique est résolue dans les canaux de gaz où le transport d'ions ne se produit pas. L'avantage de cette approche de domaine simple est que ceci n'exige aucune spécification des conditions d'interface entre les domaines étudiés. Les auteurs présentent une comparaison de performance entre les résultats du modèle et les données expérimentales qui ne se prolongent pas au régime limité par le transport de masse. Des résultats supplémentaires montrent la distribution de la densité de courant en bas du canal aussi les courbes de concentration des espèces dans l'anode et la cathode. Le modèle est basé sur l'hypothèse que les pores dans les couches catalysées sont remplis du polymère. Une nouvelle approche est employée pour expliquer la discontinuité de la concentration entre le GDL et la couche catalyseur qui résulte de la dissolution des réactifs gazeux dissous dans le polymère rempli par la couche de catalyseur comme décrit par la loi d'Henry. Le modèle n'inclut pas le transport de l'eau liquide alors il inclut le transport de l'eau à travers la couche de catalyseur et la membrane. Le régime transitoire, l'écoulement laminaire, incompressible, isotherme, perte ohmique négligeable dans les régions électriquement conductrices, le catalyseur est pseudo-homogène, sont les hypothèses prises.

**Natarajan et Nguyen [6] (2001)**, font connaître un modèle de transport de l'eau liquide dans la couche de diffusion de gaz. Le régime est transitoire, bi phasique à plusieurs éléments, le mouvement de l'eau dans la phase liquide est régi par la pression capillaire et tient compte également du transfert de masse entre les phases de vapeur et liquide. La relation entre la pression capillaire et la pression de saturation est basée sur des

données expérimentales de pile à combustible par opposition à la relation basée sur l'équation de Leverett, qui était utilisée par Wang et Wang [ 6 ]. Les auteurs montrent que la relation empirique de la variation de la pression capillaire avec la saturation est différente de celle obtenue avec l'équation de Leverett. En outre, ils concluent que les résultats montrent que l'accumulation de l'eau liquide est prononcée dans les régions du GDL et la performance augmente quand on diminue l'épaisseur de GDL. Le modèle est limité parce qu'il n'inclus pas les couches catalyseurs dans le domaine d'étude.

**Siegel, Ellis, Nelson, et Von Spakovsky [28] (2003)**, présentent un modèle basé sur une structure de catalyseur agglomérée avec les hypothèses suivantes : régime stationnaire, écoulement laminaire incompressible, gaz idéal, le transport de l'eau liquide est négligé. Les équations de transport sont incluses pour la masse, le mouvement, les espèces, les protons, l'énergie et l'eau dans les couches catalyseur et la membrane. Le traitement du transport de l'eau dans la phase de polymère est unique, puisque les couches catalyseurs sont traitées comme volumes plutôt qu'interfaces. Les résultats de modélisation montrent que, pour une tension donnée, il y a une porosité de couche de catalyseur optimale exigée pour maximiser la quantité de courant produite. Une porosité plus grande que la valeur optimale donne une augmentation dans les pertes ohmiques tandis que moins de porosité conduit à plus de pertes de transport de masse. Les résultats montrent aussi l'influence de la taille des agglomérés sur la performance et indiquent que la minimisation de la taille de l'aggloméré conduit à une meilleure performance due à une réduction des limitations de transport de masse. Le modèle est limité parce qu'il n'inclut pas le transport de l'eau liquide. En plus, le courant limite est basé sur l'épaisseur de la couche de polymère entouré à chaque aggloméré, qui n'est pas connu à un degré élevé de certitude.

**S.H.Ge et B.L.Yi 2003 [75]**, présentent un modèle de transport de l'eau dans la membrane par drague électro-osmotique, la diffusion et la différence de pression. La simulation montrent que la teneur en eau de la membrane et la densité de courants sont très faibles dans la région d'admission des gaz avec une faible humidité en mode Co-courant. Le mode contre courant ne se montre pas avantageux avec des gaz réactifs; hautement humidifiée ou saturé. La différence de pression peut être employée pour améliorer la performance des cellules. Les résultats montrent, qu'une pression plus élevée de la cathode peut être employée

pour réduire le problème de déshydratation, et que la teneur en eau de la membrane et la performance d'une pile augmentent avec la diminution de l'épaisseur de la membrane.

**N.P. Siegel et al. 2004 [76]**, présentent un modèle qui inclue le transport de l'eau liquide dans les électrodes poreuses et le transport d'espèces gazeuses, protons, énergie, et l'eau dissous dans le polymère. Le modèle assume que l'eau liquide est transporté par la pression capillaire dans les couches de diffusion de gaz et des couches de catalyseur et par convection dans les canaux des gaz. Le modèle reflète l'influence de nombreux paramètres sur la performance de la pile comprenant la géométrie, la porosité des matériaux des cellules, la surface active, les propriétés du polymère, la composition de la couche catalytique. Les résultats sont validés par des données expérimentales. Les résultats du modèle montrent que pour simuler le fonctionnement exact d'une cellule, le transport de l'eau liquide doit être considéré comme conséquence d'une perte de performance même à faible densité de courant. En outre, le transport de l'eau à travers la partie de polymère de la couche de catalyseur et la membrane joue un rôle important en ce qui concerne les pertes ohmiques et le transport des réactifs a des restrictions à la cathode. Le modèle prévoit une quantité nette de transport de l'eau à travers la membrane entre 0.16 et 0.34 mole d'eau par mole des protons transportés de l'anode à la cathode. Ceci présente 20 - 40% de la quantité totale d'eau accumulée à la cathode, qui est une combinaison de l'eau produite électrochimiquement et de celle transportée par drague électro-osmotique. La partie des pores remplies de l'eau liquide est plus importante dans la couche du catalyseur près de l'entrée de la cellule.

**B.Cheng et al. 2006 [77]**, présentent un modèle de la gestion de l'eau. Ils ont utilisé l'équation de transport de l'eau à travers la membrane inclue les termes de diffusion, la drague électro-osmotique et négligé le gradient de pression entre l'anode et la cathode. Le modèle est employé pour étudier les effets de quelques paramètres structuraux, tels que la taille de la nervure, et les diverses conditions de fonctionnements comprenant le débit de gaz, la température des cellules, la pression, l'humidification et l'humidité relative à l'entrée. Les résultats montrent que la gestion de l'eau peut être mieux contrôlée par la régulation des conditions de fonctionnement dans l'anode. Le modèle ne peut pas distinguer les modes de flux co-courant et contre courant.

**H.C. Liu et al. 2006 [78]**, présentent un modèle d'une PEMFC avec la conception d'un canal d'écoulement conique à la cathode pour examiner le transport de gaz de réactif et les performances d'une cellule PEMFC. Ils prévoient qu'avec la réduction de la profondeur du canal le long de la direction de l'écoulement, le gaz de réactif dans le canal conique peut être accéléré et forcer, la diffusion des gaz pour augmenter la réaction électrochimique et ainsi augmenter la performance de la pile. Les effets de la formation de l'eau liquide sur le transport du gaz de réactif sont pris en considération dans cette étude. Les résultats numériques indiquent que la performance des cellules peut être augmentée avec le canal conique, et le perfectionnement est plus apparent à une basse tension. Les résultats indiquent que l'eau liquide influence la performance de cellules et l'effet devient significatif à faibles tensions.

**L.You, H.Liu 2006 [9]**, développent un modèle, diphasique et plusieurs éléments pour modéliser l'écoulement couplé de gaz de diffuseur et le gaz de canal dans la cathode de PEM, ils concluent que le coefficient de transport de l'eau dépend de la densité de courant de fonctionnement, l'activité de l'eau sur cotés de cathode et l'anode, la pression partielle de l'eau sur les deux cotes et les propriétés de membrane. La densité de courant de seuil nécessaire à la forme de l'écoulement diphasique et la distribution de liquide saturante dans le coté cathode dépend de la température de fonctionnement des cellules, les températures d'humidification de cathode et l'anode et les caractéristiques du diffuseur de gaz poreux. Les densités de courant de seuil dans le diffuseur de gaz de cathode et dans le gaz de canal dans la cathode sont d'environ 0.66 et 0.87 A/cm<sup>2</sup>, quand la température d'humidification d'H<sub>2</sub> est 20°C et la densité de courant diminue à environ 1.12 A/cm<sup>2</sup> quand la température d'H<sub>2</sub> est 100°C. Le modèle d'écoulement diphasique est un outil très valable pour la gestion d'eau et de chaleur, aussi bien que pour la conception et le fonctionnement de PEM.

**H.Wu et al. 2007 [79]**, étudier effet de l'épaisseur de la membrane sur la performance de la pile. Le flux convectif dans les canaux des gaz est négligé, l'eau liquide est présente dans l'électrolyte et la vapeur dans la GDL; dans la couche de catalyseur, les deux phases coexistent dans l'équilibre thermodynamique. Dans la GDL, le changement de phase de l'eau est négligé et l'eau existe sous forme de vapeur seulement. Les résultats montrent que la réponse dynamique du temps augmente avec l'épaisseur de la membrane et le Nafion 112 présente la meilleure performance dynamique. Les processus de la membrane

hydratation/déshydratation sont analysés par la distribution passagère de la teneur en eau le long des deux directions. Les résultats indiquent que la membrane devient hydratée/déshydratée plus rapidement dans la région sous le canal. L'inclusion des procédés de transfert thermique a une influence significative sur la réponse dynamique de cellules. La réponse des cellules est plus lente si leur tension est augmentée ou si l'humidité relative est diminuée, ce qui provoque dans les deux cas une diminution de la densité de courant. Dans l'autre côté, quand la cellule fonctionne à faible humidité relative, la membrane déshydratée peut réserver plus d'eau que la membrane entièrement humidifiée. Ainsi la réponse dynamique de la cellule devient plus lente. Le temps de réponse peut être doublé si l'humidité relative est réduite par moitié.

**R.Eckl 2004 [80]**, étudient les caractéristiques des performances électriques d'une pile PEMFC de 300 W et ainsi les courbes de polarisation sous différentes conditions de fonctionnement (la température, stœchiométrie). Les auteurs démontrent que l'humidification interne a un impact important sur les performances de pile particulièrement quand la pile a été actionnée à basse puissance aux températures élevées, la déshydratation était un problème important et le modèle de gestion tient compte de placer les paramètres de fonctionnement seulement dans une marge relativement étroite, et par l'application des conditions de fonctionnement extrêmes, les auteurs observent le séchage complet de MEA et aussi bien que l'inondation.

**B.Zhou, al 2006[81]**, étudient l'effet d'humidification et de pression sur la performance de PEMFC. Ils concluent que l'injection de l'eau liquide à l'anode améliore la performance de la pile et l'injection de l'eau liquide à la cathode est préconisée, la chute de pression dans les canaux d'écoulement augmente le coût du courant de pompage, la perte de pression est l'un des paramètres importants cela affectent l'efficacité et l'optimisation du système.

**G.H. Guvelioglu, H.G. Stenger 2008 [82]**, développent un modèle isotherme d'une cellule de carburant. Le transport de masse, la quantité de mouvement, et les processus électrochimiques dans l'électrolyte et les couches catalytiques ont été simulés. La méthode des différences finies est utilisée pour résoudre ce modèle à plusieurs composantes de transport couplé avec, le flux dans le milieu poreux, le potentiel électrique, la cinétique électrochimique et le flux de l'eau dans la membrane. L'équilibre complexe de l'eau dans la membrane a été étudié et les conditions de fonctionnement où la membrane devient déshydratée ont été identifiées. Les

effets de la largeur du canal et les dimensions de la plaque bipolaire, la porosité, l'humidité relative des gaz d'entrée sur les performances des cellules ont été évaluée. Les auteurs constatent que des canaux et des plaques bipolaires sont exigées pour obtenir des densités de courant plus élevées. L'augmentation de la porosité des électrodes aide le transport de masse. L'effet d'humidité relative du gaz de l'anode s'est avéré la condition la plus critique qui affecte la performance de la cellule. En outre, la conception des cellules, les dimensions géométriques des canaux et des plaques bipolaires, l'épaisseur des électrodes et de la membrane, la porosité et la conductivité des électrodes doivent être choisie soigneusement pour les différentes applications.

**Shiang-Wuu Perng et al. 2008 [83]** étudier l'influence de l'installation d'une (chicane ou obstacle) transversalement dans le canal d'écoulement sur la consommation d'oxygène et la production du courant. Les résultats prouvent que l'installation transversale d'une chicane dans le canal d'écoulement peut efficacement augmenter la performance locale (autour de la chicane) d'une PEMFC. En outre, l'effet d'un obstacle sur la performance globale de la cellule est plus favorable que d'une chicane.

**Natarajan et Van Nguyen [84]** (2003), présentent un modèle pour le transfert de l'eau dans le GDL de la cathode pour analyser les effets de transport qui se produisent dans le sens d'écoulement. Les auteurs résolvent leur modèle à deux dimensions en succession, avec chaque nouvelle solution en utilisant les conditions aux limites générées par la solution précédente. Ils ajustent leur relation constitutive développé précédemment pour la variation de la pression capillaire avec la pression de saturation et montrent une comparaison illustrant comment les résultats de modélisation changent. Le travail inclus des études paramétriques montrant les effets de la stoechiométrie, de l'humidité relative, et de la température sur la performance de la pile et présente les courbes de variation de la densité de courant dans le sens d'écoulement. Les résultats du modèle font apparaître également l'influence du champ d'écoulement sur l'accumulation d'eau. Puisque le modèle n'est pas vraiment tridimensionnel, ils n'analysent pas exactement les procédés de transport qui ont les éléments significatifs dans le sens d'écoulement, c'est à dire le transport d'espèces dans le canal de gaz. En outre, la membrane et la couche de catalyseur ne sont pas incluses. Le modèle est limité car l'équation de mouvement et les équations des espèces et d'eau liquide ne sont pas explicitement résolues dans le canal de gaz.

### 3.3. Les modèles 3D

**Dutta, Shimpalee, et Van Zee** [58] (2001), présentent un modèle d'un écoulement en serpentin en considérant le régime transitoire, l'écoulement laminaire, incompressible, isotherme, la couche du catalyseur est comme une interface. Le modèle inclus le transport de mouvement, des espèces de gaz et d'eau dans la membrane. Les couches de catalyseur sont modélisées comme interfaces entre le GDL et la membrane auxquels les divers termes de sources sont appliqués pour expliquer la production et la consommation des réactifs. Le transport de l'eau liquide est négligé. Les résultats incluent une série de courbes qui montrent la distribution de la vitesse et la densité dans les canaux de gaz et du GDL. En outre, les résultats présentés montrent la variation de la consommation d'hydrogène et de la production de l'eau à travers le MEA. Les résultats de chute de pression le long de l'écoulement serpentin sont moins que celles prévus pour un écoulement laminaire à travers le canal de gaz seul. L'effet de l'eau liquide et le transport dans la couche de catalyseur sont négligés.

**S.Um et C.Y.Wang 2004** [31], présentent un modèle numérique dynamique des cellules (CFCD) pour élucider les interactions tridimensionnelles entre le transport de masse et la cinétique électrochimique dans les piles (PEMFC) avec le champ d'écoulement direct et interdigitale. Le modèle membrane électrode assemblé (MEA) explique le transport de l'eau à travers la membrane. Le domaine d'études est le canal de gaz, la couche de diffusion de gaz, la couche de catalyseur pour les deux cotés anode et cathode et la membrane.

Les résultats du modèle indiquent que la convection forcée induite par le champ d'écoulement améliore sensiblement le transport de masse de l'oxygène et le déplacement de l'eau dans la couche de catalyseur, menant ainsi à un transport de masse plus important et limite la densité de courant par rapport à celle du champ d'écoulement droit.

**Wang Ying et al. 2005** [86] développent un modèle mathématique couplée en trois dimensions et valident ses résultats par des données expérimentales. Les équations régissant le transfert de chaleur et de masse et la dynamique des fluides sont combinées avec les réactions électrochimiques. La résolution numérique des équations est effectuée en utilisant le code commerciale STAR-CD, basé sur les méthodes des différences et des volumes finis. Les caractéristiques électrochimiques de transport de l'eau sont également présentes pour étudier l'effet de la configuration des canaux sur la performance globale du système.

**S. Shimpalee et al. 2006[87]** présentent un modèle en trois dimensions qui décrit les processus de transport, de distribution et de consommation des réactifs, ainsi que le transport d'eau à travers la membrane. Le modèle apporte une modification de distribution des flux des réactifs, qui est d'une manière plus uniforme et d'une façon qui permet de réduire les contraintes de diffusion. Les résultats montrent comment la température, la teneur en eau et la distribution de la densité de courant sont de plus en plus uniforme pour un domaine des canaux serpentin plus large et avec un plus grand nombre de chemins.

**Dewan Hasan Ahmed et al. 2006[88]** ont utilisé le code commercial CFD pour simuler la performance d'une cellule PEMFC avec inclusion des électrodes et pour différentes géométries des canaux sous une haute densité de courant électrique. Un modèle en trois dimensions à été développé avec un canal de géométrie rectiligne. Les résultats de la simulation montrent qu'un canal de section rectangulaire donne des tensions plus ou moins élevées par rapport à celui de section trapézoïdale ou parallélogramme; cependant la forme trapézoïdale facilite la diffusion des réactifs, ce qui conduit à une distribution uniforme de ces derniers et de la densité de courant. La simulation des trois géométries, en utilisant les mêmes conditions aux limites, montre que parmi les paramètres géométriques, la largeur des nervures est l'un des paramètres les plus importants; la diminution de la largeur des nervures facilite la distribution des réactifs et permet de réduire les pertes de concentration.

**Xiao-Dong Wang et al. 2008 [91]:** Un modèle a été employé pour analyser l'effet des paramètres de conception des plaques bipolaires sur le fonctionnement d'une cellule PEMFC. L'effet de la formation de l'eau liquide dans les pores des couches poreuses a été également pris en considération dans le modèle, tandis que l'écoulement diphasique complexe était négligé. L'étude montre que pour un canal d'écoulement sous forme de serpentin simple, la performance de la cellule s'améliore en augmentant le nombre de coudes, aussi la performance d'une cellule à serpentin simple est mieux que celle à doubles ou à triples serpentins.

**Maher A.R. Sadiq Al-Baghdadi 2009 [89]** développent un modèle présentatif permet de simuler les processus de transport pour le développement et l'optimisation des systèmes PEMFC. Ce modèle décrit les phénomènes de transport, la cinétique électrochimique des électrodes, le mécanisme de changement de phase et l'interaction des nombreux phénomènes

de transport qui ne peut pas être étudié expérimentalement. A travers ce modèle les profils des espèces, la distribution de température, de tension et de la densité de courant locale sont présentés et analysés pour un régime stationnaire.

**Mohammad Hadi Akbari et al. 2009[90]** développent un modèle contiens les équations, de conservation de masse, de quantité de mouvement, d'espèces, d'énergie et de charge, en tenant compte de la cinétique chimique basée sur l'équation de Butler-Volmer. Dans cette étude les effets des dimensions du canal d'écoulement sur le fonctionnement de la cellule sont étudiés. Les résultats de simulation indiquent que l'augmentation de la largeur du canal améliore la densité de courant.

***CHAPITRE III***  
***Modèle Mathématique***  
***Et Résolution Numérique***

## 1. Introduction

Dans ce chapitre, on va présenter le couplage entre le model électrochimique et le model dynamique, tous ça pour déterminer les courbes de polarisation (courant-tension, courant-puissance). Les équations mathématiques de transport, les termes sources et les relations de fermeture sont présentés. La forme des équations peut changer d'un composant à un autre de la pile à combustible PEMFC, c'est-à-dire chaque élément possède sa propre équation. Les canaux des gaz sont considérés comme un milieu continu, le régime d'écoulement est considéré turbulent et régi par l'équation de Navier-Stokes. La couche de diffusion, la couche de catalyseur et la membrane sont des milieux poreux; l'effet de la force exercée par le solide sur le fluide est caractérisé par un nouveau terme additionnel dans l'équation de mouvement. Le phénomène de turbulence est négligé dans ce milieu, car les vitesses d'écoulement sont faibles.

## 2. Modèle Mathématique

### 2.1. Modèle électrochimique de PEMFC

Le potentiel réel d'une pile à combustible décroît par rapport au potentiel de Nernst, à cause des polarisations qui sont : Polarisation d'activation, Polarisation ohmique et Polarisation de concentration[93-95].

$$V_{pile} = E_{Nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (III.1)$$

$V_{pile}$  : Tension réelle d'une pile unitaire [Volt]

$E_{Nernst}$  : Potentiel thermodynamique (idéal) de chaque pile et représente la tension réversible [Volt].

$\eta_{act}$  : Polarisation d'activation de l'anode et de la cathode [Volt].

$\eta_{ohm}$  : Polarisation ohmique de l'anode et de la cathode [Volt].

$\eta_{conc}$  : Polarisation de concentration de l'anode et de la cathode [Volt].

#### • Potentiel Idéal

L'expression de l'équation de Nernst dans le cas de la production de l'eau liquide dans la PEMFC :

$$E_{Nernst} = 1.229 - 0.85 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298.15) + 4.31 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \left[ \ln(P_{H_2}^*) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}^*) \right] \quad (III.2)$$

- ✓  $P_{H_2}^*$  et  $P_{O_2}^*$  sont les pressions partielles à l'interface respectivement de l'hydrogène et de l'oxygène, dans le cas de la production de l'eau liquide pour la PEMFC.

Etant donné que nous utiliserons de l'oxygène pur :

$$P_{O_2}^* = P_{c.cath} \cdot \left[ 1 - \chi_{H_2O}^{sat} \right] \quad (III.3)$$

- ✓  $P_{c.cath}$  : Pression de l'oxygène dans l'interface de la surface catalytique de la cathode.
- ✓  $\chi_{H_2O}^{sat}$  : Fraction molaire de saturation d'eau dans le gaz humidifié. Étant donné que nous utiliserons de l'hydrogène pur qui ne contient pas du monoxyde de carbone à l'anode :

$$P_{H_2}^* = P_{a.cath} \cdot \left[ 1 - \frac{1}{2} \chi_{H_2O}^{sat} \right] \quad (III.4)$$

- ✓  $P_{a.cath}$  Pression de l'hydrogène à l'anode dans de la surface catalytique de la anode.

$$E_{Nernst} = 1.229 - 0.85 \cdot 10^{-2} \cdot (T - 298.15) + 4.31 \cdot 10^{-5} T \cdot \left[ \ln \left( P_{cat} \left( 1 - \chi_{H_2O}^{sat} \right) \right) + \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1}{2} P_{anode} \cdot \left( 1 - \frac{1}{2} \chi_{H_2O}^{sat} \right) \right) \right] \quad (III.5)$$

### • Polarisation d'Activation

Sachant que la polarisation d'activation augmente avec la densité de courant, son expression peut être écrite sous la forme:

$$\eta_{act} = - \left[ \xi_1 + \xi_2 \cdot T + \xi_3 \cdot T \cdot \ln(C_{O_2}) + \xi_4 \cdot T \cdot \ln(i) \right] \quad (III.6)$$

Où  $i$  est le courant de fonctionnement de la pile et  $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4$  sont des coefficients paramétriques pour chaque modèle de pile:

$$\xi_1 = -0.948$$

$$\xi_2 = 0.00286 + 0.0002 \cdot \ln(A) + (4.3 \cdot 10^{-5}) \ln(C_{H_2})$$

$$\xi_3 = 7.6 \cdot 10^{-5}$$

$$\xi_4 = -1.93 \cdot 10^{-4}$$

Et  $C_{O_2}$  est la concentration de l'oxygène à l'interface de la surface catalytique de la cathode et  $C_{H_2}$  est la concentration de l'hydrogène à l'interface de la surface catalytique de l'anode qui sont déterminés par les équations de transport (le modèle dynamique)

### • Polarisation Ohmique

Les pertes Ohmiques dans l'électrolyte obéissent à la loi d'ohm, nous pouvons exprimer les pertes ohmiques par l'équation suivante:

$$\eta_{ohm} = R_m \cdot i \quad (III.7)$$

$R_{ohm}$  est la résistance spécifique de la membrane :

$$R_{ohm} = \frac{e_m}{\sigma_m} \quad (III.8)$$

Où  $e_m$  est l'épaisseur de la membrane

La conductivité est écrite en fonction de la température et la teneur en eau [42] :

$$\sigma_m = \varepsilon_m \sigma_{m303} \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (III.9)$$

$\sigma_{m303}$  : La conductivité de la membrane à 303 K :

$$\sigma_{m303} = (0.5139 \lambda_{H_2O/SO_3} - 0.326) \quad (III.10)$$

- **Polarisation de Concentration**

Ces pertes sont données par la relation suivante:

$$\eta_{con} = -\frac{RT}{2.F} \left( 1 - \frac{i}{i_{max}} \right) \quad (III.11)$$

$i$ : Densité de courant de fonctionnement.

$i_{max}$ : Densité de courant maximale.

## 2.2. Modèle dynamique

Les réactifs sont, supposés incompressible, entrent et sortent de la pile à combustible par les canaux de gaz. Généralement, les canaux sont usinés dans les plaques collectrices (bipolaires ou monopolaires) et peuvent également être fabriqués par emboutissage ou moulage par injection. Le réseau entier du canal de gaz, est conçu de façon à distribuer uniformément les réactifs à travers la surface de

GDL. Dans la pile, l'équation de continuité, les équations de mouvement, l'énergie et de conservation d'espèces régissant les processus physiques s'écrivent:

- **Equation de Continuité**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho U}{\partial x} + \frac{\partial \rho V}{\partial y} + \frac{\partial \rho W}{\partial z} = 0 \quad (\text{III.12})$$

- **Equation de Mouvement**

$$\frac{\partial \rho U}{\partial t} + U \frac{\partial \rho U}{\partial x} + V \frac{\partial \rho U}{\partial y} + W \frac{\partial \rho U}{\partial z} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial z} \right) + S_U \quad (\text{III.13})$$

$$\frac{\partial \rho V}{\partial t} + U \frac{\partial \rho V}{\partial x} + V \frac{\partial \rho V}{\partial y} + W \frac{\partial \rho V}{\partial z} = -\frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu^{eff} \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu^{eff} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu^{eff} \frac{\partial V}{\partial z} \right) + S_V \quad (\text{III.14})$$

$$\frac{\partial \rho W}{\partial t} + U \frac{\partial \rho W}{\partial x} + V \frac{\partial \rho W}{\partial y} + W \frac{\partial \rho W}{\partial z} = -\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu^{eff} \frac{\partial W}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu^{eff} \frac{\partial W}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu^{eff} \frac{\partial W}{\partial z} \right) + S_W \quad (\text{III.15})$$

- **Equation d'Énergie**

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial x} + V \frac{\partial T}{\partial y} + W \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \alpha^{eff} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \alpha^{eff} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \alpha^{eff} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S_T \quad (\text{III.16})$$

- **Equation de conservation d'espèces :**

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + U \frac{\partial C_k}{\partial x} + V \frac{\partial C_k}{\partial y} + W \frac{\partial C_k}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial z} \right) + S_{C_k} \quad (\text{III.17})$$

Où  $k$  : représente respectivement  $O_2, H_2O, H_2$

Où les termes sources et les coefficients de diffusion se différencient d'une équation à une autre, et qui vont se présentés dans ce qui suit :

les termes sources de l'équation de mouvement expliquent la résistance de l'écoulement (c'est-à-dire le terme de Darcy) :

$$S_{\vec{U}} = -\varepsilon \frac{\mu}{k} \vec{U} \quad (\text{III.18})$$

$\varepsilon$  : la porosité ,  $k$  : la perméabilité de chaque milieu de la pile.

$\mu$  : la viscosité dynamique

➤ Le terme source de chaleur dans l'équation d'énergie est :

$$S_T = i \eta + \frac{i^2}{\sigma} \quad (\text{III.19})$$

Où le premier terme est la chaleur produite par la surtension d'activation et le second terme est la chaleur produite par effet joule dans la membrane ou le catalyseur (anode ou cathode).

- le terme source des espèces dans la couche de catalyseur est défini par les réactions électrochimiques des espèces :

La réaction électrochimique générale est donnée par :



Où  $b_k$  est le coefficient stoechiométrique d'espèce  $k$ , et  $B_k$  est le composé chimique de la même espèce  $k$ ; le taux de consommation de l'espèce est lié à la densité volumique de courant  $J$  ( $\text{A.m}^{-3}$ ) par la relation [24]:

$$S_k = -\frac{b}{nF} J \quad (\text{III.21})$$

Par convention, le signe du taux de consommation ou production des espèces sera déterminé par le courant électrique.

La réaction électrochimique qui a lieu à l'anode s'écrit comme suit:



Et sa forme générale est la suivante:



Le terme source ' $S_k$ ' où le taux de consommation ou production de chaque espèce du côté gauche de l'expression sera donné par:

$$S_{H^+} = -\frac{-2}{2F} J_a = \frac{1}{F} J_a \quad (\text{III.24})$$

$$S_{H_2} = -\frac{1}{2F} J_a \quad (\text{III.25})$$

Où la densité de courant volumique ' $j_a$ ' est définie par l'équation de Butler-Volmer:

$$j_a = aj_{0,a}^{ref} \left( \frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}} \right) \left[ e^{\frac{\alpha_a^c F}{RT} \eta_a} - \frac{1}{e^{\frac{\alpha_a^c F}{RT} \eta_a}} \right] \quad (\text{III.26})$$

La réaction électrochimique qui a lieu à la cathode s'écrit comme suit:



Et sa forme générale est la suivante:



Le terme source ‘ $S_k$ ’ où le taux de consommation ou production de chaque espèce du côté gauche de l'expression sera donné par:

$$S_{H^+} = -\frac{-2}{2F} J_c = \frac{1}{F} J_c \quad (\text{III.29})$$

$$S_{O_2} = -\frac{-1/2}{2F} J_c = \frac{1}{4F} J_c \quad (\text{III.30})$$

$$S_{H_2O} = -\frac{1}{2F} J_c = -\frac{1}{2F} J_c \quad (\text{III.31})$$

Où la densité de courant volumique ‘ $j_c$ ’ est définie par l'équation de Butler-Volmer:

$$j_c = a j_{0,c}^{ref} \left( \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right) \left[ e^{\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_c} - \frac{1}{e^{\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c}} \right] \quad (\text{III.32})$$

La cinétique de la réaction électrochimique est exprimée par l'équation de Butler-Volmer qui relie la génération du courant dans le volume unitaire aux conditions électrochimiques (concentrations, potentiels et propriétés physiques du catalyseur).

- Le terme source de l'équation de concentration de l'eau dans la membrane due à la force de frottement par les ‘ $H^+$ ’ est donné par :

$$S_{H_2O} = -\frac{\partial(n.i)}{\partial x} - \frac{\partial(n.i)}{\partial y} - \frac{\partial(n.i)}{\partial z} \quad (\text{III.33})$$

Où :

$$n = 2.5 \frac{\lambda_{H_2O/SO_3}}{22} \quad (\text{III.34})$$

$$\lambda_{H_2O/SO_3} = \frac{C_{H_2O}}{\frac{\rho_{sec}^m}{M_m} - b C_{H_2O}} \quad (\text{III.35})$$

$n$ : est le coefficient de résistance mesuré aussi appelé le coefficient de transfert de l'eau. On suppose que le coefficient de résistance étant une fonction linéaire du teneur en eau. Le nombre ‘2.5’ représente le nombre de molécules d'eau traînées par les ions  $H^+$  déplacés par le champ électrique pour une membrane entièrement hydratée. Le nombre ‘22’ dans le dénominateur décrit la teneur en eau maximum mesuré à l'intérieur de la membrane une fois immergé dans l'eau bouillante. ‘ $i$ ’: courant protonique, ‘ $F$ ’: constante de Faraday,

$\lambda_{H_2O/SO_3}$  : Teneur en eau en ( $mol_{H_2O} / mol_{SO_3}$ ),  $\rho_{sec}^m$  : Densité de la membrane sèche ( $kg_{msec} \cdot m_{sec}^{-3}$ ),

$M^m$  : Masse moléculaire ( $kg_{msec} \cdot mol_{SO_3}^{-1}$ ), 'b' : Coefficient d'extension de la membrane est égal à 0.0126.

Tableau III.1. Les termes sources dans chaque équations.

		$S_U$	$S_V$	$S_W$	$S_{O_2}$	$S_{H_2}$	$S_{H_2O}$	$S_T$
Anode	Canal	0	0	0	0	0	0	0
	GDL	$-\varepsilon_{da} \frac{\mu}{k_{da}} U$	$-\varepsilon_{da} \frac{\mu}{k_{da}} V$	$-\varepsilon_{da} \frac{\mu}{k_{da}} W$	0	0	0	0
	Catalyseur	$-\varepsilon_a \frac{\mu}{k_a} U$	$-\varepsilon_a \frac{\mu}{k_a} V$	$-\varepsilon_a \frac{\mu}{k_a} W$	0	$-\frac{J_a}{2F}$	0	$i\eta + \frac{i^2}{\sigma_{ct}}$
	Membrane	$-\varepsilon_m \frac{\mu}{k_m} U$	$-\varepsilon_m \frac{\mu}{k_m} V$	$-\varepsilon_m \frac{\mu}{k_m} W$	0	0	$-\nabla(n.i)$	$\frac{i^2}{\sigma_m}$
Cathode	Catalyseur	$-\varepsilon_c \frac{\mu}{k_c} U$	$-\varepsilon_c \frac{\mu}{k_c} V$	$-\varepsilon_c \frac{\mu}{k_c} W$	$\frac{J_c}{4F}$	0	$-\frac{J_c}{2F}$	$i\eta + \frac{i^2}{\sigma_{ct}}$
	GDL	$-\varepsilon_{dc} \frac{\mu}{k_{dc}} U$	$-\varepsilon_{dc} \frac{\mu}{k_{dc}} V$	$-\varepsilon_{dc} \frac{\mu}{k_{dc}} W$	0	0	0	0
	Canal	0	0	0	0	0	0	0

On complète le model de la pile de PEMFC par la définition de *coefficients* de diffusion

- La viscosité effectif  $\mu^{eff}$  :
- Le coefficient de diffusion des espèces  $D_k^{eff}$
- La diffusivité thermique  $\alpha_k^{eff}$

Tableau III.2 : Les coefficients de diffusion dans chaque équations.

		$\mu^{eff}$	$D_{O_2}^{eff}$	$D_{H_2}^{eff}$	$D_{H_2O}^{eff}$	$\alpha^{eff}$
Anode	Canal	$\mu + \mu_t$	0	$D_{H_2} + \frac{\mu_t}{Sc}$	$D_{H_2O} + \frac{\mu_t}{Sc_t}$	$\alpha + \frac{\mu_t}{Pr_t}$
	GDL	$r \cdot \mu$	0	$\varepsilon_{da}^{1.5} \cdot D_{H_2}$	$\varepsilon_{da}^{1.5} \cdot D_{H_2O}$	$k_{eff} / C_P$
	Catalyseur	$r \cdot \mu$	0	$\varepsilon_a^{1.5} \cdot D_{H_2}$	$\varepsilon_a^{1.5} \cdot D_{H_2O}$	$k_{eff} / C_P$
	Membrane	$r \cdot \mu$	0	0	$\varepsilon_m^{1.5} \cdot D_{H_2O}^m$	$k_{eff} / C_P$
Cathode	Catalyseur	$r \cdot \mu$	$\varepsilon_c^{1.5} \cdot D_{O_2}$	0	$\varepsilon_c^{1.5} \cdot D_{H_2O}$	$k_{eff} / C_P$
	GDL	$r \cdot \mu$	$\varepsilon_{dc}^{1.5} \cdot D_{O_2}$	0	$\varepsilon_{dc}^{1.5} \cdot D_{H_2O}$	$k_{eff} / C_P$
	Canal	$\mu + \mu_t$	$D_{O_2} + \frac{\mu_t}{Sc_t}$	0	$D_{H_2O} + \frac{\mu_t}{Sc_t}$	$\alpha + \frac{\mu_t}{Pr_t}$

Pour le calcul de la viscosité turbulente  $\mu_t$  on a choisi le modèles de fermeture de  $k-E$  : c'est un model

à 2 équations;  $\mu_t = \rho \cdot C_\mu \cdot \frac{k^2}{E}$ .

#### • Equation de l'Énergie Cinétique

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + U \frac{\partial \rho k}{\partial x} + V \frac{\partial \rho k}{\partial y} + W \frac{\partial \rho k}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu^{eff} \frac{\partial k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu^{eff} \frac{\partial k}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu^{eff} \frac{\partial k}{\partial z} \right) + P_k - \rho \cdot E \quad (III.36)$$

la production de l'énergie cinétique  $P_k$  est prise en considération le gradient verticale (selon y), de la composant longitudinale de la vitesse (c'est à dire  $U$ )

$$P_k = \mu_t \left( \frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 \quad (III.37)$$

#### Equation de la Dissipation

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + U \frac{\partial \rho E}{\partial x} + V \frac{\partial \rho E}{\partial y} + W \frac{\partial \rho E}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu^{eff} \frac{\partial E}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu^{eff} \frac{\partial E}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu^{eff} \frac{\partial E}{\partial z} \right) + S_E \quad (III.38)$$

$$S_E = (C_{1\varepsilon} \cdot P_k - C_{2\varepsilon} \rho \cdot E) \cdot \frac{E}{k} \quad (III.39)$$

Les Constantes empiriques prennent les valeurs suivantes pour les écoulements simples (écoulement en canal):

$$C_{\mu} = 0.09 \quad ; \quad C_{1E} = 1.44 \quad ; \quad C_{2E} = 1.92 .$$

Le facteur de correction du milieu poreux  $r$  dans l'équation de quantité de mouvement est :

$$r = 2.25 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2} \quad (\text{III.40})$$

La conductivité thermique effective du milieu poreux:

$$k^{eff} = (k^s)^{1 - \varepsilon_c - \varepsilon_m} \cdot (k^l)^{\varepsilon_c \cdot s} \cdot (k^g)^{\varepsilon_c (1 - s)} \cdot (k^m)^{\varepsilon_m} \quad (\text{III.41})$$

Coefficient de diffusion des gaz  $D_k$  (hydrogène, oxygène et de l'eau) effective du milieu poreux est [30]:

$$D_k = D_k^0 \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1.5} \cdot \left( \frac{P_0}{P} \right) \quad (\text{III.42})$$

Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane  $D_{H_2O}^m$  en fonction la température et la teneur en eau [38].

$$D_{H_2O}^m = D' \cdot \exp \left[ 2416 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot \frac{\lambda_{H_2O/SO_3}}{a \cdot (17.81 - 78.9a + 108a^2)} \quad (\text{III.43})$$

Où ' $a$ ' est l'activité de l'eau,  $D'$ : coefficient de diffusion mesuré à température constante (30°C) et dans le gonflement de la membrane [38].

$$D' = 2.642276e(-13) \lambda_{H_2O/SO_3} \quad \text{pour } \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 1.23 \quad (\text{III.44})$$

$$D' = 7.75e(-11) \lambda_{H_2O/SO_3} - 9.5e(-11) \quad \text{pour } 1.23 \leq \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 6 \quad (\text{III.45})$$

$$D' = 2.5625e(-11) \lambda_{H_2O/SO_3} + 2.1625e(-10) \quad \text{pour } 6 \leq \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 14 \quad (\text{III.46})$$

On peut écrire le modèle dynamique dans un domaine bidimension

- **Equation de Continuité**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho U}{\partial x} + \frac{\partial \rho V}{\partial y} = 0$$

- **Equation de Mouvement**

$$\frac{\partial \rho U}{\partial t} + U \frac{\partial \rho U}{\partial x} + V \frac{\partial \rho U}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial y} \right) + S_U$$

$$\frac{\partial \rho V}{\partial t} + U \frac{\partial \rho V}{\partial x} + V \frac{\partial \rho V}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu^{eff} \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu^{eff} \frac{\partial V}{\partial y} \right) + S_V$$

- **Equation d'Energie**

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial x} + V \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \alpha^{eff} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \alpha^{eff} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + S_T$$

- **Equation de conservation d'espèces :**

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + U \frac{\partial C_k}{\partial x} + V \frac{\partial C_k}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial y} \right) + S_{C_k}$$

Où  $k$  : représente respectivement  $O_2, H_2O, H_2$

Et On peut écrire le modèle dynamique dans un domaine unidimension

- **Equation de Continuité**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho U}{\partial x} = 0$$

- **Equation de Mouvement**  $\frac{\partial \rho U}{\partial t} + U \frac{\partial \rho U}{\partial x} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu^{eff} \frac{\partial U}{\partial x} \right) + S_U$

- **Equation d'Energie**  $\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \alpha^{eff} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + S_T$

- **Equation de conservation d'espèces :**  $\frac{\partial C_k}{\partial t} + U \frac{\partial C_k}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_k^{eff} \frac{\partial C_k}{\partial x} \right) + S_{C_k}$

Où  $k$  : représente respectivement  $O_2, H_2O, H_2$

### 3. Principe de la Méthode des Volumes Finis

La technique des volumes finis consiste à discrétiser la forme intégrale des équations de conservations plutôt que leurs formes différentielles. Le résultat de l'intégration exprime la conservation exacte de la grandeur physique,  $\Phi$ , sur chaque volume de contrôle. Cette relation claire entre l'algorithme numérique et le principe de conservation physique détermine la principale attraction de la méthode des volumes finis et son concept devient plus facile à comprendre.

Cette méthode va être appliquée sur les équations de transport qui peuvent être écrites sous la forme générale suivante:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \text{div}(\rho u\phi) = \text{div}(\Gamma.\text{grad}(\phi)) + S_\phi \quad (\text{III.47})$$

#### 3.1. Application à l'Intégration d'une Equation de Transport

L'évaluation des différentes intégrales de l'équation de convection-diffusion ci-dessous exige qu'on fasse un certain nombre d'approximations de façon à former un système d'équation linéaires liant entre elles les valeurs de la fonction  $\phi$  aux points du maillage  $P$ .

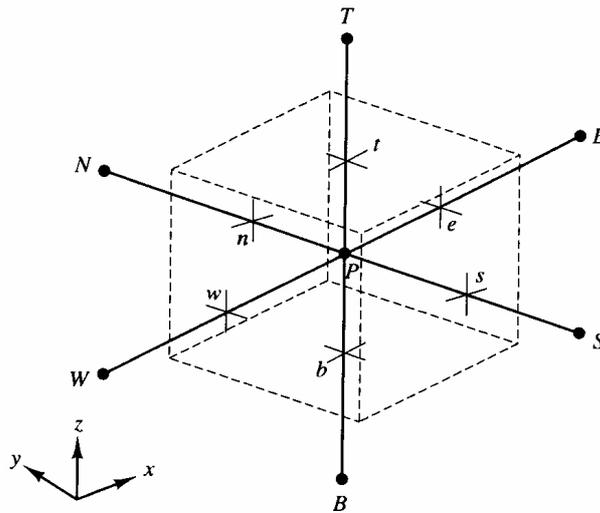


Fig. III.2. Volume de contrôle en trois dimensions.

$$\int_{VC} \int_t^{t+\Delta t} \left( \frac{\partial \rho\phi}{\partial t} + \frac{\partial \rho U\phi}{\partial x} + \frac{\partial \rho V\phi}{\partial y} + \frac{\partial \rho W\phi}{\partial z} \right) dv dt = \int_{VC} \int_t^{t+\Delta t} \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + S_\phi \right) dv dt \quad (\text{III.48})$$

$$dv = dx.dy.dz$$

Pour aborder l'intégration de l'équation de transport, nous commençons par définir à l'intérieur du domaine de calcul un maillage constitué d'un réseau de points  $P$  dans un repère cartésien. L'approche du type volume de contrôle exige que l'on définisse autour du point  $P$  un volume élémentaire sur lequel on va intégrer l'équation aux dérivées partielles. Pour deux points voisins, les volumes de contrôle respectifs doivent posséder un côté commun. Il s'en suit que la réunion de tous les volumes de contrôle couvre l'ensemble du domaine de calcul. Cette propriété fondamentale va nous permettre de mettre en évidence des propriétés de conservation des flux locaux et globaux

### 3.2 Discrétisation des Différents Termes

- **Terme de Stockage**

$$\int_{VC} \int_t^{t+\Delta t} \left( \frac{\partial}{\partial t} (\rho\phi) \right) dt \cdot dx \cdot dy \cdot dz = (\rho\phi) \Big|_t^{t+\Delta t} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z = \left( (\rho\phi)_p^{t+\Delta t} - (\rho\phi)_p^t \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \quad (\text{III.49})$$

- **Terme Convectif Suivant x**

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left( \frac{\partial \rho U \phi}{\partial x} \right) dx \cdot dy \cdot dz \cdot dt = (\rho\phi U) \Big|_w^e \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t = \left( (\rho U \phi)_e - (\rho U \phi)_w \right) \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t \quad (\text{III.50})$$

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left( \frac{\partial \rho U \phi}{\partial x} \right) dx \cdot dy \cdot dz \cdot dt = (F_e \phi_e - F_w \phi_w) \cdot \Delta t \quad (\text{III.51})$$

$$\text{Avec:} \quad F_e = \rho \cdot U_e \cdot \Delta y \cdot \Delta z \quad (\text{III.52})$$

$$F_w = \rho \cdot U_w \cdot \Delta y \cdot \Delta z \quad (\text{III.54})$$

- **Terme Convectif Suivant y**

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left( \frac{\partial \rho V \phi}{\partial y} \right) dy \cdot dx \cdot dz \cdot dt = (\rho V \phi) \Big|_s^n \cdot \Delta x \cdot \Delta z \cdot \Delta t = \left( (\rho V \phi)_n - (\rho V \phi)_s \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta z \cdot \Delta t = (F_n \phi_n - F_s \phi_s) \cdot \Delta t \quad (\text{III.55})$$

$$\text{Avec:} \quad F_n = \rho \cdot V_n \cdot \Delta x \cdot \Delta z \quad (\text{III.56})$$

$$F_s = \rho \cdot V_s \cdot \Delta x \cdot \Delta z \quad (\text{III.57})$$

- **Terme Convectif Suivant z**

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left( \frac{\partial \rho W \phi}{\partial z} \right) dz \cdot dx \cdot dy \cdot dt = (\rho W \phi) \Big|_t^b \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta t = \left( (\rho W \phi)_t - (\rho W \phi)_b \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta t = (F_t \phi_t - F_b \phi_b) \cdot \Delta t \quad (\text{III.58})$$

$$\text{Avec:} \quad F_t = \rho \cdot W_t \cdot \Delta x \cdot \Delta y \quad (\text{III.59})$$

$$F_b = \rho \cdot W_b \cdot \Delta x \cdot \Delta y$$

- Terme Diffusif Suivant x

$$\begin{aligned}
\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \right) dx \cdot dy \cdot dz \cdot dt &= \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w^e \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t = \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_e - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_w \right) \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t \\
&= \left( \Gamma_e \frac{\phi_E - \phi_P}{\delta x_{PE}} - \Gamma_w \frac{\phi_P - \phi_W}{\delta x_{WP}} \right) \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta t = \left( \frac{\Gamma_e \cdot \Delta y \cdot \Delta z}{\delta x_{pe}} \cdot (\phi_E - \phi_P) - \frac{\Gamma_w \cdot \Delta y \cdot \Delta z}{\delta x_{wp}} \cdot (\phi_P - \phi_W) \right) \cdot \Delta t \quad (\text{III.60}) \\
&= (D_e \cdot (\phi_E - \phi_P) - D_w \cdot (\phi_P - \phi_W)) \cdot \Delta t
\end{aligned}$$

Avec: 
$$D_e = \frac{\Gamma_e \cdot \Delta y \cdot \Delta z}{\delta x_{pe}} \quad (\text{III.61})$$

$$D_w = \frac{\Gamma_w \cdot \Delta y \cdot \Delta z}{\delta x_{wp}} \quad (\text{III.62})$$

- Terme Diffusif Suivant y

$$\begin{aligned}
\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left( \frac{\partial}{\partial y} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \right) dx \cdot dy \cdot dz \cdot dt &= \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s^n \cdot \Delta x \cdot \Delta z \cdot \Delta t = \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \Big|_n - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \Big|_s \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta z \cdot \Delta t \\
&= \left( \Gamma_n \frac{\phi_N - \phi_P}{\delta y_{PN}} - \Gamma_s \frac{\phi_P - \phi_S}{\delta y_{SP}} \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta z \cdot \Delta t = \left( \frac{\Gamma_n \cdot \Delta x \cdot \Delta z}{\delta y_{PN}} \cdot (\phi_N - \phi_P) - \frac{\Gamma_s \cdot \Delta x \cdot \Delta z}{\delta y_{SP}} \cdot (\phi_P - \phi_S) \right) \cdot \Delta t \quad (\text{III.63}) \\
&= (D_n \cdot (\phi_N - \phi_P) - D_s \cdot (\phi_P - \phi_S)) \cdot \Delta t
\end{aligned}$$

Avec : 
$$D_n = \frac{\Gamma_n \cdot \Delta x \cdot \Delta z}{\delta x_{NP}} \quad (\text{III.64})$$

$$D_s = \frac{\Gamma_s \cdot \Delta x \cdot \Delta z}{\delta x_{SP}} \quad (\text{III.65})$$

- Terme Diffusif Suivant z

$$\begin{aligned}
\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left( \frac{\partial}{\partial z} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \right) dx \cdot dy \cdot dz \cdot dt &= \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_b^t \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta t = \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_t - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_b \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta t \\
&= \left( \Gamma_t \frac{\phi_T - \phi_P}{\delta z_{PT}} - \Gamma_b \frac{\phi_P - \phi_B}{\delta z_{BP}} \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta t = \left( \frac{\Gamma_t \cdot \Delta x \cdot \Delta y}{\delta z_{PT}} \cdot (\phi_T - \phi_P) - \frac{\Gamma_b \cdot \Delta x \cdot \Delta y}{\delta z_{BP}} \cdot (\phi_P - \phi_B) \right) \cdot \Delta t \quad (\text{III.66}) \\
&= (D_t \cdot (\phi_T - \phi_P) - D_b \cdot (\phi_P - \phi_B)) \cdot \Delta t
\end{aligned}$$

Avec : 
$$D_t = \frac{\Gamma_t \cdot \Delta x \cdot \Delta y}{\delta z_{TP}} \quad (\text{III.67})$$

$$D_b = \frac{\Gamma_b \cdot \Delta x \cdot \Delta y}{\delta z_{BP}} \quad (\text{III.68})$$

- Terme Source

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} (S_\phi) dv . dt = (S_\phi) \Delta x . \Delta y . \Delta z . \Delta t = (S_p . \phi_p + S_u) \Delta x . \Delta y . \Delta z . \Delta t \quad (\text{III.69})$$

On considère que le terme source  $S_\phi$  est linéaire par rapport ( $\phi$ ). Après une substitution dans l'équation de transport-diffusion et en appliquant un schéma implicite pour le temps, on obtient la forme discrétisée suivante :

$$\begin{aligned} a_e^0 (\phi_p^{t+\Delta t} - \phi_p^t) + (F_e \phi_e^{t+\Delta t} - F_w \phi_w^{t+\Delta t}) + \\ (F_n \phi_n^{t+\Delta t} - F_s \phi_s^{t+\Delta t}) + (F_t \phi_t^{t+\Delta t} - F_b \phi_b^{t+\Delta t}) = \\ (D_e (\phi_E^{t+\Delta t} - \phi_p^{t+\Delta t})) + (D_w (\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_W^{t+\Delta t})) + \\ (D_n (\phi_N^{t+\Delta t} - \phi_P^{t+\Delta t})) - (D_s (\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_S^{t+\Delta t})) + \\ (D_t (\phi_T^{t+\Delta t} - \phi_P^{t+\Delta t})) - (D_b (\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_B^{t+\Delta t})) + \\ (S_p . \phi_p^{t+\Delta t} + S_u) \Delta x . \Delta y . \Delta z \end{aligned} \quad (\text{III.70})$$

Avec :

$$a_p^0 = \rho \frac{\Delta x . \Delta y . \Delta z}{\Delta t} \quad (\text{III.71})$$

Pour arriver à une forme finale, on doit choisir un schéma de discrétisation des termes convectifs. Le schéma employé pour la discrétisation est le schéma hybride. Ce schéma, dont la précision spatiale est réduite au premier ordre, possède les propriétés de transport et de conservation. Le schéma hybride se réduit à l'approximation du schéma centrée CSD lorsque  $|Pe_m| < 2$ , mais il devient identique au schéma Upwind UDS1 lorsque  $|Pe_m| > 2$ .

Après un réarrangement on aura :

$$\begin{aligned} a_p . \phi_p^{t+\Delta t} = a_w . \phi_w^{t+\Delta t} + a_e . \phi_e^{t+\Delta t} + a_s . \phi_s^{t+\Delta t} + a_n . \phi_n^{t+\Delta t} + \\ a_b . \phi_b^{t+\Delta t} + a_t . \phi_t^{t+\Delta t} + a_p^0 . \phi_p^t + s_u . \Delta x . \Delta y . \Delta z \end{aligned} \quad (\text{III.72})$$

Les coefficients  $a_m$  ( $m = w, e, s, n$ ) sont donnés par:

$$a_w = \max \left( F_w, D_w + \frac{F_w}{2}, 0 \right) \quad (\text{III.73})$$

$$a_e = \max \left( -F_e, D_e - \frac{F_e}{2}, 0 \right) \quad (\text{III.74})$$

$$a_s = \max \left( F_s, D_s + \frac{F_s}{2}, 0 \right) \quad (\text{III.75})$$

$$a_n = \max\left(-F_n, D_n - \frac{F_n}{2}, 0\right) \quad (\text{III.76})$$

$$a_b = \max\left(F_b, D_b + \frac{F_b}{2}, 0\right) \quad (\text{III.77})$$

$$a_t = \max\left(-F_t, D_t - \frac{F_t}{2}, 0\right) \quad (\text{III.78})$$

$$a_p = a_p^0 + a_w + a_e + a_s + a_n + a_b + a_t - S_p \Delta x \Delta y \Delta z \quad (\text{III.79})$$

Il est à noter que cette formulation est valable pour n'importe quelle localisation des interfaces entre les mailles. Elle permet de fournir des solutions physiquement acceptables aux problèmes sans toutefois garantir la précision de la solution obtenue.

### 3.3. Schémas Implicite ADI

La méthode implicite est une méthode qui n'est pas restreinte au critère de stabilité, c'est-à-dire qu'elle est stable pour tout  $\Delta t$ : autrement dit elle est inconditionnellement stable: L'une de ces méthodes implicite est la méthode (ADI): elle est très efficace pour la résolution des problèmes des phénomènes de transport, tridimensionnels.

Cette méthode consiste à diviser le pas de temps  $\Delta t$  en trois pas :

Le premier pas  $t \rightarrow t + \Delta t / 3$  en prenant l'implicite suivant  $x$  au temps  $(t + \Delta t / 3)$  et l'explicite suivant  $y$  et  $z$  au temps  $(t)$

$$-a_w \cdot \phi_{I-1,J,k}^{1/3} + a_p \cdot \phi_{I,J,k}^{1/3} - a_e \cdot \phi_{I+1,J,k}^{1/3} = a_s \cdot \phi_{I,J-1,k}^0 + a_n \cdot \phi_{I,J+1,k}^0 + a_b \cdot \phi_{I,J,k-1}^0 + a_t \cdot \phi_{I,J,k+1}^0 + a_p^0 \cdot \phi_{I,J,k}^0 + S_u \Delta V \quad (\text{III.80})$$

Le deuxième pas  $t + \Delta t / 3 \rightarrow t + 2 \cdot \Delta t / 3$  en prenant l'implicite suivant  $y$  au temps  $(t + 2 \cdot \Delta t / 3)$  et l'explicite suivant  $x$  et  $z$  au temps  $(t + \Delta t / 3)$

$$-a_s \cdot \phi_{I,J-1,k}^{2/3} + a_p \cdot \phi_{I,J,k}^{2/3} - a_n \cdot \phi_{I,J+1,k}^{2/3} = a_w \cdot \phi_{I-1,J,k}^{1/3} + a_e \cdot \phi_{I+1,J,k}^{1/3} + a_b \cdot \phi_{I,J,k-1}^{1/3} + a_t \cdot \phi_{I,J,k+1}^{1/3} + a_p^0 \cdot \phi_{I,J,k}^{1/3} + S_u \Delta V \quad (\text{III.81})$$

Le deuxième pas  $t + 2 \cdot \Delta t / 3 \rightarrow t + \Delta t$  en prenant l'implicite suivant  $z$  au temps  $(t + \Delta t)$  et l'explicite suivant  $x$  et  $y$  au temps  $(t + 2 \cdot \Delta t / 3)$

$$-a_b \cdot \phi_{I,J,k-1}^1 + a_p \cdot \phi_{I,J,k}^1 - a_t \cdot \phi_{I,J,k+1}^1 = a_w \cdot \phi_{I-1,J,k}^{2/3} + a_e \cdot \phi_{I+1,J,k}^{2/3} + a_s \cdot \phi_{I,J-1,k}^{2/3} + a_n \cdot \phi_{I,J+1,k}^{2/3} + a_p^0 \cdot \phi_{I,J,k}^{2/3} + S_u \Delta V \quad (\text{III.82})$$

**Remarque**

$$0 \rightarrow t$$

$$1/3 \rightarrow t + \Delta t / 3$$

$$2/3 \rightarrow t + 2.\Delta t / 3$$

$$1 \rightarrow t + \Delta t$$

**3.4. Equation de la pression**

La difficulté principale, lors de la résolution des équations de Navier- Stokes est la vérification de l'équation de continuité à chaque pas de temps. En effet, en se basant sur les équations de quantité de mouvement discrétisées, celles-ci étant pleinement implicite, on pourra se contenter à chaque itération de déduire le champ de vitesse à partir du champ de pression.

Cependant, il y a fort à croire que le champ ainsi calculé ne respecte pas la condition de conservation de la masse. On serait d'autre part dans l'incapacité de déduire l'évolution du champ de pression à partir de la seule équation de continuité. Si l'écoulement est compressible, l'équation de continuité devient l'équation de transport de la masse volumique et l'équation d'énergie est l'équation de transport de la température, et à partir de la loi des gaz parfait on peut calculer le champ de pression (en incompressible le champ de pression n'est pas connu, et on a besoin des algorithmes de type couplage pression-vitesse).

L'astuce numérique que nous allons mettre en œuvre pour pallier à cette difficulté repose sur une méthode qui est basé sur un fractionnement le terme de temps. Réécrivons l'équation de conservation de la quantité de mouvement comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \bar{U}) = -\bar{U} \cdot \bar{\nabla}(\rho \bar{U}) + \bar{\nabla} \cdot (\mu^{eff} \bar{\nabla}(U)) + S_{\bar{v}} - \bar{\nabla} P \quad (III.83)$$

On introduit un temps arbitraire  $t^*$  dans l'intervalle  $[t, t + \Delta t]$ , on trouve :

$$\frac{\rho \bar{U}^{t+\Delta t} - \rho \bar{U}^*}{\Delta t} + \frac{\rho \bar{U}^* - \rho \bar{U}^t}{\Delta t} = -\bar{U} \cdot \bar{\nabla}(\rho \bar{U}) + \bar{\nabla} \cdot (\mu^{eff} \bar{\nabla}(U)) + S_{\bar{v}} - \bar{\nabla} P \quad (III.84)$$

On pose :

$$\begin{cases} \frac{\rho \bar{U}^* - \rho \bar{U}^t}{\Delta t} = -\bar{U} \cdot \bar{\nabla} (\rho \bar{U}) + \bar{\nabla} \cdot (\mu^{eff} \bar{\nabla} (U)) + S_{\bar{U}} & (a) \\ \frac{\rho \bar{U}^{t+\Delta t} - \rho \bar{U}^*}{\Delta t} = -\bar{\nabla} P & (b) \end{cases} \quad (III.85)$$

La résolution de la première équation (a) représente l'étape dite de prédiction, elle permet, l'obtention d'un champ provisoire de vitesse  $\bar{U}^*$  ( $U^*$ ,  $V^*$  et  $W^*$ ) calculé uniquement à partir du champ  $\bar{U}^t$ . Ce champ provisoire ne vérifie a priori pas l'équation de continuité.

On introduit l'opérateur  $\bar{\nabla}$  sur la deuxième équation, d'où :

$$\bar{\nabla} \left( \frac{\rho \bar{U}^{t+\Delta t} - \rho \bar{U}^*}{\Delta t} \right) = -\bar{\nabla} \cdot (\bar{\nabla} P) \quad (III.87)$$

On fait la somme on trouve :

$$\bar{\nabla} \left( \frac{\rho \bar{U}^{t+\Delta t}}{\Delta t} \right) - \bar{\nabla} \left( \frac{\rho \bar{U}^*}{\Delta t} \right) = -\bar{\nabla} \cdot (\bar{\nabla} P) \quad (III.88)$$

$$\bar{\nabla} \left( \frac{\rho \bar{U}^{t+\Delta t}}{\Delta t} \right) = 0 \quad (\text{Équation de continuité}). \quad (III.89)$$

Alors on aura :

$$-\bar{\nabla} \left( \frac{\rho \bar{U}^*}{\Delta t} \right) = -\bar{\nabla} \cdot (\bar{\nabla} P) \quad (III.90)$$

D'où :

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = \left( \frac{\partial(\rho U^*)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho V^*)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho W^*)}{\partial z} \right) / \Delta t \quad (III.91)$$

La résolution de l'équation de pression (ci-dessus), nécessite évidemment de fixer des conditions aux limites.

La dernière étape de la méthode consiste évidemment à réinjecter le champ de pression, calculé ci-dessus, dans l'équation (b), ce qui permet d'obtenir le champ de vitesse  $\bar{U}^{t+\Delta t}$  (c-à-d  $U^{t+\Delta t}$ ,  $V^{t+\Delta t}$  et  $W^{t+\Delta t}$ ) celui-

ci satisfaisant aussi bien à l'équation de quantité de mouvement qu'à l'équation de continuité. C'est l'étape de projection qui a donné son nom à la méthode :

$$\bar{U}^{t+\Delta t} = \bar{U}^* - \Delta t \cdot \bar{\nabla} P / \rho \quad (\text{III.92})$$

Sa projection sur les trois axes donne :

$$U_{IJK}^{t+\Delta t} = U_{IJK}^* - \Delta t \cdot (P_{I+1JK} - P_{IJK}) / (\rho \cdot \Delta x) \quad (\text{III.93})$$

$$V_{IJK}^{t+\Delta t} = V_{IJK}^* - \Delta t \cdot (P_{IJ+1K} - P_{IJK}) / (\rho \cdot \Delta y) \quad (\text{III.94})$$

$$W_{IJK}^{t+\Delta t} = W_{IJK}^* - \Delta t \cdot (P_{IJK+1} - P_{IJK}) / (\rho \cdot \Delta z) \quad (\text{III.95})$$

Il existe d'autres algorithmes qui résolvent le problème de couplage pression-vitesse comme : Simple, Simplec, Piso.

### • Discrétisation de l'Equation de Pression

L'équation a la forme de l'équation de poisson:

$$\nabla(\Gamma \cdot \nabla(\phi)) + S_\phi = 0 \quad (\text{III.96})$$

L'intégration sur le volume de contrôle définie précédemment donne :

$$\int_{V_C} \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + S_\phi \right) dv = 0 \quad (\text{III.97})$$

D'où sa forme discrétisée:

$$a_p \cdot \phi_p = a_w \cdot \phi_w + a_e \cdot \phi_e + a_s \cdot \phi_s + a_n \cdot \phi_n + a_b \cdot \phi_b + a_t \cdot \phi_t + s_\phi \cdot \Delta V \quad (\text{III.98})$$

Où les différents coefficients :

$$a_e = \frac{\Gamma_e \cdot \Delta y \cdot \Delta z}{\delta x_{pe}} \quad (\text{III.99})$$

$$a_w = \frac{\Gamma_w \cdot \Delta y \cdot \Delta z}{\delta x_{wp}} \quad (\text{III.100})$$

$$a_n = \frac{\Gamma_n \cdot \Delta x \cdot \Delta z}{\delta x_{NP}} \quad (\text{III.101})$$

$$a_s = \frac{\Gamma_s \cdot \Delta x \cdot \Delta z}{\delta x_{SP}} \quad (\text{III.102})$$

$$a_t = \frac{\Gamma_t \cdot \Delta x \cdot \Delta y}{\delta z_{TP}} \quad (\text{III.103})$$

$$a_b = \frac{\Gamma_b \cdot \Delta x \cdot \Delta y}{\delta z_{BP}} \quad (\text{III.104})$$

$$a_p = a_w + a_e + a_s + a_n + a_b + a_t \quad (\text{III.105})$$

On peut généraliser la discrétisation l'équation de transport unidimensionnelle, bidimensionnel et tri dimensionnel par la méthode volume finit.

Les coefficients couplage convection-diffusion sont :

$$a_p = a_p^0 + a_w + a_e + a_s + a_n + a_b + a_t - S_p \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$$

-	Une dimension	deux dimensions	trois dimensions
$a_w$	$\max\left(F_w, D_w + \frac{F_w}{2}, 0\right)$	$\max\left(F_w, D_w + \frac{F_w}{2}, 0\right)$	$\max\left(F_w, D_w + \frac{F_w}{2}, 0\right)$
$a_e$	$\max\left(-F_e, D_e - \frac{F_e}{2}, 0\right)$	$\max\left(-F_e, D_e - \frac{F_e}{2}, 0\right)$	$\max\left(-F_e, D_e - \frac{F_e}{2}, 0\right)$
$a_s$	-	$\max\left(F_s, D_s + \frac{F_s}{2}, 0\right)$	$\max\left(F_s, D_s + \frac{F_s}{2}, 0\right)$
$a_n$	-	$\max\left(-F_n, D_n - \frac{F_n}{2}, 0\right)$	$\max\left(-F_n, D_n - \frac{F_n}{2}, 0\right)$
$a_b$	-	-	$\max\left(F_b, D_b + \frac{F_b}{2}, 0\right)$
$a_t$	-	-	$\max\left(-F_t, D_t - \frac{F_t}{2}, 0\right)$

Face	w	e	s	n	b	t
$F$	$(\rho u)_w A_w$	$(\rho u)_e A_e$	$(\rho v)_s A_s$	$(\rho v)_n A_n$	$(\rho w)_b A_b$	$(\rho w)_t A_t$
$D$	$\frac{\Gamma_w}{\delta x_{WP}} A_w$	$\frac{\Gamma_e}{\delta x_{PE}} A_e$	$\frac{\Gamma_s}{\delta x_{SP}} A_s$	$\frac{\Gamma_n}{\delta x_{PN}} A_n$	$\frac{\Gamma_b}{\delta x_{BP}} A_b$	$\frac{\Gamma_t}{\delta x_{PT}} A_t$

$A_w, A_e, A_s, A_n, A_b$  et  $A_t$  sont les surface des côtes de volume de contrôle

### 3.5. Application

Dans cette partie on s'intéresse à la résolution de notre modèle mathématique évoqué, qui est relatif aux différentes équations de transport dans toutes les parties de la pile à combustible PEMFC, qui ont tous la même forme qui est :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho U\phi) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho V\phi) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho W\phi) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial z}\right) + S_\phi \quad (\text{III.106})$$

Ces équations sont:

- Equation de mouvement pour déterminer les composantes de vitesses U, V, W
- Equation de l'énergie pour déterminer la température T.
- Equations de conservation des espèces pour déterminer
  - la concentration hydrogène  $C_{H_2}$  .
  - la concentration oxygène  $C_{O_2}$  .
  - la concentration hydrogène  $C_{H_2O}$  .
- Deux équations de transport pour la fermeture du modèle de turbulence :
  - l'énergie cinétique.
  - dissipation.

### 3.6. Présentation de Maillage et des Conditions Aux Limites

Les conditions aux limites sont exprimées par deux types des conditions : Dirichlet et Neumann. La géométrie suivante montre le domaine de calcul étudié (Fig. III.3.). Pour toutes les variables on a choisi la condition de Dirichlet sous la forme  $\phi = \phi_0$  à l'entre du canal et à la sortie de domaine la condition de Neumann a été choisi sous la forme:  $\frac{\partial\phi}{\partial n} = 0$ , avec  $n$  représente la normal de la face.

Tableau III.3. Conditions aux limites.

	$U$	$V$	$W$	$K$	$E$	$P$	$C_{O_2}$	$C_{H_2}$	$C_{H_2O}$	$T$
Entrée du canal	$U = f(y)$	0	0	$k_0$	$E_0$	$P_0$	$C_{O_2}^0$	0	$C_{H_2O}^0$	$T_0$
Entrée du canal	$U = f(y)$	0	0	$k_0$	$E_0$	$P_0$	0	$C_{H_2}^0$	$C_{H_2O}^0$	$T_0$
Parois	0	0	0	0	$E_p$	$\frac{\partial P}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial n} = 0$
Sortie du domaine	$\frac{\partial U}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial V}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial W}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial K}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial E}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial P}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial n} = 0$

$$k_0 = \frac{(I_n U_0)^2}{2} \quad (\text{III.107})$$

$I_n$  : l'intensité turbulente à l'entrée de canal.

$$E_0 = \frac{2.k_0^{1.5}}{h_c} \quad (\text{III.108})$$

$$E_p = \frac{c_\mu^{0.75} . K_p^{1.5}}{0.42 . \Delta y} \quad (\text{III.109})$$

$K_p$ : l'énergie cinétique de premier noeud près de la paroi a une distance  $\Delta y$ .

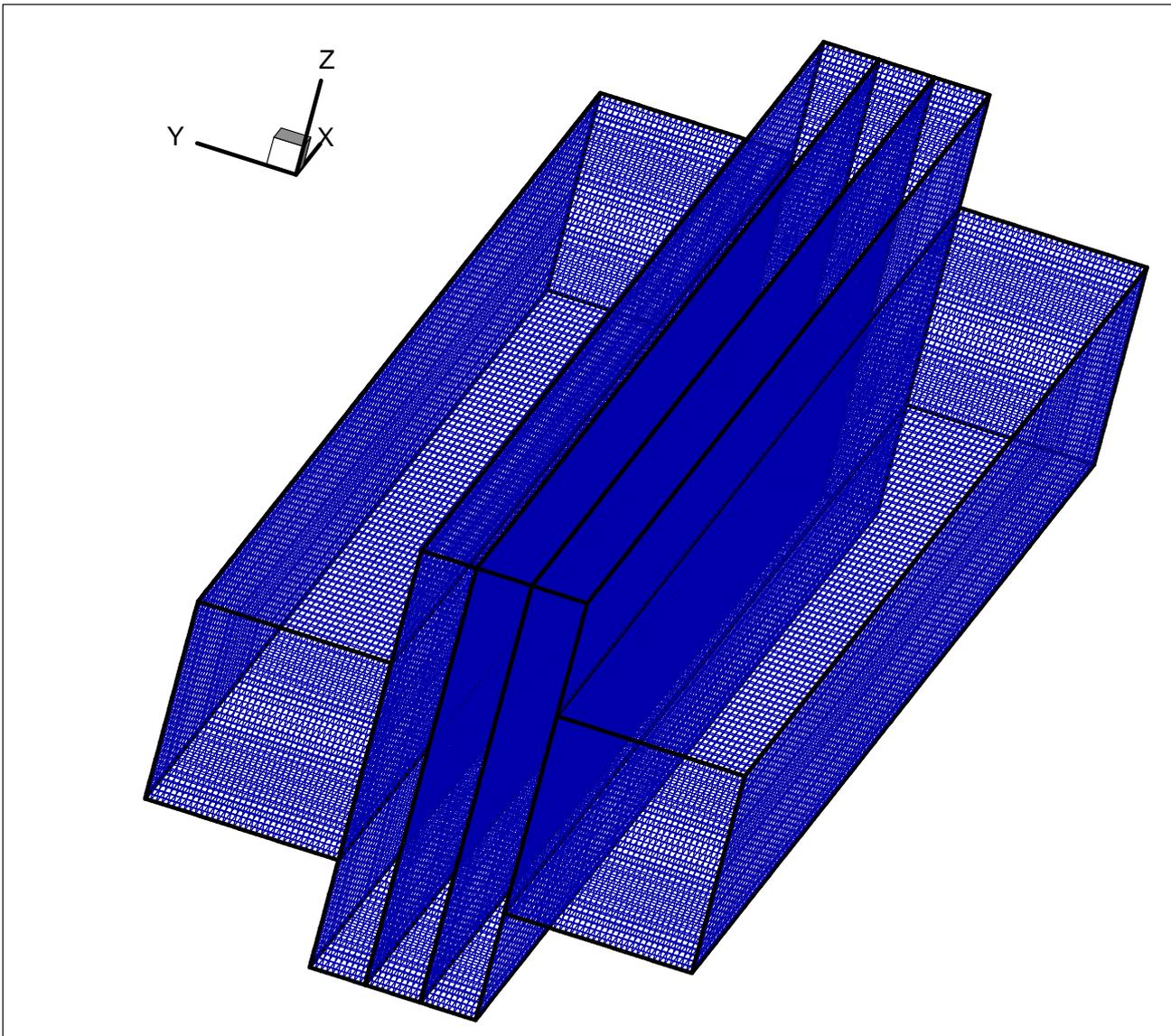


Fig. III.3. Présentation du maillage et des conditions aux limites.

### 3.7. Condition initial

Tous les paramètres ont été initialisés dans les conditions ambiante

### 3.8. Résolution l'équation de pression (méthode de Gauss Seidel)

Afin de discrétiser l'équation de pression, on trouve la relation général qui à la forme suivant:

$$a_p \cdot \phi_{I,J,K} = (a_w \cdot \phi_{I-1,J,K} + a_e \cdot \phi_{I+1,J,K} + a_s \cdot \phi_{I,J-1,K} + a_n \cdot \phi_{I,J+1,K} + a_b \cdot \phi_{I,J,K-1} + a_t \cdot \phi_{I,J,K+1} + b_{I,J,K})$$

La méthode de **Gauss Seidel** consiste à estimer une solution  $\phi_{I,J,K}^n$  dans l'itération  $n$ , pour calculer  $\phi_{I,J,K}^{n+1}$  à partir de:

$$\phi_{I,J,K}^{n+1} = (a_w \cdot \phi_{I-1,J,K}^{n+1} + a_e \cdot \phi_{I+1,J,K}^n + a_s \cdot \phi_{I,J-1,K}^{n+1} + a_n \cdot \phi_{I,J+1,K}^n + a_b \cdot \phi_{I,J,K-1}^{n+1} + a_t \cdot \phi_{I,J,K+1}^n + b_{I,J,K}) / a_p$$

La condition de convergence est: 
$$\sum \left| \frac{\phi_{I,J,K}^{n+1} - \phi_{I,J,K}^n}{\phi_{I,J,K}^{n+1}} \right| \leq \varepsilon$$

Si la condition n'est pas vérifiée, on pose que  $\phi_{I,J,K}^n = \phi_{I,J,K}^{n+1}$  et on recalcule jusqu'à la convergence.

Pour le calcul tous les champs concernant le modèle de pile à combustible on a réalise une programme qui contient (annexe):

- programme principale.

Et quatre subroutines :

- subroutine transport.
- subroutine sub\_awens.
- subroutine solution.
- subroutine pression.

# *Chapitre IV*

## *Résultats et Discussion*

Dans le chapitre précédent on a discrétisé les équations régissant les phénomènes dans la pile à combustible type PEMFC. On a modélisé la pile pour quatre modèles différents 0D, 1D, 2D, 3D et tout ça pour voir leur influence sur la sensibilité des courbes de polarisation (courant tension, courant puissance).

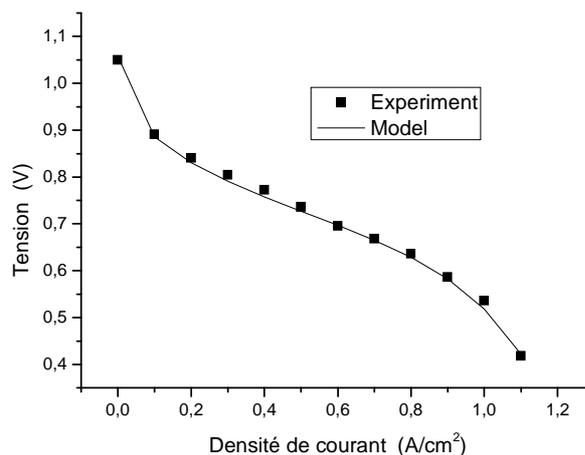
Les résultats représentant le comportement transitoire de la pile à combustible PEMFC sont présentés dans ce chapitre. Parmi les paramètres importants qui ont une grande influence sur le fonctionnement ont été étudiés à savoir: perméabilité, nombre de Reynolds, intensité turbulente et le courant surfacique. Ces résultats nous montrent les capacités du modèle mathématique qui répond aux différentes conditions aux limites et illustrent certains phénomènes de transport qui se produisent dans la pile à combustible.

Un programme a été réalisé pour obtenir les profils de champ de vitesse, pression, énergie cinétique, dissipation, tenseur de Reynolds, champs de température et concentrations (oxygène, hydrogène et eau).

Nous présentons ci-dessous les résultats pour chaque modèle

### 1. Modèle 0 D

Pour baser sur le modèle électrochimique (chapitre III) qui décrit la performance de la pile, on a validé ce modèle sans tenir compte du modèle dynamique avec des données expérimentales de Chahine et al. [95] à une température donnée  $T=345$  K. La courbe ci-dessous montre une bonne concordance entre les résultats calculés et ceux mesurés.



**Figure IV.1 .** Comparaison entre le modèle 0D et les résultats expérimentaux de Chahine et al. [95]

Le modèle 0D ne permet pas d'avoir l'effet de plusieurs paramètres tels que la géométrie, et les propriétés physiques comme la perméabilité, la porosité et le régime de l'écoulement, pour cela on a introduit le modèle dynamique.

## **2. Modèle 1 D (Étude de la membrane seul)**

Au premier temps, on a étudié la membrane seul dans une géométrie unidimensionnelle. Les conditions possibles pour le fonctionnement du modèle de membrane d'une pile à combustible, sont la densité de courant, le gradient de pression appliqué, l'épaisseur et la porosité de la membrane qui peuvent être indiqués à chaque étape. Ces résultats aideront à démontrer les capacités du modèle de la membrane qui répondent aux différentes conditions aux limites et illustreront certains phénomènes de transport qui se produisent dans la membrane.

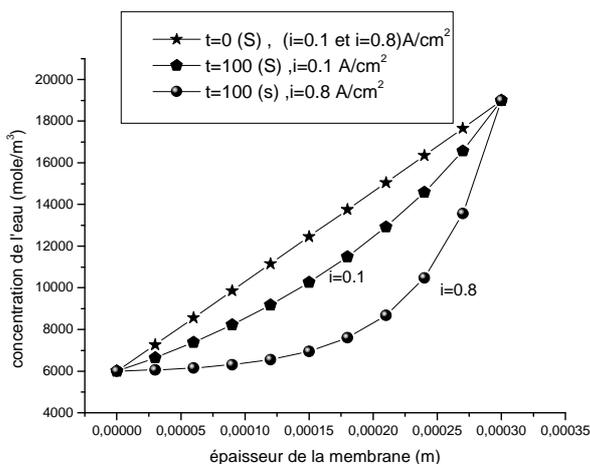
Actuellement, le modèle de membrane est programmé d'agir en tant que modèle autonome auquel les conditions aux limites et initiales sont indiquées et à partir desquelles des profils de température, de concentration en eau, et les profils de tension à travers la membrane sont obtenues. Pour résoudre le problème, le modèle exige des conditions aux limites et initiales pour la température et la concentration de l'eau du côté anode et cathode.

Les résultats dans les parties suivantes montrent certains phénomènes ayant lieu dans la membrane et leur effet sur la concentration en eau, la température, et la tension.

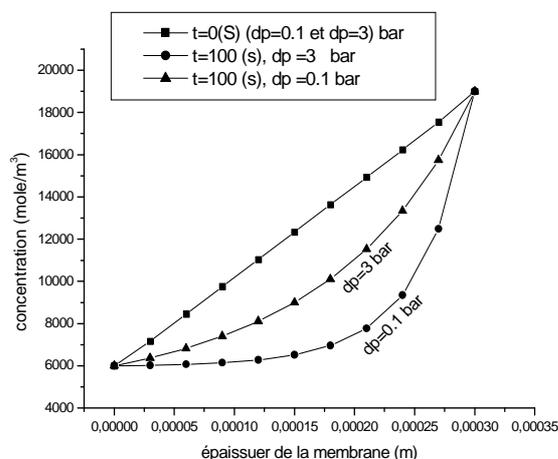
### **2.1. Profils de concentration de l'eau**

Dans la membrane, l'eau est transportée sous l'effet d'une force de diffusion dû à un gradient de concentration, force de convection dû à un gradient de pression et une force de résistance électrique imposée sur les molécules de l'eau par le déplacement des protons chargés de l'anode à la cathode. En changeant la densité de courant, l'effet relatif du déplacement des particules chargées à travers la membrane est démontré.

Les figures (IV.2 et IV.3) montrent les profils de concentrations de l'eau.

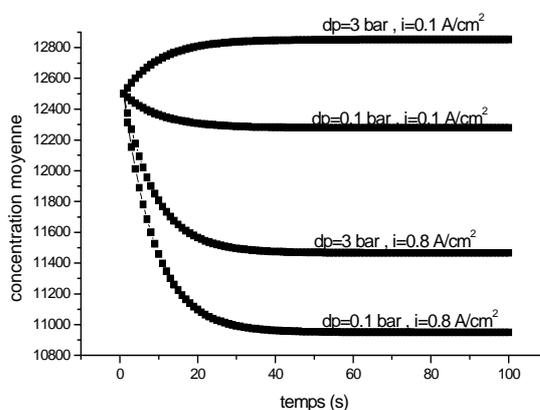


**Figure IV.2 :** les profils de concentrations d'eau dans la membrane d'une PEMFC.  $I= 0.1A/cm^2$  et  $0.8A/cm^2$  avec  $\Delta P=1bar$ ,  $\epsilon = 1$



**Figure IV.3 :** les profils de concentrations d'eau dans la membrane d'une PEMFC.  $\Delta P=0.1bar$  et  $\Delta P=3bar$ . Avec  $i= 0.5A/cm^2$ .  $\epsilon = 1$

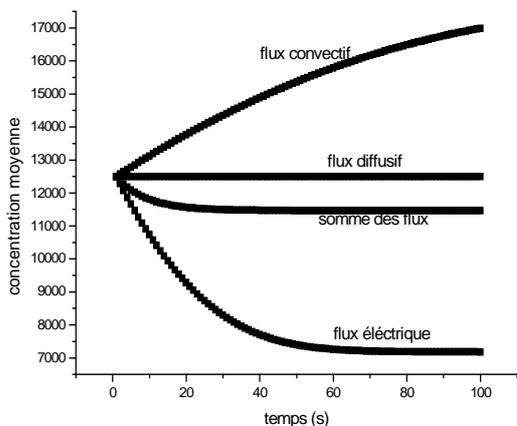
Dans la figure (IV.2) la concentration de l'eau sur le coté anode est faible lorsque la densité de courant est plus élevée. Dans la figure( IV.3) la concentration de l'eau sur le coté anodique est plus élevée lorsque le gradient de pression appliqué est important. Un gradient de pression établi entre l'anode et la cathode peut être utilisé pour éviter le dessèchement de la membrane.



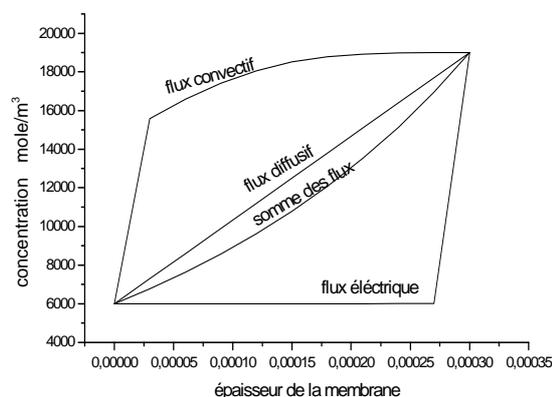
**Figure IV.4 :** Evolution de la concentration moyenne d'eau en fonction du temps dans MEA d'une PEMFC

La figure IV.4 donne l'évolution de la concentration en régime transitoire, on remarque :

- Un gradient de pression cause une hydratation de la membrane ;
- Un flux de protons cause un dessèchement de la membrane.

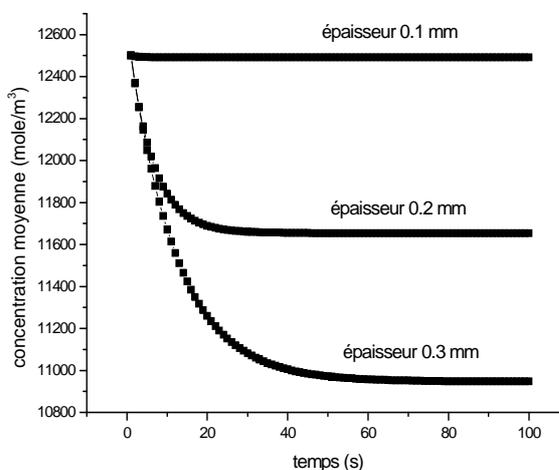


**Figure IV.5 :** Evolution de la concentration moyenne d'eau en fonction du temps pour chaque mode de transfert dans MEA d'une PEMFC.  $\Delta P=3\text{bar}$ , et  $i=0.8\text{A/cm}^2$ ,  $\varepsilon=1$



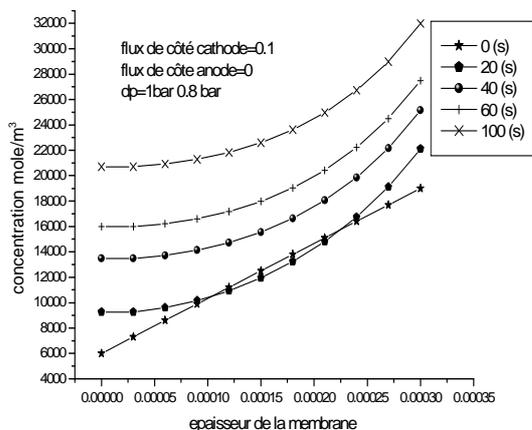
**Figure IV.6 :** les profils de concentration de l'eau pour différents modes de transfert dans la membrane d'une PEMFC  $\Delta P=3\text{bar}$  et  $i=0.8\text{A/cm}^2$ ,  $\varepsilon=1$

La contribution de la convection ainsi que la migration du transfert de l'eau est plus importante que la diffusion, figure IV.5 et IV.6. Les modes de transfert à travers la membrane échangeuse de proton influent sur la gestion de l'eau.

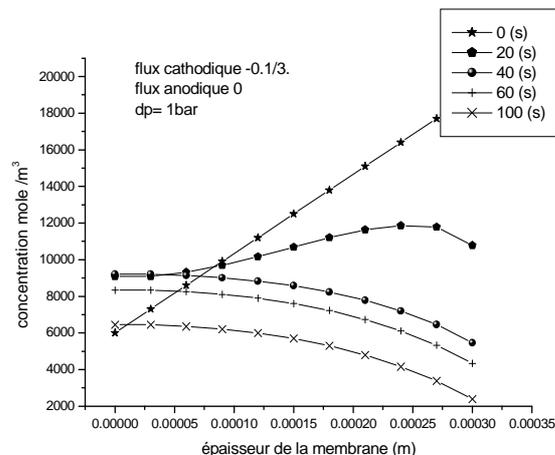


**Figure IV.7 :** l'effet de l'épaisseur de la membrane sur le transport d'eau dans MEA d'une PEMFC.  $\Delta P=3\text{bar}$  et  $i=0.8\text{A/cm}^2$ ,  $\varepsilon=1$

Cette figure montre que la gestion de l'eau en régime transitoire est meilleure pour des membranes à faibles épaisseurs.

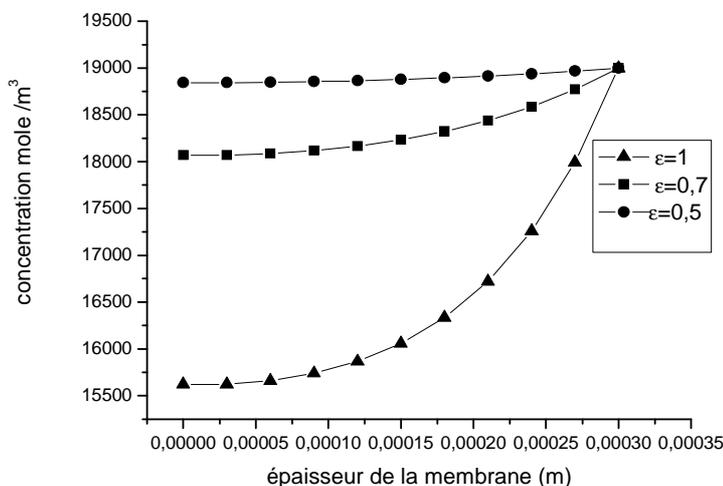


**Figure IV.8 :** les concentration de l'eau pour le flux d'eau entrant de coté cathodique dans la membrane d'une PEMFC  $\Delta P=3\text{bar}$ ,  $i=0.8\text{A/cm}^2$  et  $\varepsilon=1$



**Figure IV.9 :** les concentrations de l'eau pour le flux d'eau sortant de coté cathodique dans la membrane d'une PEMFC  $\Delta P=3\text{bar}$   $i=0.8\text{A/cm}^2$  et  $\varepsilon=1$

En utilisant les condition aux limites de type Neumann, on remarque une hydratation de la membrane si on applique un flux entrant de côté cathodique figure IV.8, par contre on remarque un dessèchement de la membrane si on applique un flux sortant du côté cathodique figure IV.9.



**Figure IV.10 :** les profils de concentrations d'eau dans la membrane du PEMFC.

Pour  $\varepsilon=1, 0.7, 0.5$

La quantité d'eau transférée par la force électro-osmotique (de l'anode vers la cathode) à travers la membrane poreuse est moins importante que celle d'une membrane non poreuse ( $\varepsilon=1$ ), car l'écoulement de l'eau est faible en milieu poreux.

2.2 Les profils de potentiel protonique :

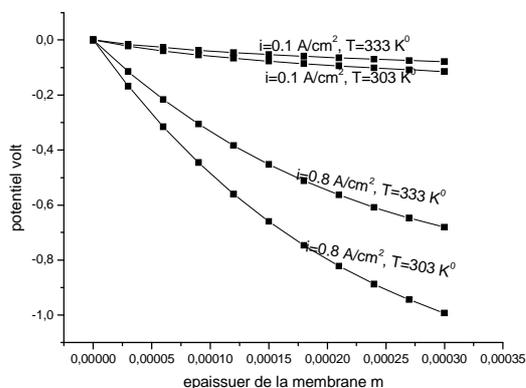


Figure IV.11 : l'effet de la densité de courant sur le potentiel protonique à travers la membrane d'une PEMFC

La figure (IV.11) montre le profil de potentiel protonique pour différentes valeurs de densité de courant et différentes températures. Pour la même température les pertes de potentiel sont importantes lorsque le courant augmente. Mais à une densité de courant constante les pertes de potentiel sont faibles lorsque la température augmente.

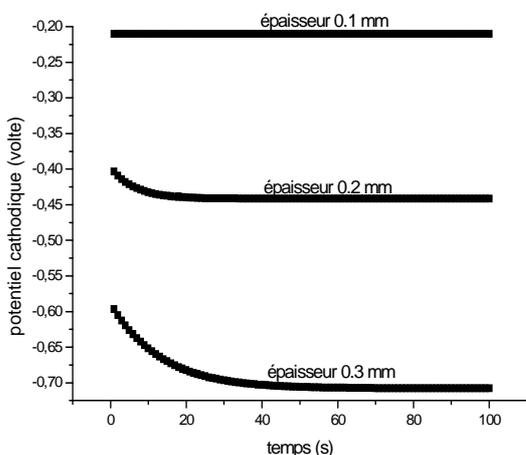


Figure IV.12 : Evolution du potentiel protonique pour différentes épaisseurs de la membrane  $\Delta P=3\text{bar}$  et  $i= 0.8\text{A/cm}^2$

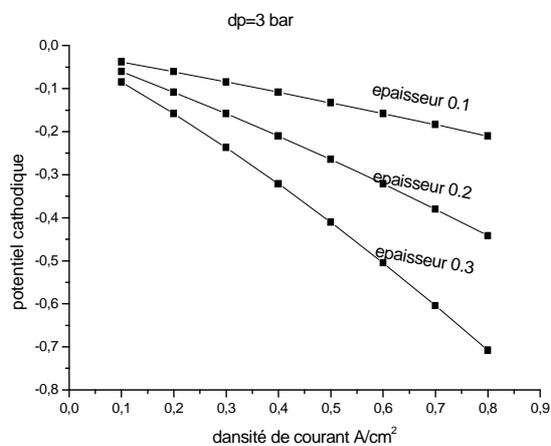


Figure IV.13 : Profile du potentiel protonique en fonction de la densité de courant pour différentes épaisseurs de la membrane  $\Delta P=3\text{bar}$

Les figures (IV.12 et IV.13) donnent la variation du potentiel protonique en fonction du temps et de la densité de courant pour chaque épaisseur de la membrane. La variation de ce potentiel est faible pour des membranes à faibles épaisseurs et aux densités de courant faible.

### 2.3 Les Profils de température

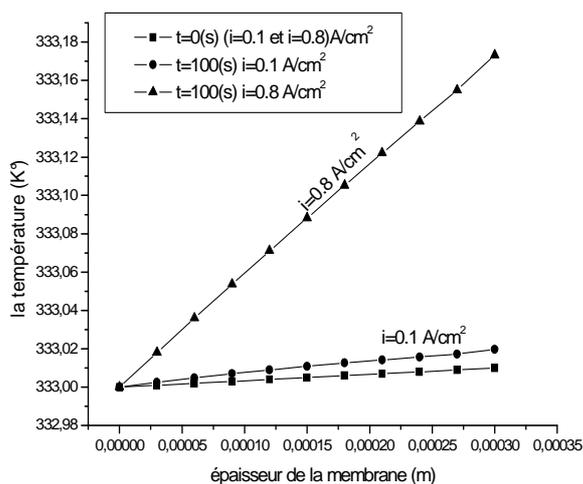


Figure IV.14 : l'effet de la densité de courant sur la température à travers la membrane d'une PEMFC

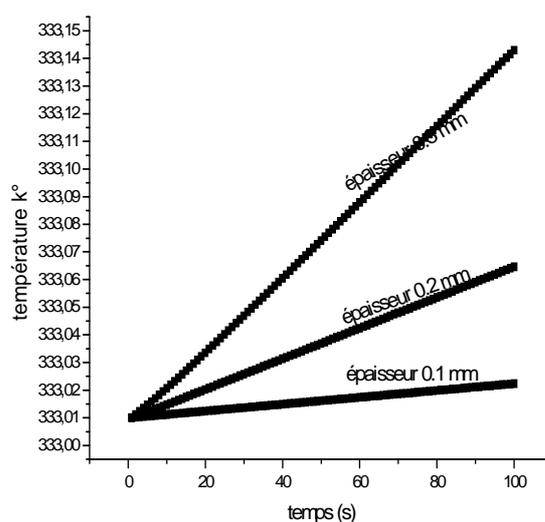


Figure IV.15 l'effet de l'épaisseur sur la température à travers la membrane d'une PEMFC

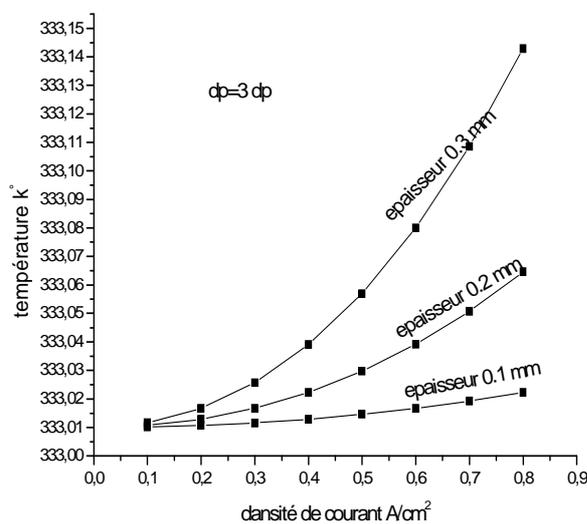
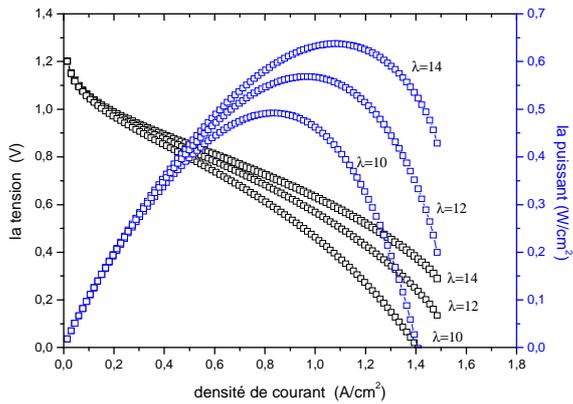


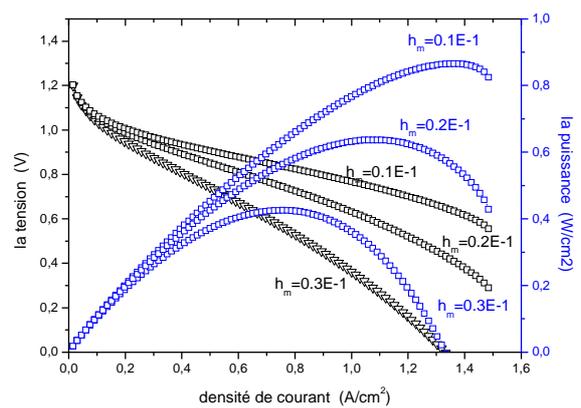
Figure IV.16: Profile de température en fonction de la densité de courant pour différentes épaisseurs de la membrane

Les figures (IV.14, IV.15 et IV.16) donnent la variation de la température en fonction de l'épaisseur de la membrane, du temps et de la densité de courant. Ces résultats montrent que la variation de la température à travers la membrane est au maximum de  $\Delta T = 0.2^{\circ}\text{C}$ .

L'effet de transfert de chaleur dans notre étude n'est pas assez important que le transfert de masse.



**Figure IV.17** : Effet de la teneur en eau dans la membrane sur la courbe de polarisation.



**Figure IV.18**: Effet de l'épaisseur de la membrane sur la courbe de polarisation.

Les figures ci-dessus représentent l'effet des deux paramètres liés à la membrane ; la teneur en eau et l'épaisseur sur la performance de pile. Augmentation de la teneur en eau conduit à une amélioration de la densité de puissance, contrairement celle-ci diminue avec des membranes épaisses.

### 3. Modèle 2 D

Dans cette partie, on a étudié le modèle bidimensionnel dans deux plans différent qui inclus toute les éléments de la pile : un plan parallèle à l'écoulement et autre qui perpendiculaire.

#### 3.1 Etude bidimensionnelle parallèle à l'écoulement :

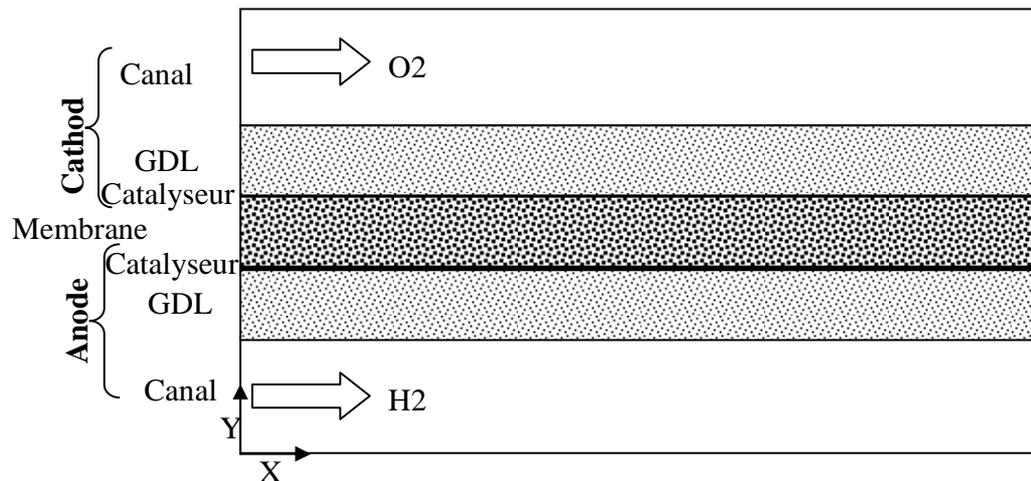


Figure IV.19 : Présentation du domaine d'études

#### 3.1.1 CHAMPS DYNAMIQUE

##### A. Effet Des Conditions d'entrée du canal

Dans cette étape on s'intéresse à étudier le comportement dynamique du profil de vitesse pour différents paramètres, tels que le régime d'écoulement (influence du nombre de Reynolds) et la nature du milieu continu ou discontinu (perméabilité). On représente les profils de vitesse longitudinal dans différents positions. Lorsque la longueur de la pile est très grande par rapport à la hauteur cela est difficile à étudier pour le cas réel, pour cela on a étudié une petite longueur de la pile pour différentes conditions d'entrée (vitesses constantes et parabolique).

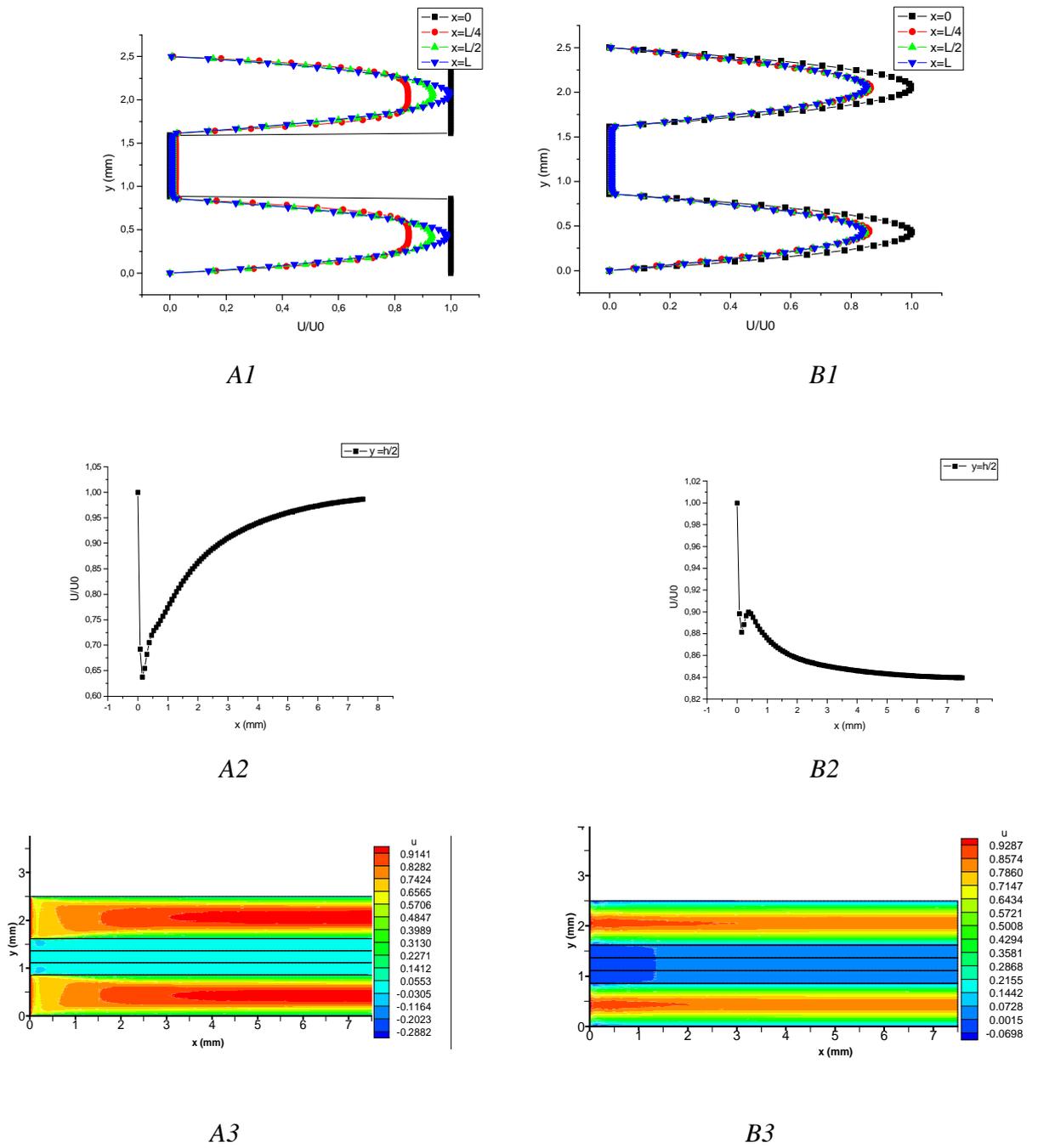


Figure IV.20 Profil de vitesse longitudinale dans les parties de la pile, Pour  $R_e = 10^4$ ,  $k=10^{-15}$

A : vitesse constante ; B : profil de vitesse parabolique

Les figures (IV.20 : A1, A2 et A3), on a supposé que la vitesse d'entrée du canal est constante, montrent la variation de champs de vitesse pour différentes positions du canal. A la position  $x=0$  qui représente l'entrée du canal la vitesse est constante, les résultats montrent qu'il y a une diminution de vitesse à l'entrée du canal due à une dépression puis le profil de vitesse montre une augmentation (Figure IV.20. A2), tandis que dans les couches poreuses Assemblage Membrane Electrode (AME) la vitesse est nulle. Pour les autres positions  $x=L/4$ ,  $x=L/2$  et  $x=L$ , le champ de vitesse prend une forme de profile parabolique dans les deux canaux avec une augmentation de vitesse suivant la position de  $x$  (longueur de la pile) jusqu'à la valeur  $x=L$ . Cette augmentation est engendrée par la croissance de l'épaisseur des couches limites (diminution de la section de passage).

Les figures (IV.20 : B1, B2 et B3) sont la suite du premier cas ou à l'entrée on a choisi un profile parabolique. Pour toutes les positions  $x=L/4$ ,  $x=L/2$  et  $x=L$ , les résultats montrent que le champs de vitesse prend un profile parabolique dans les deux canaux avec une diminution de la vitesse a cause de la rencontre des couches limites.

### **B. Effet de la Perméabilité**

- **Champ et Profils de Vitesse longitudinale**

Pour étudié l'effet de la perméabilité sur le comportement dynamique de l'écoulement, on a choisi quatre valeurs de perméabilité tels que,  $k=10^{-10}$ ,  $k=0.6.10^{-10}$ ,  $k=0.5.10^{-10}$  et  $k=0.1.10^{-10}$  Avec un nombre de Reynolds égale à  $Re=10^4$ . Pour les faibles valeurs de perméabilités, comme dans le cas d'écoulement entre deux parois solides, on remarque que le profil de vitesse a une forme parabolique symétrique, dont la valeur de la vitesse augmente lorsque la perméabilité est grande, On distingue que pour une valeur de perméabilité très grand le terme de *Darcy* devient négligeable. Pour une valeur de perméabilité se rapprochant de "0" le terme de *Darcy* est prépondérant. La représentation en deux dimensions des champs de vitesses se trouve dans les figures suivantes. (Figure IV.21 a, b, c, d), (Figure IV.22), (Figure IV.23).

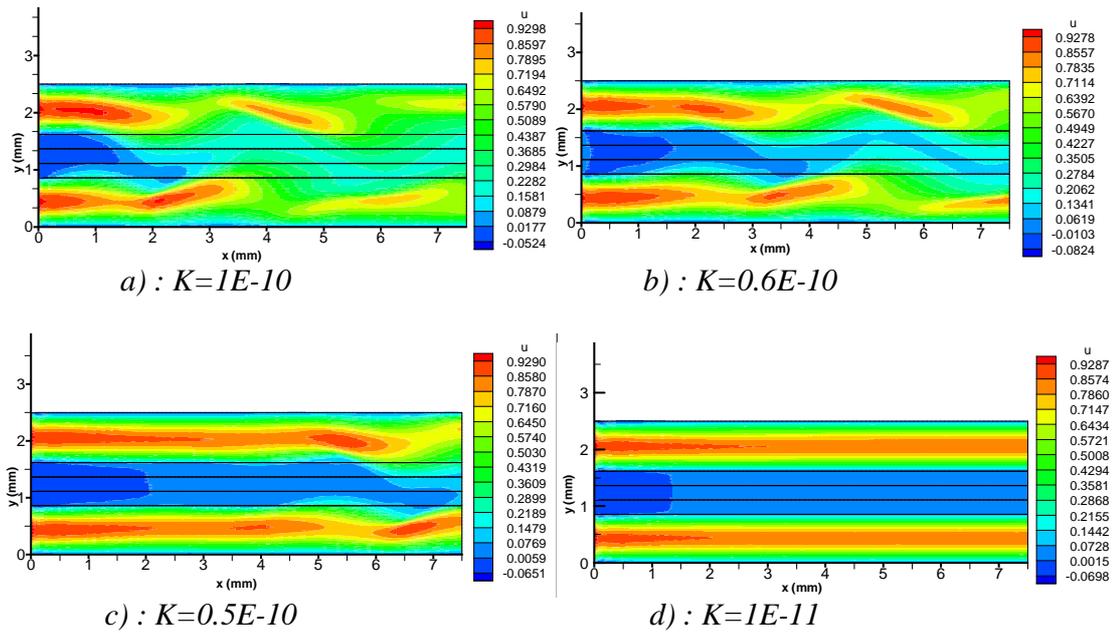


Figure IV.21. Répartition de champs de vitesses pour différentes perméabilités

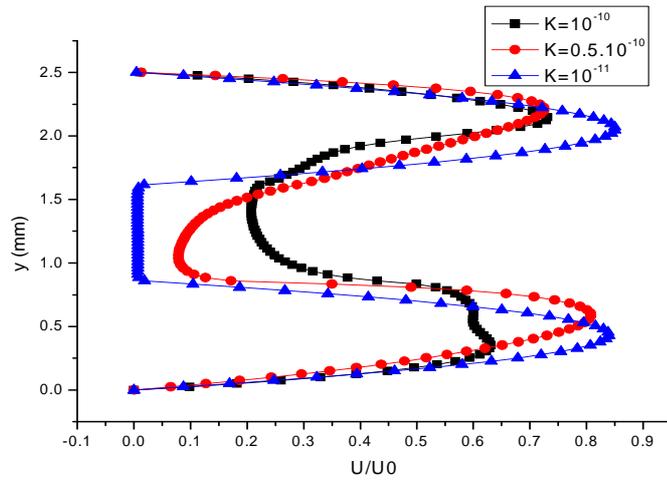


Figure IV.22. Profil de vitesse suivant la longueur de la pile pour différentes valeurs de perméabilité

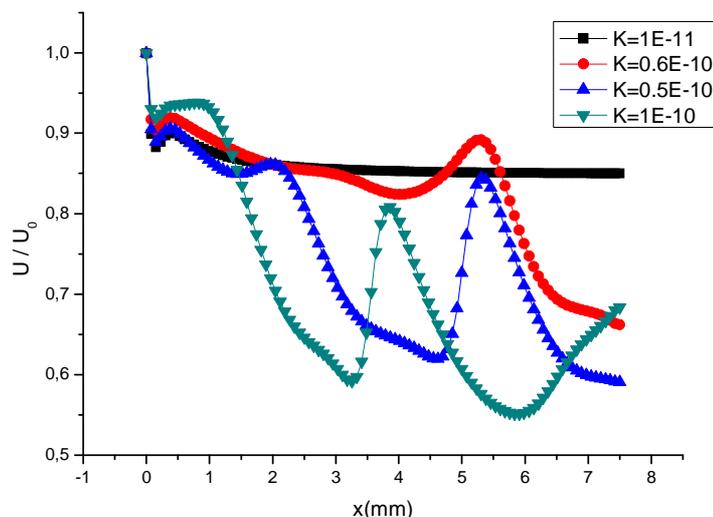


Figure IV.23. Profil de vitesse suivant la longueur de la pile pour différentes valeurs de perméabilité de coté anode.

• Champ et Profils de Vitesse Verticale

Dans le but de voir l'effet de la deuxième direction ( $y$ ), on a présenté la deuxième composante de la vitesse ( $V$ ) sous forme des profils transversales pour différentes valeurs de perméabilités ( $K$ ). Pour les faibles valeurs de perméabilités tels que  $K = 10^{-11}$  (d), on remarque que les profils se stabilise vers des valeurs de faible de vitesse (l'écoulement se dirige selon  $x$ ), mais pour les grandes valeurs de perméabilités  $K$  ces profils se dirigent vers des formes aléatoires pour (a), (b) et(c).

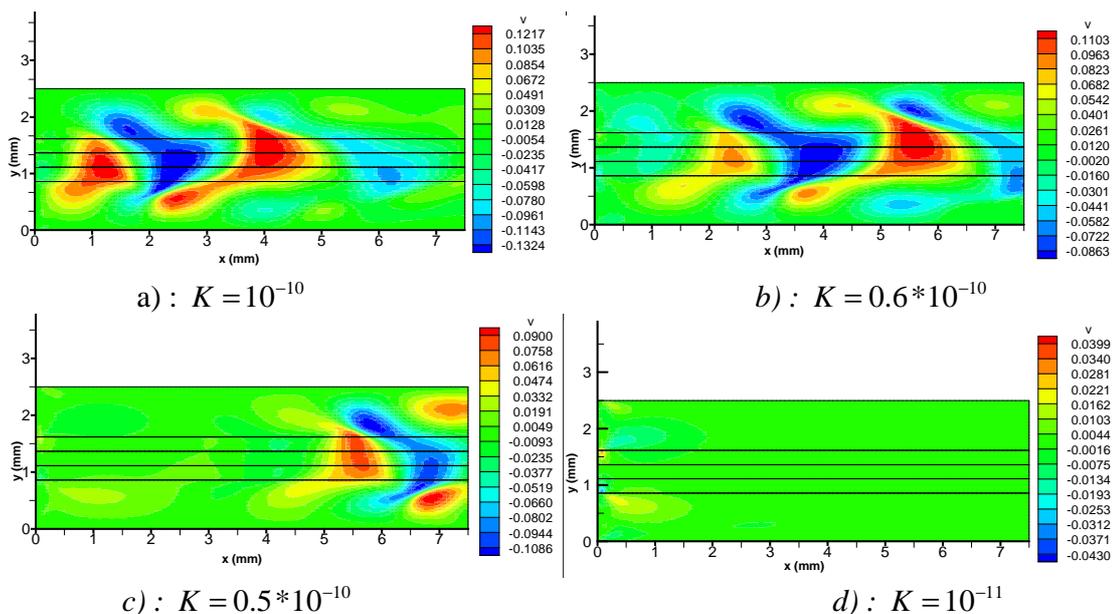


Figure IV.24 : Répartition de champs de vitesses pour différentes perméabilités

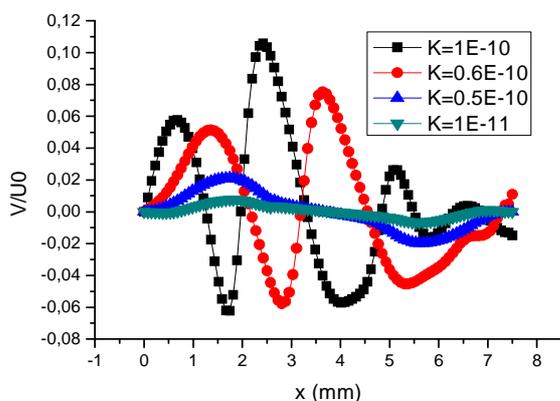


Figure IV.25 : Profil de vitesse suivant la longueur de la pile pour différentes valeurs de perméabilité

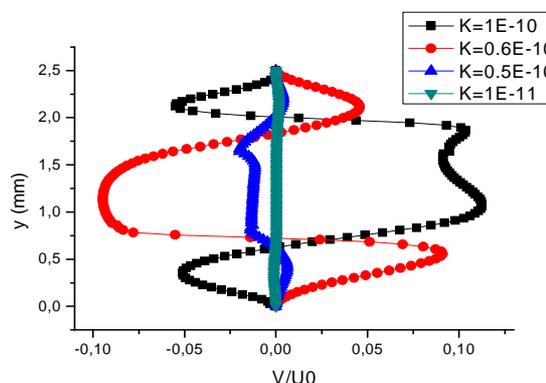


Figure IV.26 : Profil de vitesse suivant la hauteur de la pile pour différentes valeurs de perméabilité

• Champs de Pression

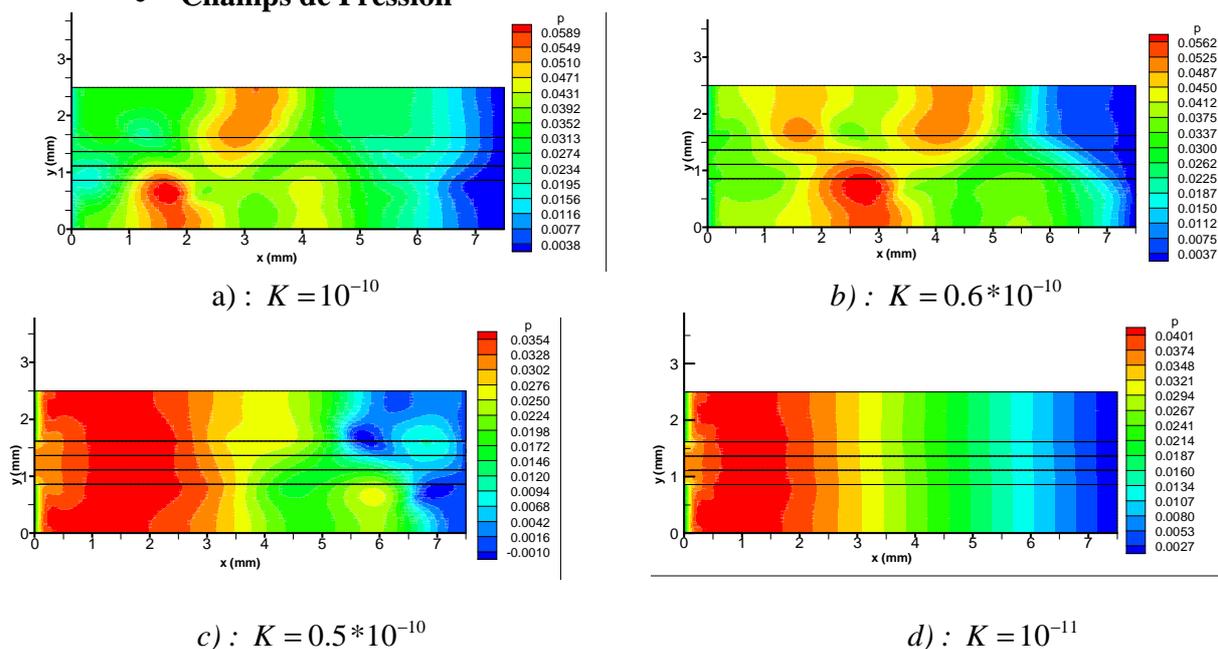


Figure IV.27 : Distribution des champs de pression pour différentes valeurs de perméabilité

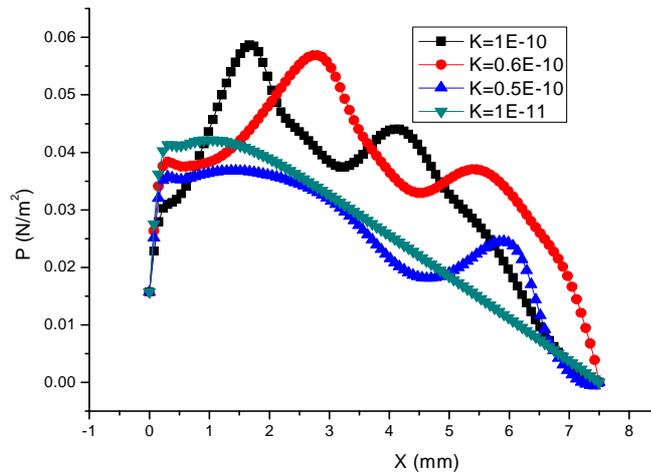


Figure IV.28. Profil de la pression de coté anode de la pile pour différentes valeurs de perméabilité

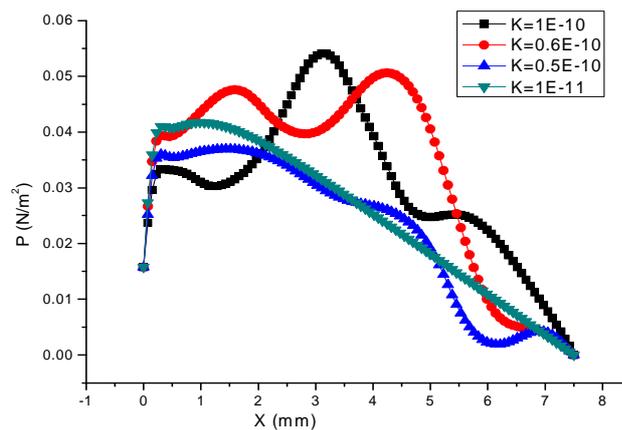


Figure IV.29 : Profil de la pression de coté cathode de la pile pour différentes valeurs de perméabilité

Pour bien expliquer l'effet de la perméabilité on a représenté le champ de pression dans la figure (Figure IV.27 , IV.28 et IV.29), on constate que la pression est un paramètre important dans ce type d'écoulement. On a vu que la distribution de pression est aléatoire pour une grande valeur de perméabilité et ceci a été vu sur le champ de vitesse, pour une faible perméabilité le champ de pression montre une linéarité le long du canal (établissement de l'écoulement).

### 3.1.2 Champ de Température

➤ Effet de la densité de courant :

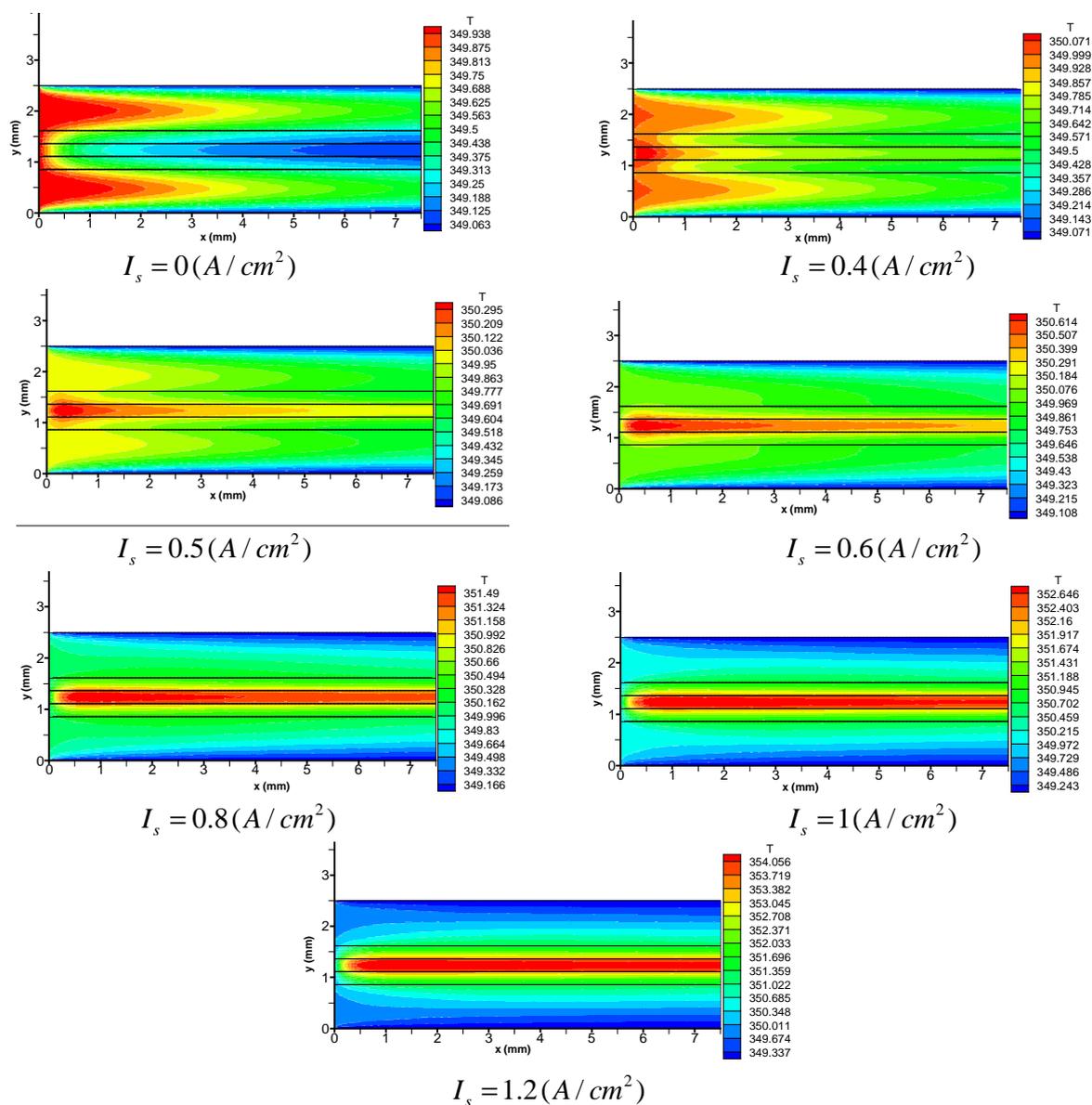
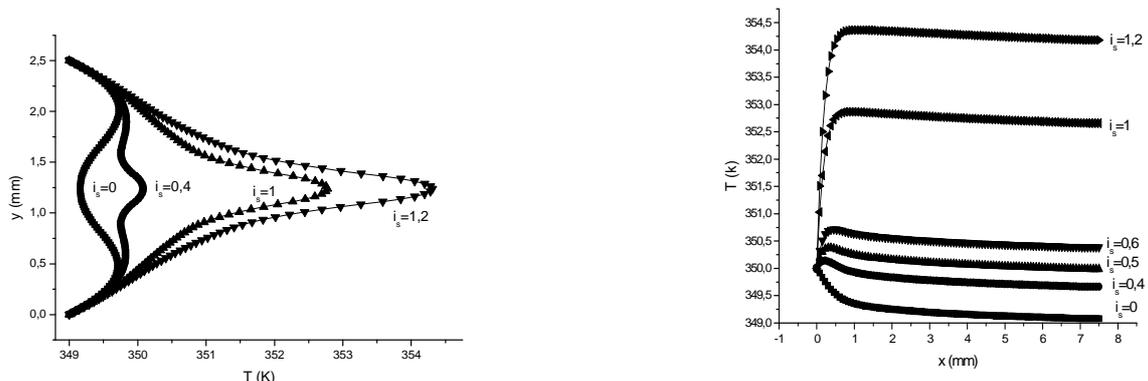


Figure IV.32 : Distribution de la température : effet de la densité de courant

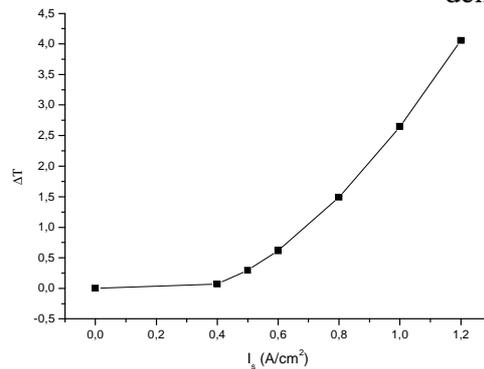
La figure( IV.32) montre la variation du champ de température en fonction de la densité du courant qui représente l'effet de la source ohmique. Les résultats montrent qu'il y a aussi une proportionnalité entre l'augmentation de la densité de courant et le champ de température. L'absence de la réaction électrochimique ( $I_s=0 A/cm^2$ ) entraîne une diffusion faible du champ de température et

la température maximale est située dans ce cas à l'entrée des canaux. La présence de la réaction électrochimique ( $I_s=0.5 \text{ A/cm}^2$ ) amène à une diffusion de champ de température loin des entrées de canaux de l'AME. L'augmentation de la densité de courant donne une température maximale plus élevée au sein de la membrane.



a) profile de température transversal dans la pile pour différentes densités de courant.

b) profile de température longitudinal dans la membrane pour différentes densités de courant.



c) : variation de température en fonction de la densité de courant

Figure IV.33 .profile de la température dans la pile pour différentes densités de courant

➤ Effet de Reynolds sur le champ de température

La variation le nombre de Reynolds est représenté sous forme des contours et des profils transversaux ces figures, nous montrent que le nombre de Reynolds a une influence sur le champ de température. Quand on augmente le nombre de Reynolds en constatant qu'il y a une augmentation de température au niveau de la membrane sûrement à la cote avale de la pile.

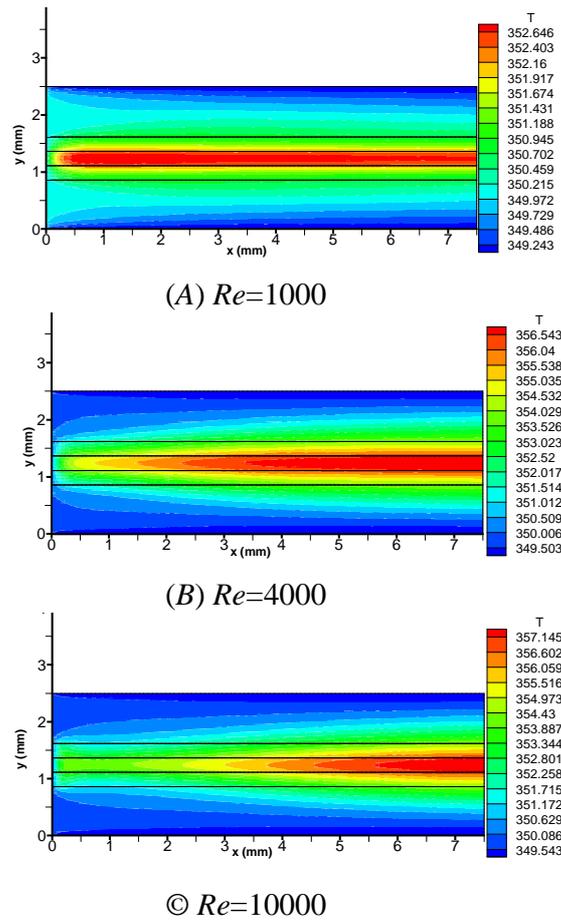


Figure IV.34 : Distribution de la température : effet du nombre de Reynolds

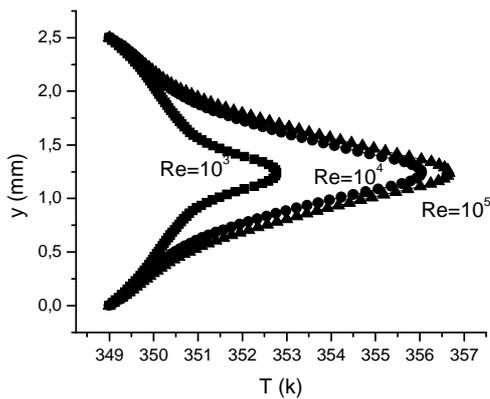


Figure IV.35. Profile de température transversale dans la pile pour différentes valeurs de Reynolds

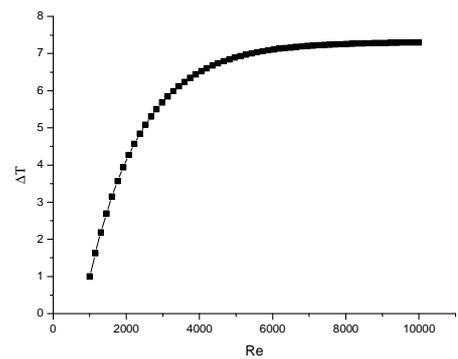


Figure IV.36 .variation de température en fonction de Reynolds

### 3.1.3 Champs de concentration

#### . Effet de l'Intensité Turbulente

L'effet de l'intensité turbulente sur les champs des réactifs (oxygène, hydrogène) sont présente dans la (figure IV.37) en tenant compte des trois valeurs; notamment pour  $In=1\%$ ,  $In=5\%$  et  $In=10\%$ . Les résultats montrent que l'augmentation de la valeur de l'intensité turbulente amène a une augmentation de la couche limite (élévation le gradient de concentration proche a la paroi) et surtout si en déplacent jusqu'à la sortie du canal

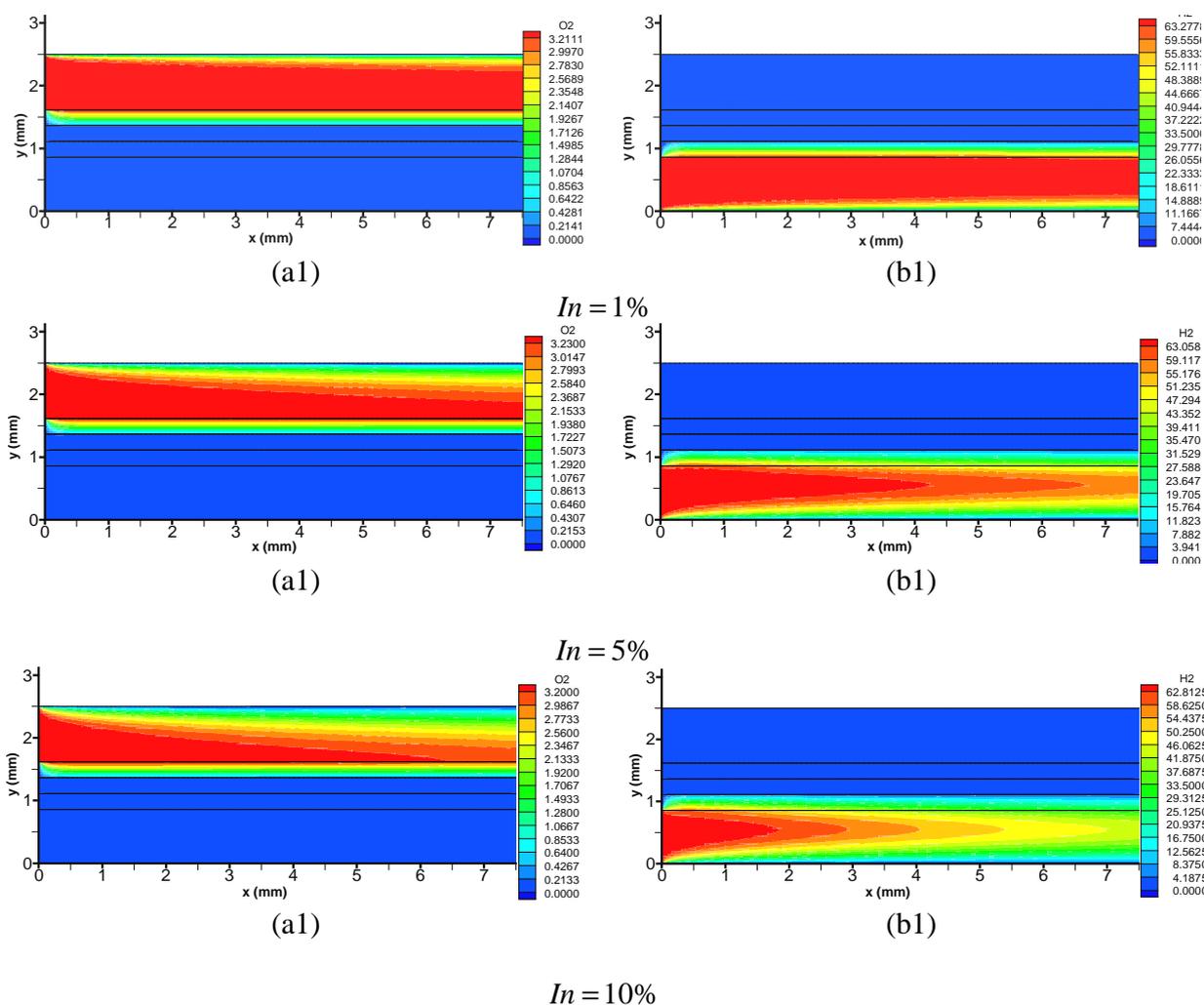
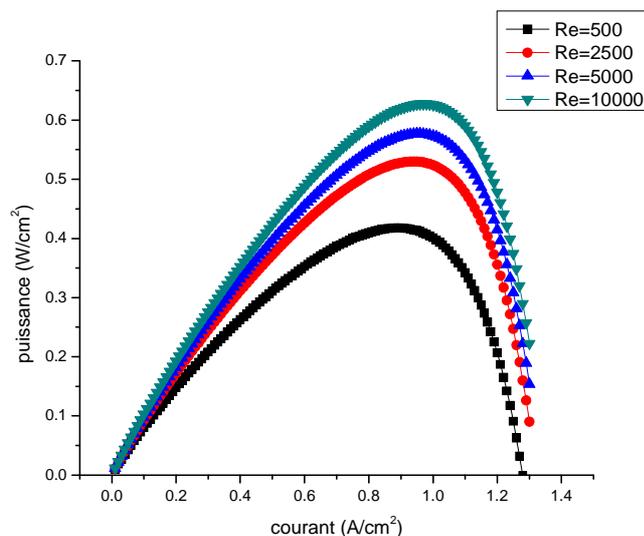
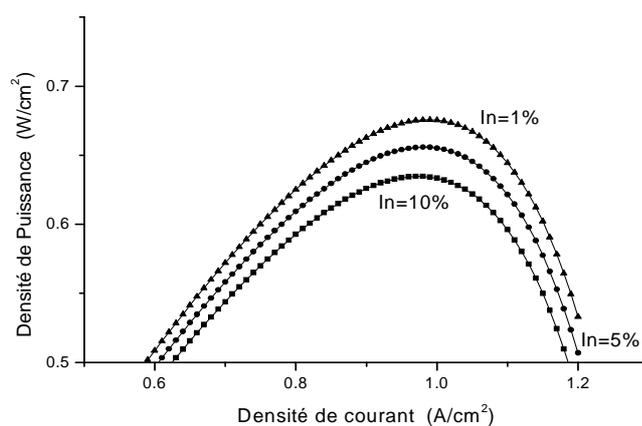


Figure (IV.37) : Effet de l'Intensité turbulente sur la distribution des champs des réactifs : (a1, a2, a3) : oxygène, (b1, b2, b3) : hydrogène



**Figure IV.38** : Courbe de polarisation : effet du nombre de Reynolds



**Figure IV.39** : Courbe de polarisation : effet de l'Intensité turbulente.

La courbe de polarisation obtenue numériquement fig.(IV.38, IV.39 ) montre que l'évolution de la tension dans la pile est inversement proportionnel à la densité de courant due au différentes pertes (ohmique, activation et concentration). En ce qui concerne la densité de puissance, la courbe montre qu'il y a un maximum pour une valeur optimale de la densité de courant et ce maximum augmente avec l'augmentation du nombre de Reynolds qui dépend de la longueur de pile. Ce résultat est inversé pour l'augmentation l'intensité turbulente.

3.2 Etude bidimensionnelle perpendiculaire à l'écoulement :

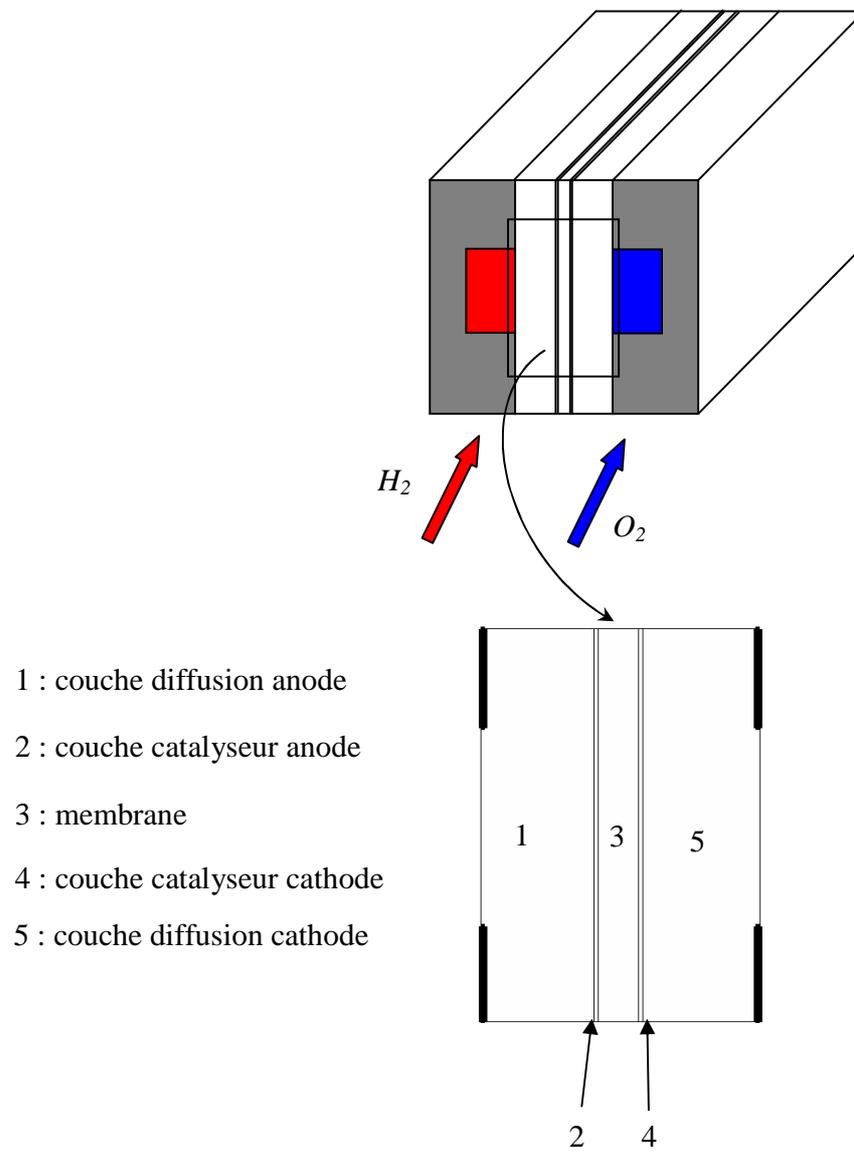


Figure IV.40. Présentation du domaine d'études

1- Effet de la densité de courant

➤ Concentration de l'eau

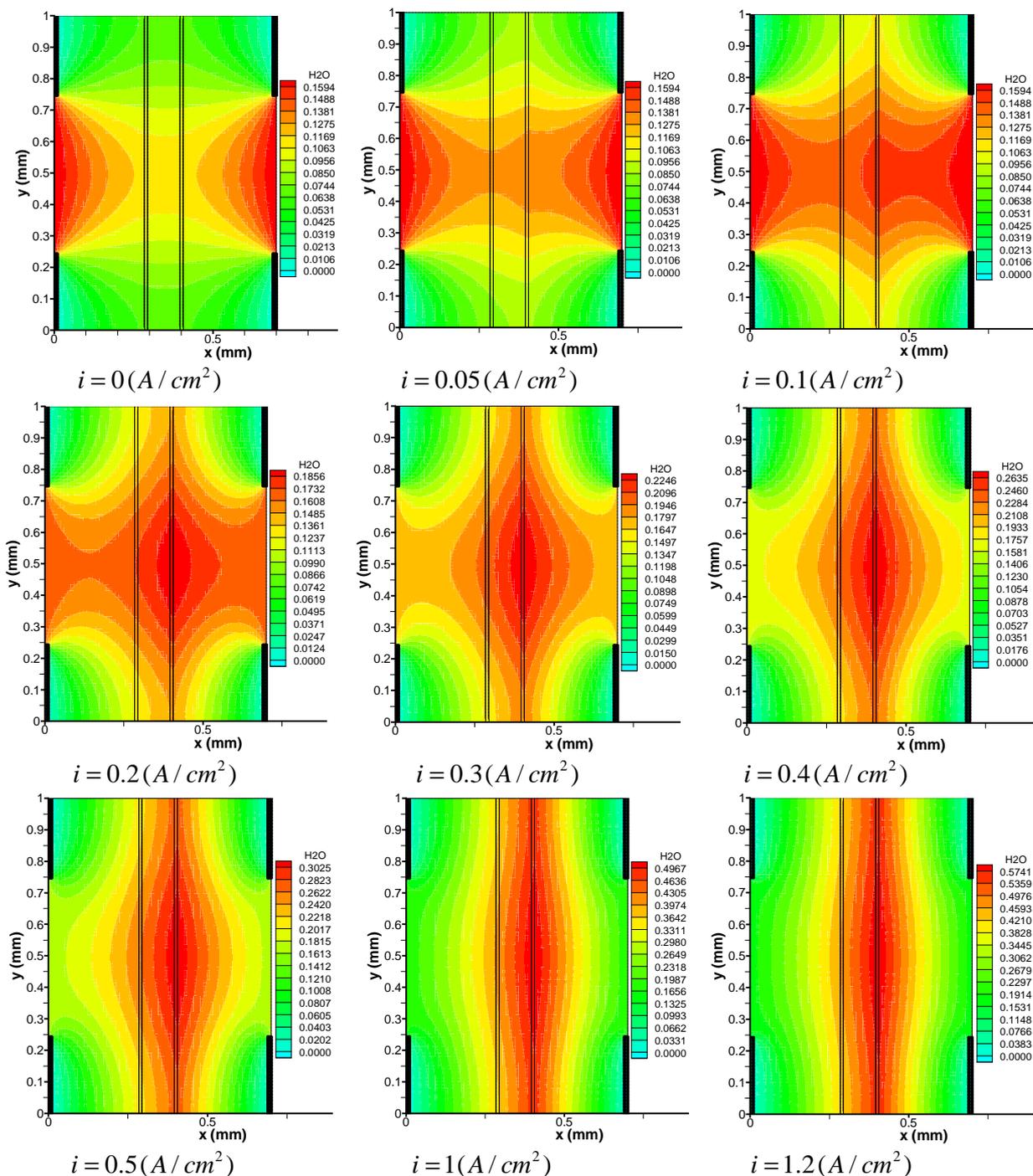


Figure IV.41 : Champs de concentration de l'eau dans la PEMFC : effet de la densité de courant.

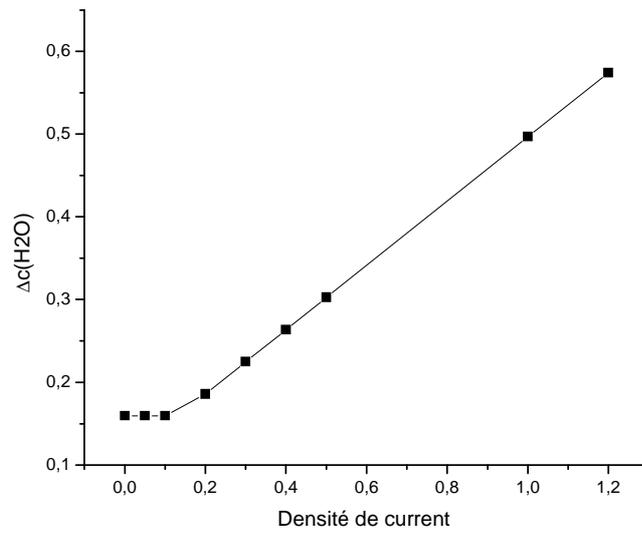


Figure IV.42 : variation maximale de la concentration de l'eau en fonction de la densité de courant.

➤ Temperature

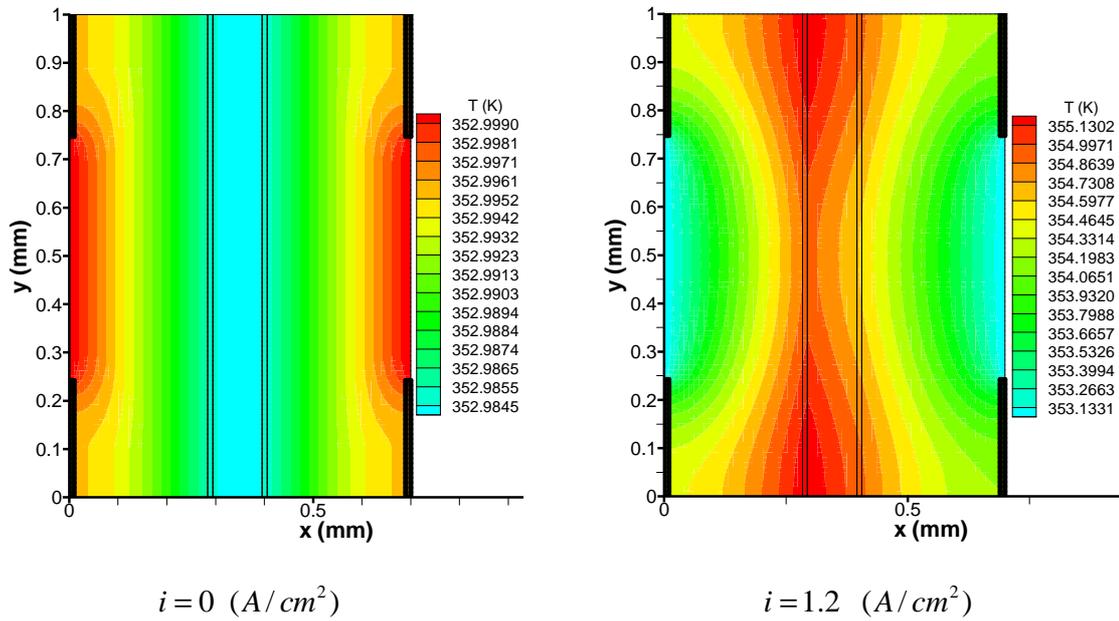


Figure IV.43 : Champs de température dans la pile PEMFC : effet de la densité de courant.

Les résultats obtenus ci-dessus, montrent et expliquent l'effet de la réaction électrochimique (densité de courant) : l'oxygène et l'hydrogène vont être consommé tandis que l'eau se produise et la température augmente.

Les figures IV.41 et IV.42 montrent la variation du champ de concentration de l'eau sous l'effet de la densité de courant. Les résultats montrent aussi qu'il y a une proportionnalité entre la densité de courant et la production de l'eau.

L'absence de la réaction électrochimique ( $i=0$  A/cm<sup>2</sup>) montre qu'il y a un maximum de concentration de l'eau à l'entrée du canal dû à l'humidification du gaz.

En tenant compte de la réaction électrochimique, on remarque qu'il y a une production de l'eau au niveau du catalyseur cathodique.

Pour des faibles valeurs de densité de courant, la production de l'eau est faible par rapport à l'entrée du canal, mais cette production est importante si on augmente la valeur de la densité de courant.

La figure IV.43 montre l'effet de la densité de courant sur le champ de température est similaire que pour l'eau, mais le maximum de température est localisé dans la membrane à cause des pertes ohmique.

2- Effet de la perméabilité

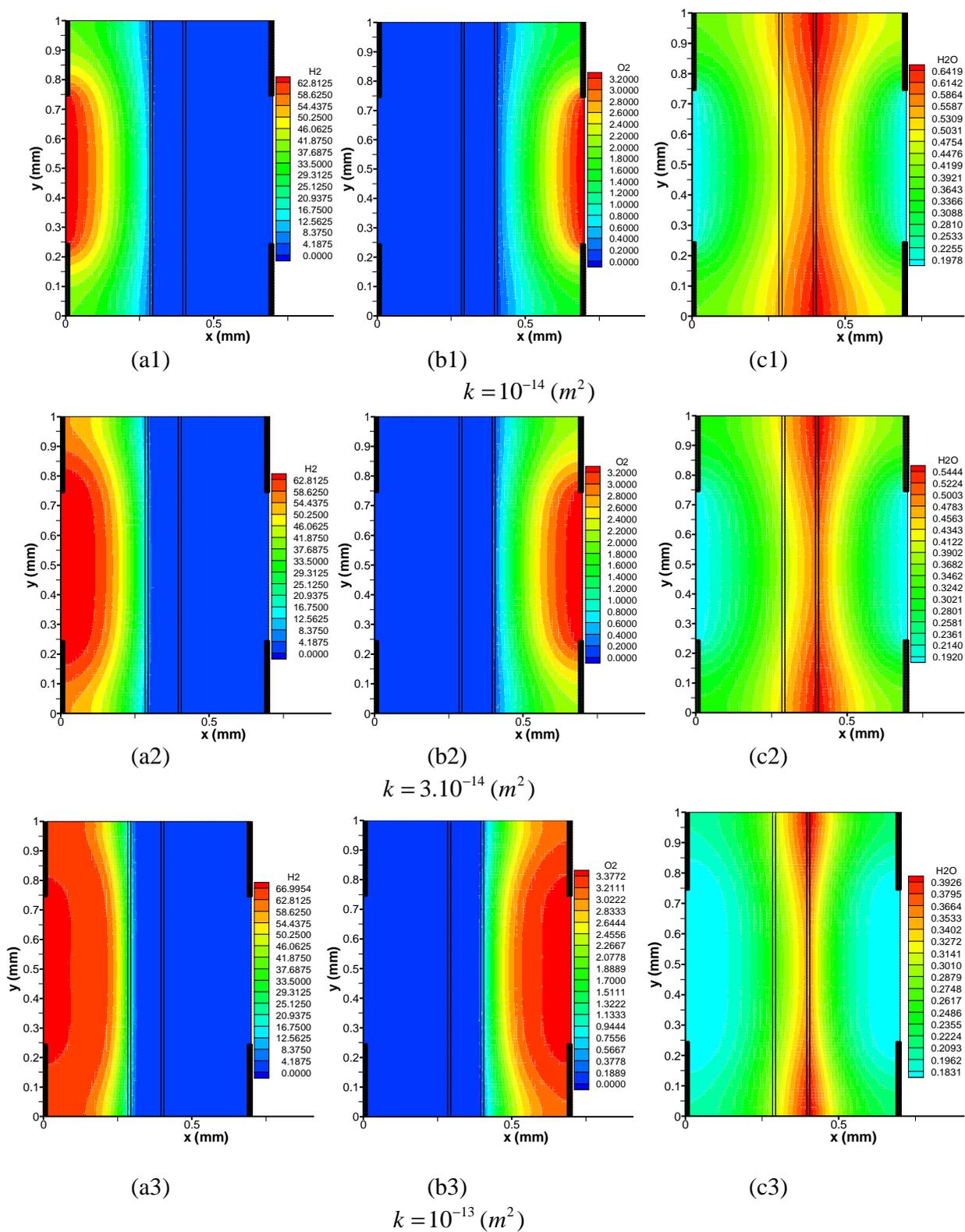
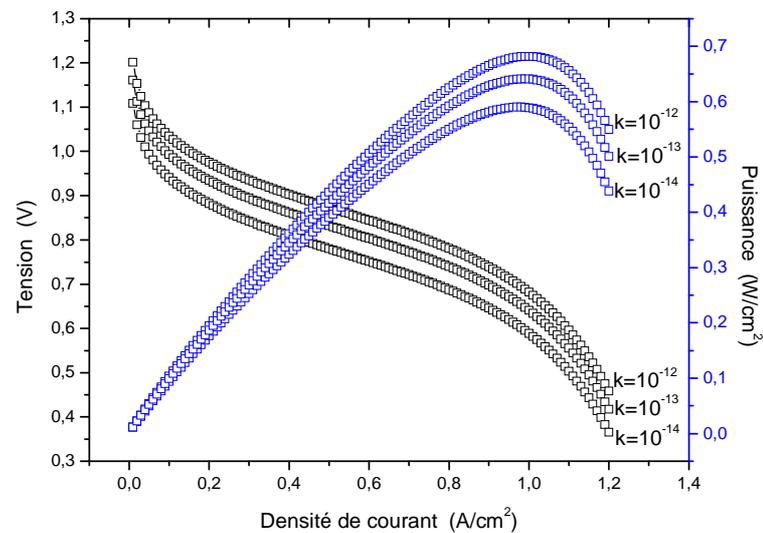


Figure IV.44 : Distribution de la concentration des espèces: (a) hydrogène, (b) oxygène et (c) l'eau dans la MEA: effet de la perméabilité.

La nature du milieu (continue ou discontinue) affecte fortement le transport de masse. Les figures IV.42 présentent la distribution de concentration de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'eau dans la MEA pour différentes valeurs de perméabilité. Ces figures montrent que l'augmentation de la perméabilité ( $k=10^{-14}$ ,  $3 \cdot 10^{-14}$ ,  $10^{-13}$ ) conduit à une distribution homogène des réactifs : l'hydrogène (figure IV.44 a1, a2, a3) dans le GDL anodique et l'oxygène (figure IV.44 b1, b2, b3) dans le GDL cathodique, mais l'eau produite s'accumule pas dans la MEA (figure IV.44 c1, c2, c3).



**Figure IV.45 :** Courbe de polarisation : effet de la perméabilité

On a vu toujours qu'il y a un maximum de puissance pour une valeur optimale de la densité de courant, et ce maximum augmente tout en augmentant la perméabilité, car il y a une distribution homogène des réactifs dans la couche catalytique.

#### 4- Etude tridimensionnelle 3D

Dans cette partie on a présenté les résultats dans la totalité de la pile en trois dimensions. L'effet de la réaction électrochimique qui peut être représentée par densité de courant. Le régime d'écoulement pour un  $Re = 10^4$  est choisi. Tous les résultats trouvés, montrent et expliquent la réaction va consommer l'oxygène et hydrogène et produire de l'eau et fait augmenter la température.

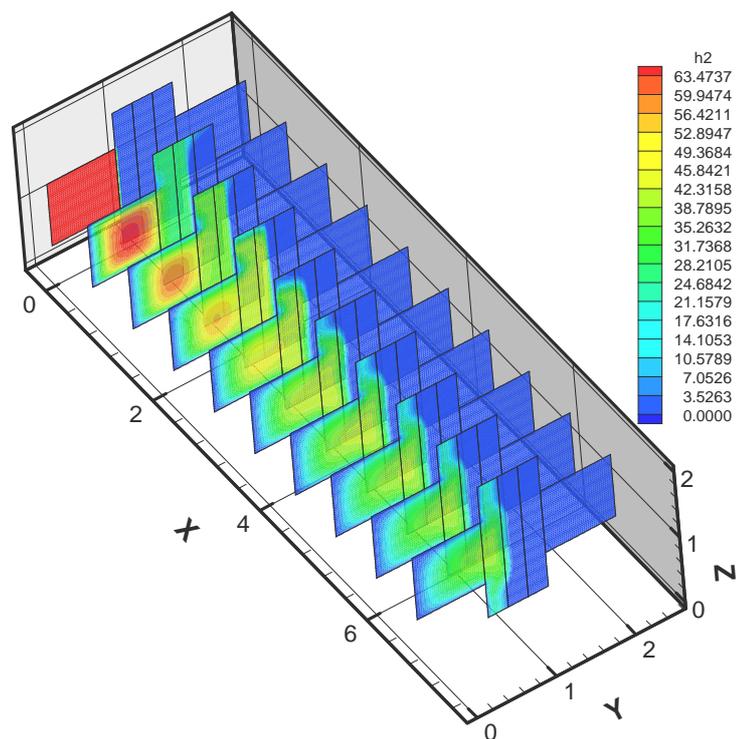
Les figures (46–49) montrent l'influence de l'écoulement et de la réaction électrochimique sur la répartition des paramètres scalaires tels que la concentration de l' $O_2$ ,  $H_2$  et  $H_2O$  et la température dans les parties de la pile en 3D. La description des champs montre qu'il y a deux zones importantes :

La première zone représente la couche limite massique et thermique à la paroi du canal où on observe l'augmentation de l'épaisseur de cette couche si on se déplace le long du canal.

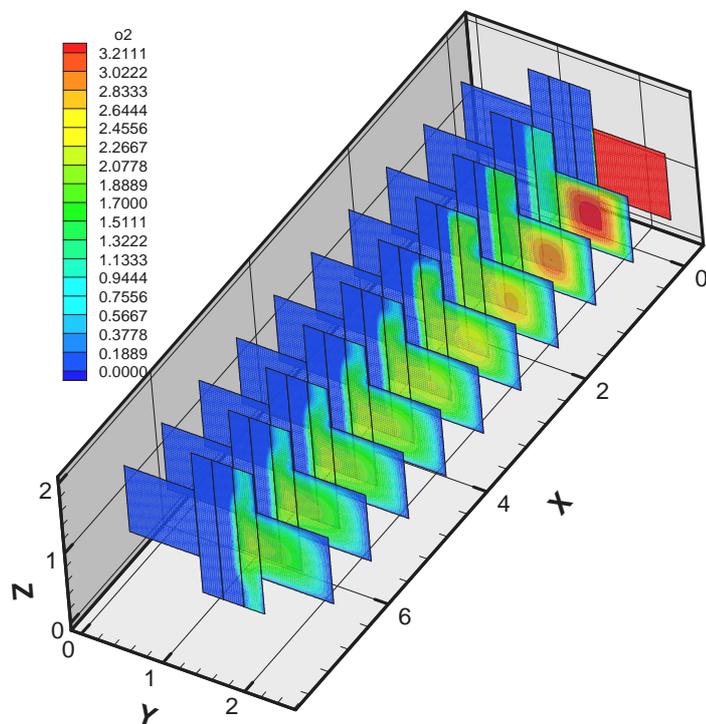
On peut avoir dans la deuxième zone (dans la MEA) l'effet de la réaction électrochimique et l'effet de milieu poreux. On remarque que la diffusion de masse et de la chaleur dans le milieu poreux est ralentie à cause de l'effet de la perméabilité de ce milieu. Par contre, si on tient compte de la réaction, la répartition des espèces et de température est influencée.

La consommation de l'oxygène de côté cathodique et de l'hydrogène côté anodique est clairement illustrée qui conduit à un gradient important de concentration entre le canal et la couche de catalyseur (la concentration diminue progressivement par rapport à l'entrée du canal). La réaction reste incomplète dans la couche catalyseur, une quantité d'oxygène et hydrogène restant peut diffuser vers la membrane, ce qui peut détruire son fonctionnement. Par conséquent, la performance de la pile est assurée pour des perméabilités importantes de la couche de diffusion et une faible perméabilité de la couche catalyseur et membrane.

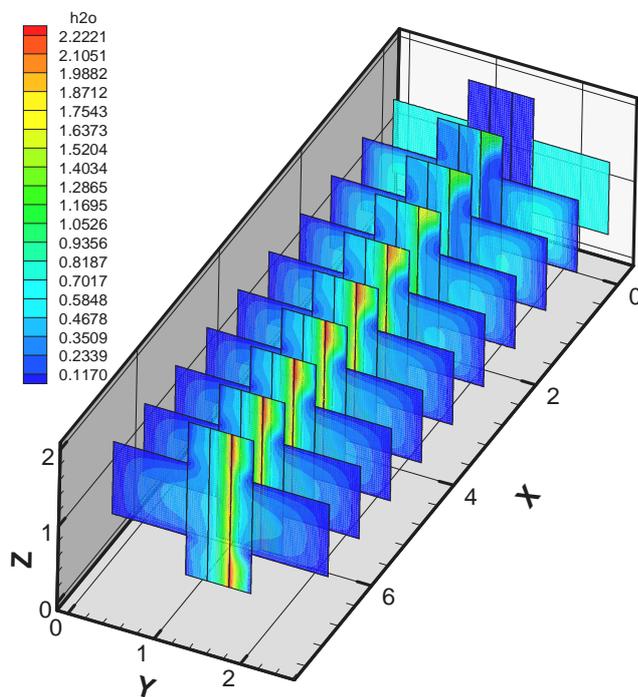
En ce qui concerne les produits de la réaction ( $H_2O$ ) et la chaleur (température), on observe qu'il y a une augmentation de ces derniers dans la couche de catalyseur où on notera un comportement similaire. Cette augmentation implique un gradient inverse au gradient d'oxygène et l'hydrogène.



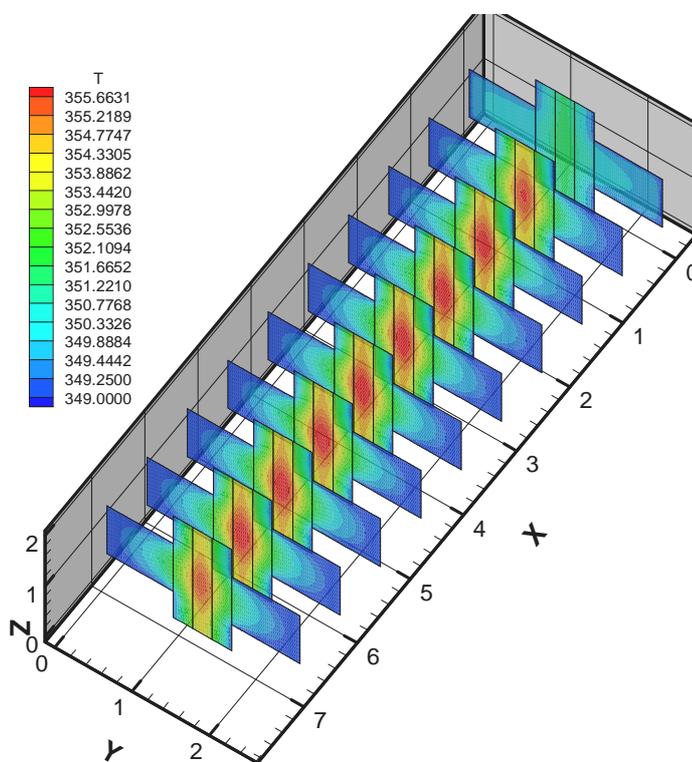
Figures IV.46. Distribution de la concentration de hydrogène



Figures IV.47. Distribution de la concentration de oxygène



Figures IV.48. Distribution de la concentration de l'eau

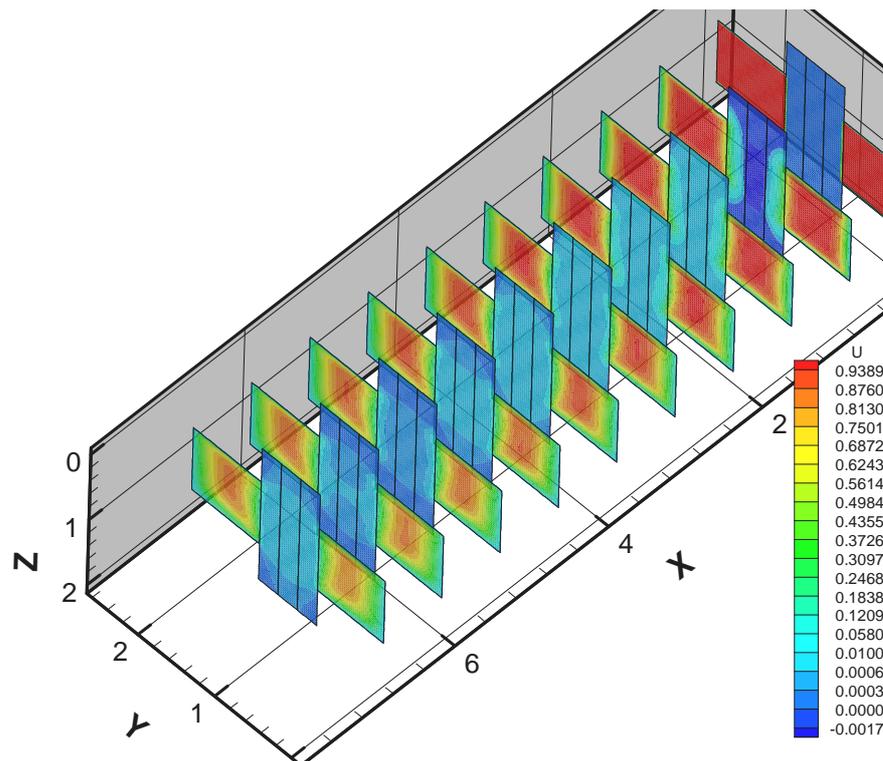


Figures IV.49. Distribution de la température

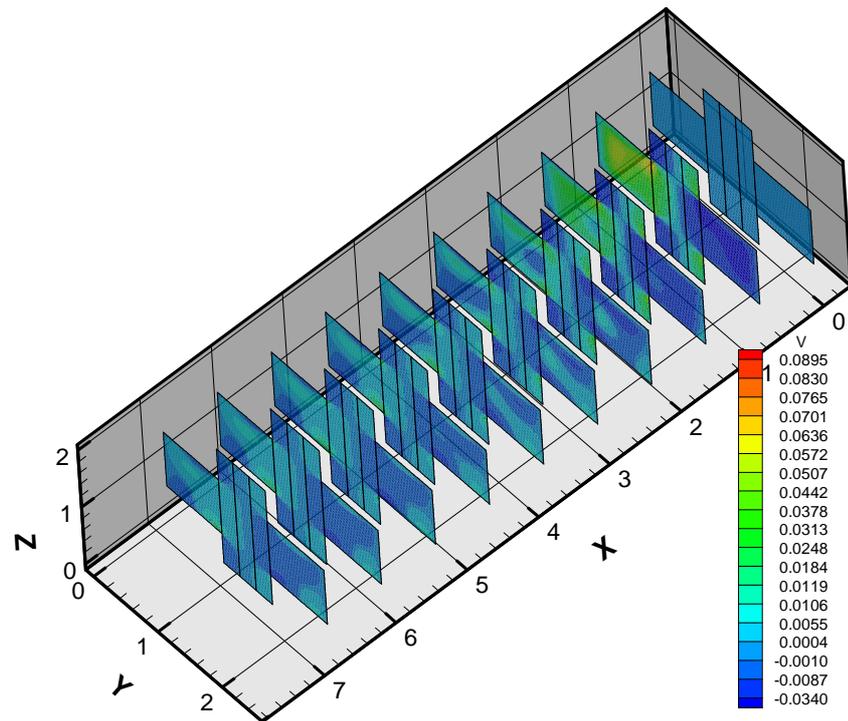
- Champs dynamiques

Une autre présentation des champs dynamiques dans le domaines tridimensionnel est présenté sur les figures(50,51,52) .

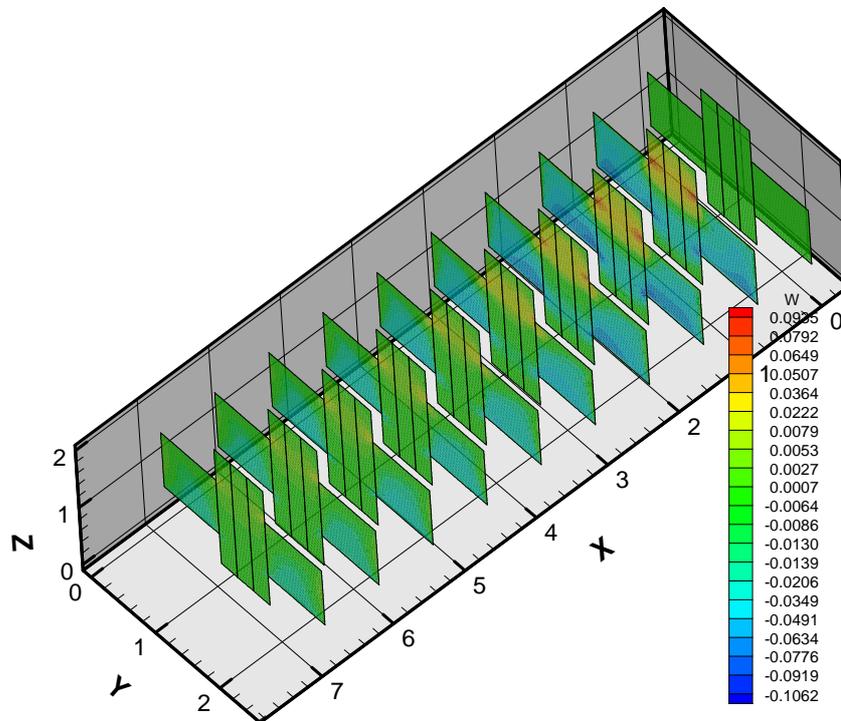
La première remarque est que l'évolution des champs de vitesses et de pression sont claires et plus visible par rapport l'études bidimensionnelle (parallèle ou pédiculaires au l'écoulement). On remarque les grands valeur de vitesse longitudinale sont localisé au centre de canal (anodique et cathodique), mais la distribution de la vitesse longitudinale dans la MEA apparaît très faible (de l'ordre de  $10^{-4} (m/s)$ ). Aussi les faibles valeurs de la pression sont localisées au même endroit, et sa distribution est approximativement linéaire de l'entre jusqu'à la sortie de canal (c'est-à-dire un variation longitudinale) et pour cela on remarque les deux composante de vitesse V et W sont faibles dans tout les parités de la pile.



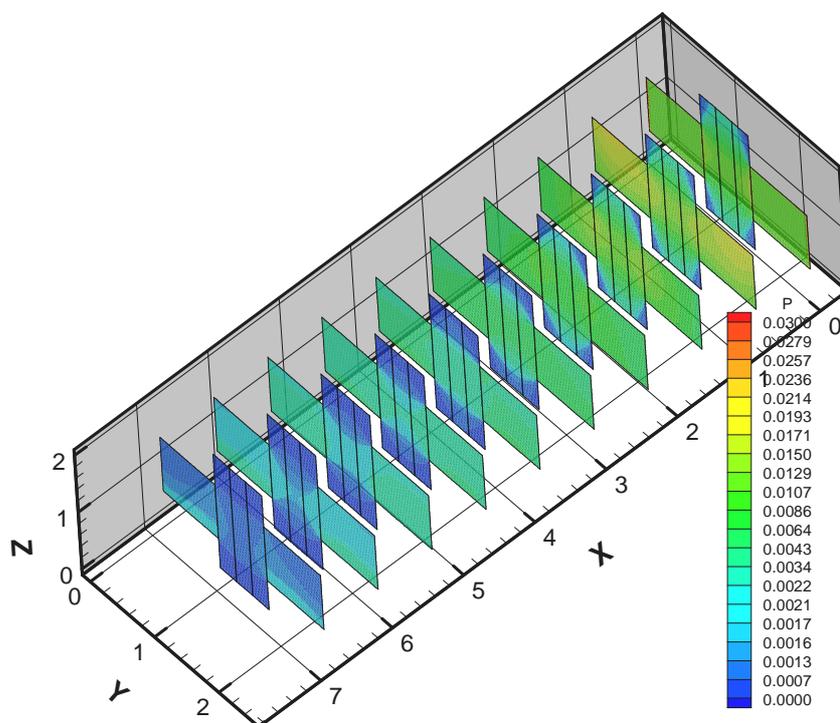
Figures IV.50. Distribution de la vitesse U



Figures IV.51. Distribution de la vitesse V



Figures IV.52. Distribution de la vitesse W



Figures IV.53. Distribution de la pression

- **Modèle de turbulence**

L'objectif de la modélisation de la turbulence dans le cadre de l'hypothèse de Boussinesq est d'obtenir une relation entre  $\mu_t$  et les autres inconnues du problème afin de fermer le système d'équations à résoudre. Le modèle  $k$ - $E$  est l'un des modèles très connus et assez utilisés dans la fermeture de ces systèmes basé sur cette hypothèse. Ce modèle est choisi dans notre étude, qui donne

la viscosité dynamique turbulente sous la forme suivante :  $\mu_t = c_\mu \cdot \rho \cdot \frac{k^2}{E}$

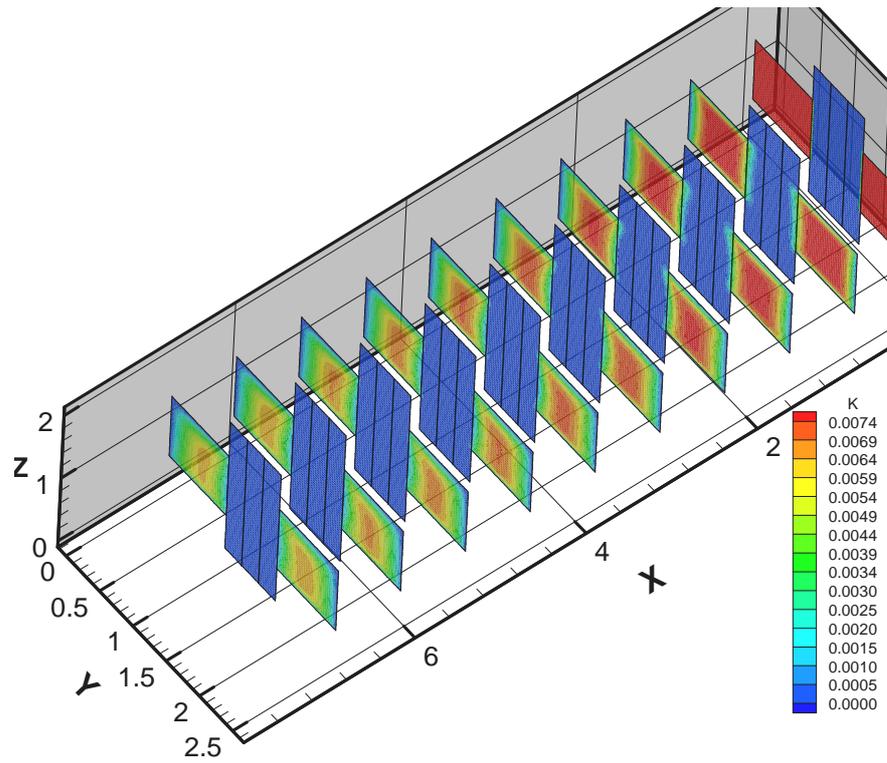


Figure IV.54. Distribution de l'énergie cinétique.

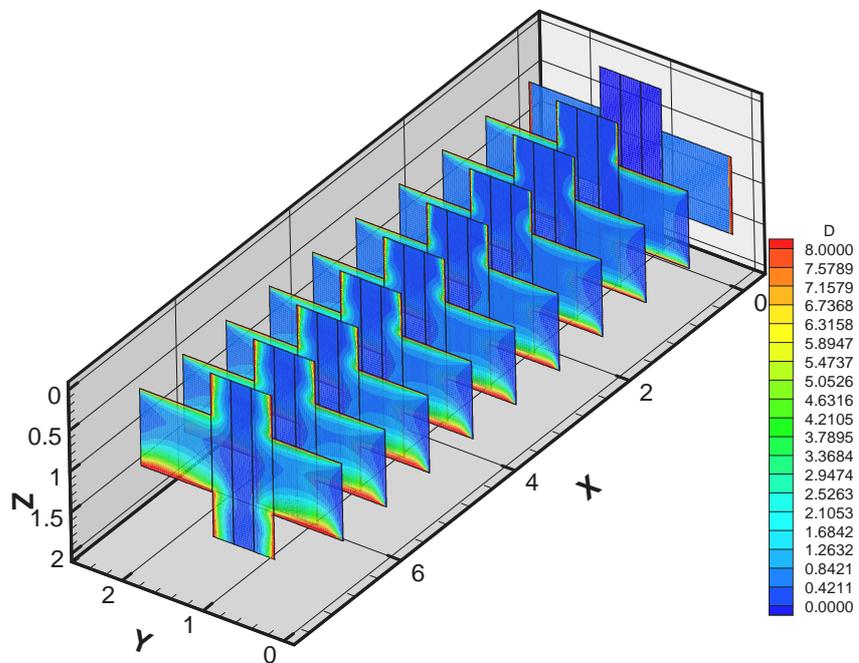


Figure IV.55 .Distribution de la dissipation.

La variation de l'énergie cinétique, qui résulte du terme source (différence entre le terme productif et le terme dissipatif) est montrée dans la (Figure IV.54). A travers cette dernière on peut voir que l'allure de l'énergie cinétique, apparaît très raisonnable et acceptable en le comparant avec l'allure de la vitesse. Et concernant (Figure IV.55) la variation de la dissipation, on remarque les grandes valeurs de dissipations sont localisées au niveau de la couche limite, ceci qui explique la diminution de l'énergie cinétique et la vitesse si on se rapproche a la paroi.

- Tenseur de Reynolds

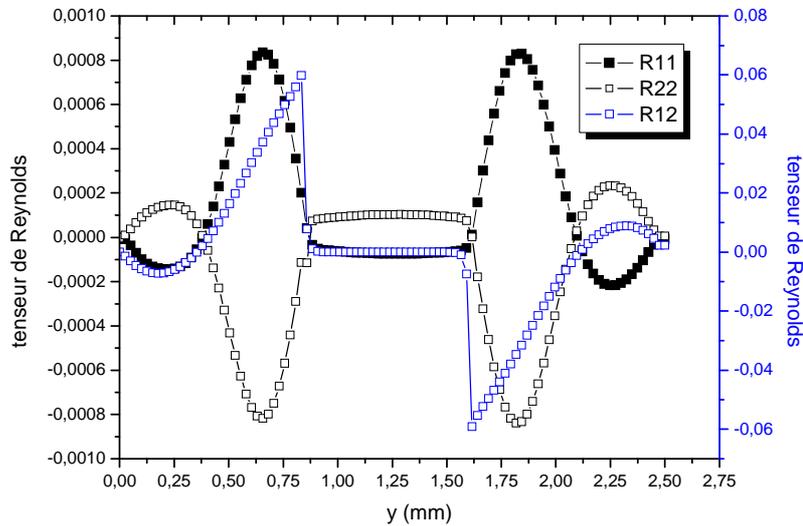


Figure IV.57. Profil transversal des composantes de tenseur de Reynolds.

Le problème de turbulence dans notre étude est de définir le tenseur de Reynolds ( $R_{ij} = -\overline{\rho u'_i u'_j}$ ). Par analogie au comportement reliant le tenseur des contraintes visqueuses au champ de vitesse moyenne, les contraintes de Reynolds peuvent être modélisées par la relation de

Boussinesq dont l'expression est : 
$$R_{ij} = \mu_t \left( \frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right).$$

La variation du tenseur de Reynolds est représentée sous forme des profils (Figure IV.57) cette figure nous montre que la composante tangentielle du tenseur de Reynolds ( $R_{12} = -\overline{\rho u'_1 v'_1}$ ), est la plus

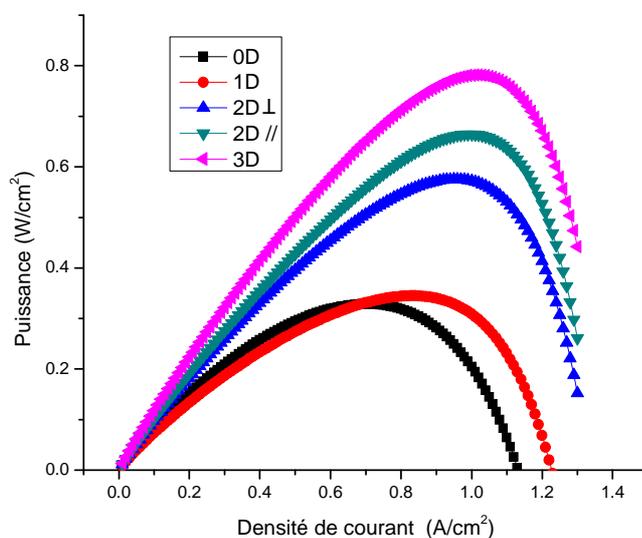
grande par rapport au deux autres composantes ( $R_{11} = -\rho.u^2$ ,  $R_{22} = -\rho.v^2$ ) pour la zone proche de la paroi. Mais leurs valeurs diminuent en s'éloignant de la paroi et en se déplaçant vers l'interface poreuse, des valeurs négatives peuvent avoir lieu. L'effet de la turbulence se manifeste nettement pour le profil transversal de cette composante.

- **Courbe de polarisation**

Dans la dernière partie on a fait la comparaison entre les courbes de polarisations (puissance courant; figure (IV.58.)) pour chaque modèle (0D, 1D, 2D  $\perp$ , 2D //, 3D).

On remarque que les courbes ne sont pas confondues puisque le changement du modèle provoque un changement de la surface active de réaction. Aussi la distribution des champs; température, concentration des espèces; d'eau, oxygène et hydrogène, ont des allures différentes pour chaque modèle.

Ce qui prouve l'utilité de l'étude des différents modèles.



**Figure IV.58** : Courbe de polarisation : effet des modèles.

*Conclusion*  
*générale*

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail on a présenté un modèle basé sur l'étude de la performance de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Pour l'obtention des courbes de polarisation qui décrit la performance de la pile, on a fait un couplage entre un modèle électrochimique et un modèle dynamique. Le premier est basé sur une description des différentes formes de tension et le deuxième est consacré à modéliser les phénomènes de transport qui comporte les équations de conservation (quantité mouvement, chaleur, et masse) ainsi que les relations empirique.

L'outil numérique choisi pour la résolution de ces équations est la méthode des volumes finis. Des arrangements d'approximation numériques sont abordés pour atteindre la solution du problème étudié. Des difficultés sont rencontrées en raison de la présence de dimensions spatiales extrêmement petites aussi bien que des coefficients variables qui ont exigé beaucoup de changements et d'approximations.

D'après l'analyse des résultats obtenus, il est apparu que le modèle développé pour la pile peut être un outil de conception futur très puissant (milieu continue et poreux, transport de chaleur et de masse avec réaction électrochimique, présence des termes sources etc.).

Les résultats du modèle ont éclaircis beaucoup de phénomènes dans les composants de la pile : canal, couche de diffusion, couche catalyseur et membrane et ont permis des analyses plus détaillées de chacun.

Les effets suivants ont été observés :

- l'effet d'une densité de courant appliquée sur la concentration d'eau a démontré que la plus grande densité de courant conduit plus d'eau de l'anode à la cathode et s'extrait de la membrane.
- Le flux de l'eau provenant de l'anode à la cathode augmente avec le courant mais peut être compensé par l'application d'un gradient de pression.
- l'effet de flux d'eau entrant dans la membrane illustre que plus ce flux est important une hydratation peut avoir lieu, tandis que, si le flux enlevé est important l'assèchement de membrane peut se produire.
- La contribution de la convection ainsi que la migration au transfert d'eau est plus importante que la diffusion.
- La performance d'une PEMFC est meilleure pour des membranes humides à faible épaisseur.

- Le champ de vitesses obtenu pour un écoulement turbulent dans un domaine de dimensions faibles est influencé par les conditions d'entrée de canal.
- Une bonne compréhension de la différence entre l'écoulement dans un milieu continu et un milieu poreux (l'effet de la perméabilité).
- on a vu l'un des effets de la turbulence (intensité turbulente) sur la répartition des réactifs et leur influence sur la performance de la pile.
- L'effet de la densité de courant a montré qu'une grande densité de courant produit plus de chaleur dans (AME), ainsi que le régime d'écoulement (nombre de Reynolds) influe sur la répartition de la température au niveau de la membrane.
- L'obtention de l'évolution des grandeurs physiques; dans la totalité de la pile et dans les différents modèles; (1D, 2D//, 2D  $\perp$ , 3D), permet de bien cerner les phénomènes transports.
- L'étude des différents modèles (0D,1D, 2D//, 2D  $\perp$ , 3D) a une grande importance.

## Perspectives

La suite de ce travail sera dirigée vers la modélisation et la simulation par les méthodes inverses pour l'obtention des paramètres de fonctionnements optimums

# Références

## Références

- [1] **M. Mathias, J. Roth, J. Fleming, W. Lehnert**, Chap. 46 - Diffusion media materials and characterisation, In *Handbook of Fuel Cells, Vol. 3, p 517.*, W. Vielstich, A. Lamm & H. Gasteiger (eds), John Wiley & Sons, Chichester, 2003, ISBN 471 49926 9
- [2] **F.A.L. Dullien**, Porous Media-Fluid Transport and Pore Structure (2nd edn.), Academic Press, San Diego, 1992, ISBN 0122236513
- [3] **R. Krishna, J.A. Wesselingh**, The Maxwell-Stefan approach to mass transfer, *Chemical Engineering Science*, **52** (6), 1997, pp 861-911
- [4] **R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot**, Transport Phenomena (2nd Edn), John Wiley and Sons, New York, 2002, ISBN 0471410772
- [5] **V. Gurau, H. Liu, S. Kakac**, A Two Dimensional Non-Isothermal Mathematical Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *AIChE Journal*, **44** (11), 1998, pp 2410-2422
- [6] **D. Natarajan, T. Van Nguyen**, A Two-Dimensional, Two-Phase, Multicomponent, Transient Model for the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributors, *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (12), 2001, pp A1324-A1335
- [7] **Z.H. Wang, C.Y. Wang, K.S. Chen**, Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **94** (1), 2001, pp 40-50
- [8] **J.H. Nam, M. Kaviany**, Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **46** (24), 2003, pp 4595-4611
- [9] **S.M. Senn, D. Poulikakos**, Multiphase transport phenomena in the diffusion zone of a PEM fuel cell, *Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME*, **127** (11), 2005, pp 1245-1259
- [10] **J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet**, Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell, *Journal of Power Sources*, **145** (2), 2005, pp 416-427
- [11] **M.M. Mezedur, M. Kaviany, W. Moore**, Effect of pore structure, randomness and size on effective mass diffusivity, *AIChE Journal*, **48** (1), 2002, pp 15-24
- [12] **M.M. Tomadakis, S.V. Sotirchos**, Ordinary and transition regime diffusion in random fiber structure, *AIChE Journal*, **39** (3), 1993, pp 397-412
- [13] **D. Kramer, S.A. Freunberger, R. Flückiger, I.A. Schneider, A. Wokaun, F.N. Büchi, G.G. Scherer**, Electrochemical diffusimetry of fuel cell gas diffusion layers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **612** (1), 2008, pp 63-77
- [14] **W. Sun, B.A. Peppley, K. Karan**, Modeling the Influence of GDL and flow-field plate parameters on the reaction distribution in the PEMFC cathode catalyst layer, *Journal of Power Sources*, **144** (1), 2005, pp 42-53
- [15] **U. Pasaogullari, C. Y. Wang**, Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **151** (3), 2004, pp A399-A406
- [17] **C.Y. Wang, P. Cheng**, Multiphase flow and heat transfer in porous media, *Advances in Heat Transfer*, **30**, 1997, pp 93-196
- [18] **C.Y. Wang**, Fundamental models for fuel cell engineering, *Chemical Reviews*, **104**, 2004, pp 4727-4766
- [19] **L. You, H. Liu**, A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **45** (11), 2002, pp 2277-2287
- [20] **U. Pasaogullari, C.Y. Wang**, Two-phase transport and the role of micro-porous layer in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, **49** (25), 2004, pp 4359-4369
- [21] **A.Z. Weber, J. Newman**, Modeling gas-phase flow in porous media, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **32** (7), 2005, pp 855-860

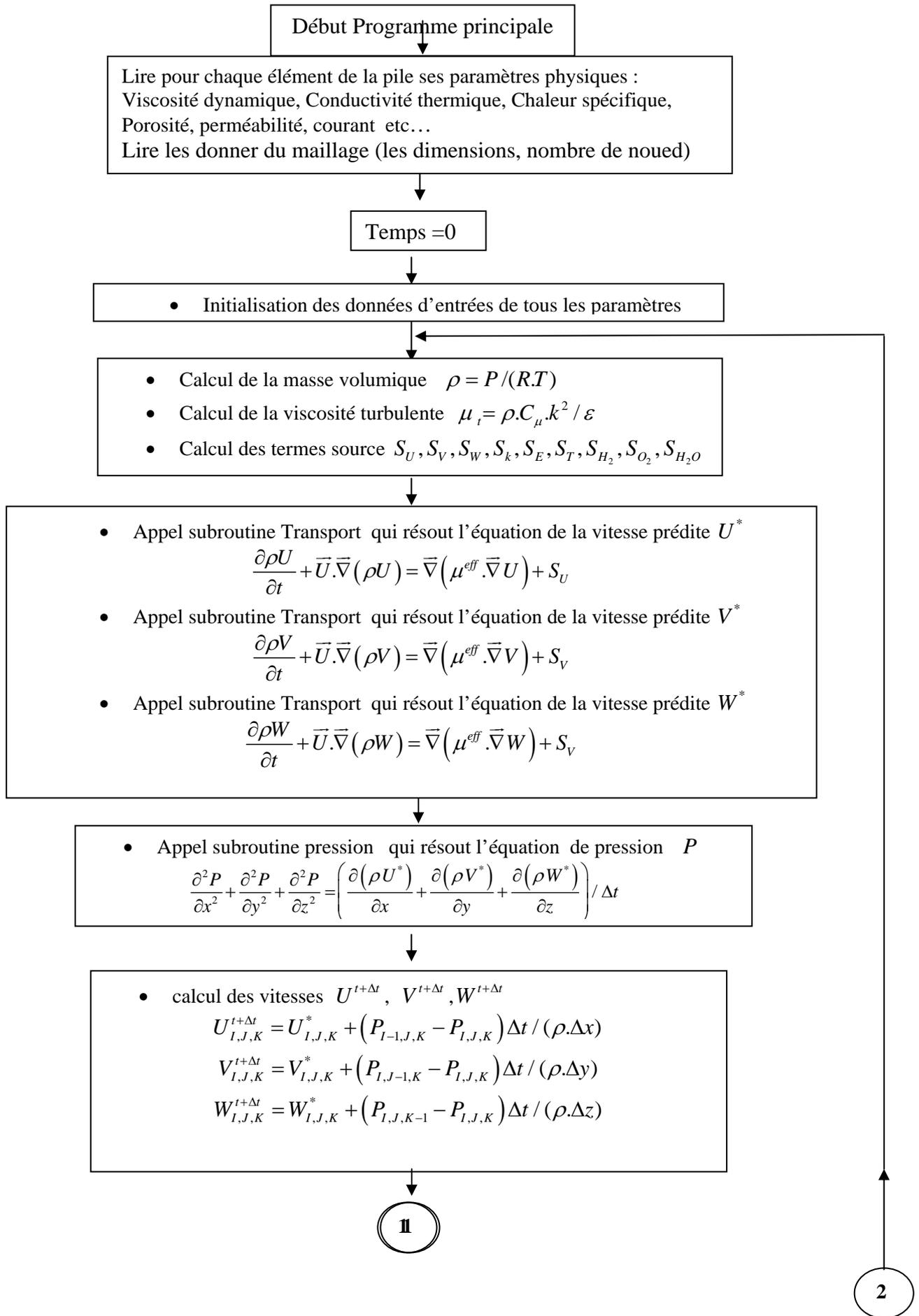
- [22] **G. Lin, W. He, T. Van Nguyen**, Modeling Liquid Water Effects in the Gas Diffusion and Catalyst Layers of the Cathode of a PEM Fuel Cell, *Journal of the Electrochemical Society*, **151 (12)**, 2004, pp A1999-A2006
- [23] **R. Madhusudana Rao, D. Bhattacharyya, R. Rengaswamy, S.R. Choudhury**, A two-dimensional steady state model including the effect of liquid water for a PEM fuel cell cathode, *Journal of Power Sources*, **173 (1)**, 2007, pp 375-393
- [24] **S. Litster, G. McLean**, PEM fuel cell electrodes, *Journal of Power Sources*, **130 (1-2)**, 2004, pp 61-76
- [25] **E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan**, Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **135 (9)**, 1988, pp 2209-2214
- [26] **R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, C.P. Thurgood**, Henry's Law and the solubilities of reactant gases in the modelling of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 161 (2), 2006, pp 768- 774
- [27] **W. Sun, B.A. Peppley, K. Karan**, An improved two-dimensional agglomerate cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters, *Electrochimica Acta*, **50 (16-17)**, 2005, pp 3359-3374
- [28] **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*, **115 (1)**, 2003, pp 81-89
- [29] **F. Jaouen, G. Lindbergh, K. Wiezell**, Transient Techniques for Investigating Mass-Transport Limitations in Gas Diffusion Electrodes II. Experimental Characterization of the PEFC Cathode, *Journal of the Electrochemical Society*, **150 (12)**, 2005, pp A1711-A1717
- [30] **K. Broka, P. Ekdunge**, Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27 (2)**, 1997, pp 117–123
- [31] **S. Um, C.Y. Wang**, Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, **125 (1)**, 2004, pp 40-51
- [32] **T. Zhou, H. Liu**, A 3D model for PEM fuel cells operated on reformat, *Journal of Power Sources*, **138 (1-2)**, 2004, pp 101-110
- [33] **N. Djilali**, Analysis of Water Transport in PEMFCs, BIRS-Computational Fuel Cell Dynamics II, Banff, 2003
- [34] **T. Berning, N. Djilali**, A 3D, multiphase, multicomponent model of the cathode and anode of a PEM fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society*, **150 (12)**, 2003, pp A1589–A1598
- [35] **A. Pozio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. Giorgi**, Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry, *Journal of Power Sources*, **105 (1)**, 2002, pp 13-19
- [36] **D. Harvey, J.G. Pharoah, K. Karan**, A comparison of different approaches to modelling the PEMFC catalyst layer, *Journal of Power Sources*, **179 (1)**, 2008, pp 209-219
- [37] **A.A. Kulikovsky**, Quasi-3D Modeling Of Water Transport In Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **150 (11)**, 2003, pp A1432-A1439
- [38] **F. Meier, G. Eigenberger**, Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for pemfc fuel cells, *Electrochimica Acta*, **49 (11)**, 2004, pp 1731-1742
- [39] **A.Z. Weber, J. Newman**, Transport in polymer electrolyte membranes – II. Mathematical model, *Journal of the Electrochemical Society*, **151 (2)**, 2004, pp A311-A325
- [40] **M.W. Verbrugge, R.H. Hill**, Experimental and theoretical investigation of perfluorosulfonic acid membrane equilibrated with aqueous sulfuric acid solutions, *Journal of Physical Chemistry*, **92 (23)**, 1988, pp 6778-6783
- [41] **A.Z. Weber, J. Newman**, Modeling transport in polymer-electrolyte Fuel cells, *Chemical Review*, **104 (10)**, 2004, pp 4679-4726
- [42] **T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld**, Polymer electrolyte fuel cell model, *Journal of the Electrochemical Society*, **138 (8)**, 1991, pp 2334-2342

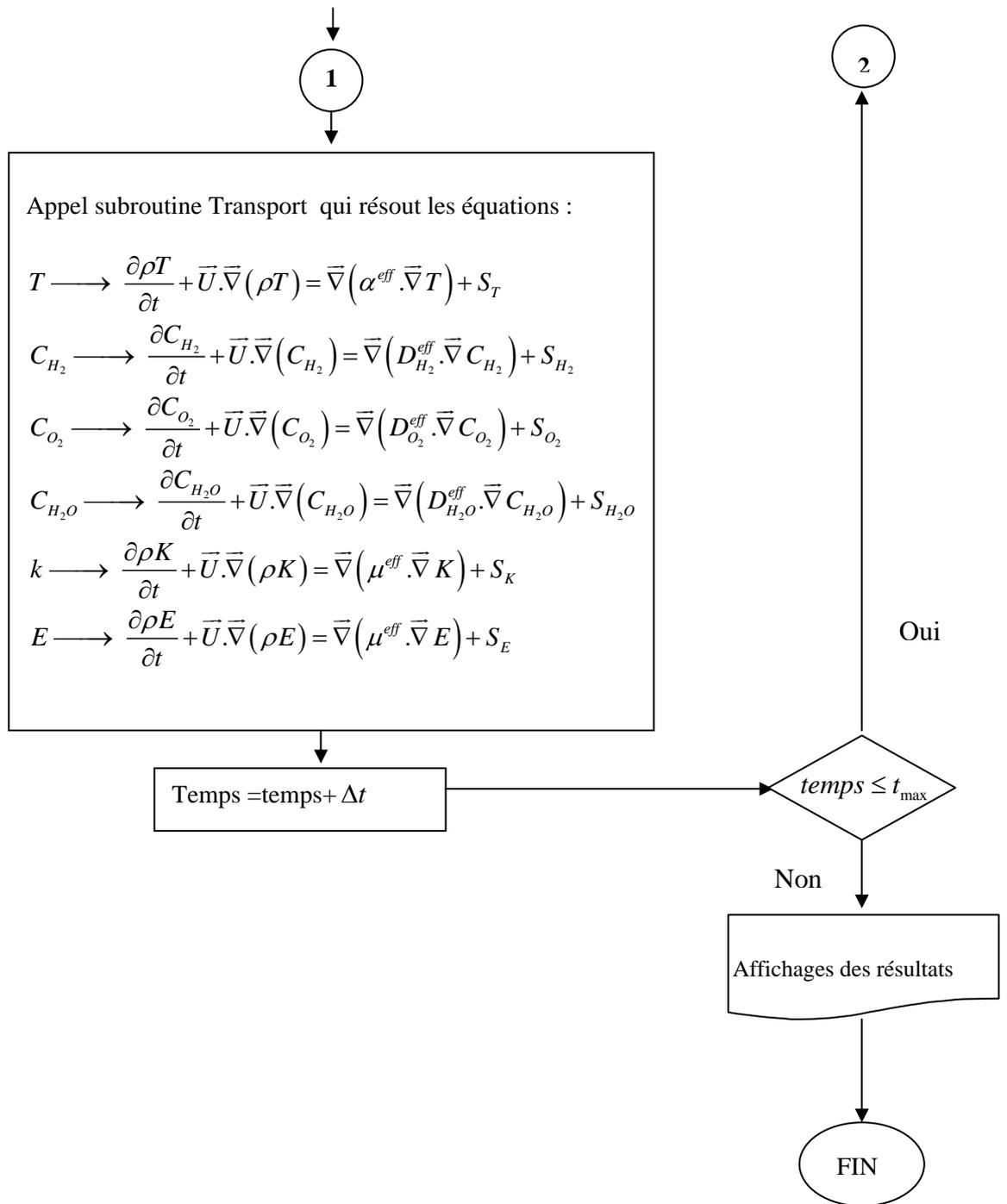
- [43] **D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge**, Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, *AIChE Journal*, **37 (8)**, 1991, pp 1151-1163
- [44] **D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge**, A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society*, **139 (9)**, 1992, pp 2477-2491
- [45] **C.Y. Wang**, Fundamental models for fuel cell engineering, *Chemical Review*, **104 (10)**, 2004, pp 4727-4766
- [46] **K.Z. Yao, K. Karan, K.B. McAuley, P. Oosthuizen, B. Peppley, T. Xie**, A review of mathematical modes for hydrogen and direct methanol polymer electrolyte membrane fuel cells, *Fuel Cells*, **4 (1-2)**, 2004, pp 3-29
- [47] **D. Cheddie, N. Munroe**, Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modeling, *Journal of Power Sources*, **147 (1-2)**, 2005, pp 72-84
- [48] **A. Biyikoglu**, Review of proton exchange membrane fuel cell models, *International Journal of Hydrogen Energy*, **30 (11)**, 2005, pp 1181-1212
- [49] **P.N. Pintauro, M.W. Verbrugge**, The electric-potential profile in ion-exchange membrane pores, *Journal of Membrane Science*, **44 (2-3)**, 1989, pp 197-212
- [50] **M.W. Verbrugge, R.F. Hill**, Transport phenomena in perfluorosulfonic acid membranes during the passage of current, *Journal of the Electrochemical Society*, **137 (4)**, 1990, pp 1131-1138
- [51] **R. Schlogl, U. Schodel**, Uber das Verhalten geladener Porenmembranen bei Stromdurchgang, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, **5**, 1955, pp 372-397
- [52] **R. Schlogl**, Membrane Permeation in systems far from Equilibrium, *Berichte der Bunsengesellschaft*, **70 (4)**, 1965, pp 400-414
- [53] **T.F. Fuller, J. Newman**, Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **140 (5)**, 1993, pp 1218-1225.
- [54] **P.N. Pintauro, D.N. Bennion**, Mass transport of electrolytes in membranes. II: Determination of NaCl equilibrium and transport parameters for Nafion, *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, **23 (2)**, 1984, pp 234-243
- [55] **G.J.M Janssen**, A Phenomenological Model of Water Transport in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Journal of the Electrochemical Society*, **148 (12)**, 2001, pp A1313-A1323
- [56] **J.S. Newman**, *Electrochemical Systems*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, 1991, ISBN 0-13-248922-8
- [57] **T. Okada, G. Xie, M. Meeg**, Simulation for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, **43 (14-15)**, 1998, pp 2141-2155
- [58] **S. Dutta, S. Shimpalee and 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*, **44 (11)**, 2001, pp 2029-2042
- [59] **P. Costamagna**, Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells, *Chemical Engineering Science*, **56 (2)**, 2001, pp 323-332
- [60] **S.C. Yeo and A. Eisenberg**, Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (Nafion) polymers, *Journal of applied polymer science*, **21 (4)**, 1977, pp 875-898
- [61] **W. Neubrand**, *Modelbildung und Simulation von Elektromembranverfahren*, PhD thesis, Technische Universität Stuttgart, 1999
- [62] **T.F. Fuller and J Newman**, Experimental determination of the transport number of water in Nafion 117 membrane, *Journal of the Electrochemical Society*, **139 (5)**, 1992, pp 1332-1336
- [63] **X. Ren, W. Henderson, S. Gottesfeld**, Electro-osmotic drag of water in ionmeric membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, **144 (9)**, 1997, pp L267-L270

- [64] **X. Ren and S. Gottesfeld**, Electro-osmotic drag of water in poly(perfluorosulfonic acid) membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (1), 2001, pp A87-A93
- [65] **M. Ise, K.D. Kreuer, J. Maier**, Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes – an electrophoretic NMR study, *Solid State Ionics*, **125** (1-4), 1999, pp 213-223
- [66] **J.P. Meyers**, Simulation and Analysis of the Direct Methanol Fuel Cell, Ph.D. Dissertation, University of California Berkeley, 1998.
- [67] **J. Ramousse**, Transferts couplés masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère, Thèse de doctorat INPL, 2005
- [68] **T.E. Springer, S. Gottesfeld**, “Pseudohomogeneous Catalyst Layer Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell,” Proc. of the Symposium on Modeling of Batteries and Fuel Cells, R.E. White, M.W. Verbrugge, and J.F. Stockel, Editors, PV 91-10, pp. 197-208, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ, (b).
- [69] **P.C. Sui, L.D. Chen, J.P. Seaba, Y. Wariishi**, “Modeling and Optimization of a PEMFC Catalyst Layer,” SAE Congress, 1999-01-0539, 1999, pp. 61-70.
- [70] **C. Marr, X. Li**, “Composition and Performance modeling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell,” *J. Power Sources*, Vol. 77, 1999, pp. 17-27.
- [71] **F. Jaouen, G. Lindbergh, G. Sundholm**, “Investigation of Mass-Transport Limitations in the Solid Polymer Fuel Cell Cathode,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, No. 4, pp. A437-A447, 2002.
- [72] **D. Genevey, M.R. von Spakovsky, M.W. Ellis, D.J. Nelson, B. Olsommer, F. Topin, N. Montel, N.P. Siegel**, “Transient Model of the Heat, Mass and Charge Transfer as well as Electrochemistry in the Catalyst Layer of a PEMFC” International Mechanical Engineering Congress and Exposition–IMECE’2002, ASME IMECE Paper N° 33322, N. Y., N. Y., November, 2002.
- [73] **J.H.Nam, M.Kaviany**, "Effective diffusivity and water-saturation distribution in single and two-layer PEMFC diffusion medium", *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46 (2003) 4595–4611.
- [74] **J. S. Yi, T.V. Nguyen**, “An along-the-channel model for proton exchange membrane fuel cells,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145 (4), 1998, pp. 1149-1159.
- [75] **Z. H. Wang, C. Y. Wang**, “Two-Phase Flow and Transport in the Interdigitated Air Cathode of Proton Exchange Membrane Fuel Cells,” *Proceedings ASME Heat Transfer Division*, HTD-Vol.366-1, pp. 27-33, 2000.
- [75] **S.H.Ge, B.L.Yi**, "A mathematical model for PEMFC in different flow modes", *Journal of Power Sources*, 124 (2003) 1–11.
- [76] **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* 128 (2004) 173–184.
- [77] **B.Cheng, O. Minggao, Y.Baolian**, "Analysis of Water Management in Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Tsinghua Science and Technology*, 11 (2006) 54-64.
- [78] **H.C. Liu, W.M.Yan, C.Y. Soong, Falin Chen, H.S. Chu**, "Reactant gas transport and cell performance of proton exchange membrane fuel cells with tapered flow field design", *Journal of Power Sources* 158 (2006) 78–87.
- [79] **H.Wu, P.Berg, X. Li**, "Non-isothermal transient modeling of water transport in PEM fuel cells", *Journal of Power Sources* 165 (2007) 232–243.
- [80] **R.Eckl, al.**, Experimental analysis of water management in a self-humidifying polymer electrolyte fuel cell stack, *Journal of Power Sources* **138**(2004)137-144.
- [81] **B.Zhou., W.Huang.,Y.Zong., A.Sobiesaik.,** Water and pressure effects on single PEM fuel cell, *Journal of Power Sources* **155** (2006)190-202.
- [82] **G.H. Guvelioglu, H.G. Stenger**, "Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells", *Journal of Power Sources* 147 (2005) 95–106.

- [83] **Shiang-Wuu Perng, Horng-Wen Wu**/ *Effects of internal flow modification on the cell performance enhancement of a PEM fuel cell*/Journal of Power Sources 175 (2008) 806–816
- [84] **D. Natarajan, T. Van Nguyen**, “A Two-Dimensional, Two-Phase, Multicomponent, Transient Model of the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributors,” J. Electrochem. Soc., Vol. 148, No. 12, 2001, pp. A1324-A1335.
- [85] **S. Um, C.Y.Wang**, "Computational study of water transport in proton exchange membrane fuel cells", Journal of Power Sources 156 (2006) 211–223.
- [86] **Wang Ying, Tae-Hyun Yang, Won-Yong Lee, J. Ke, Chang-Soo Kim** /*Threedimensional analysis for effect of channel configuration on the performance of a small air-breathing proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)*/ Journal of Power Sources 145 (2005) 572–581.
- [87] **S. Shimpalee, W.-k. Lee, J.W. Van Zee, H. Naseri-Neshat**/ *Predicting the transient response of a serpentine flow-field PEMFC I. Excess to normal fuel and air*/ Journal of Power Sources 156 (2006) 355–368
- [88] **Dewan Hasan Ahmed, Hyung Jin Sung** /*Effects of channel geometrical configuration and shoulder width on PEMFC performance at high current density*/Journal of Power Sources 162 (2006) 327–339
- [89] **Maher A.R. Sadiq Al-Baghdadi**/ *Performance comparison between airflow-channel and ambient air-breathing PEM fuel cells using three-dimensional computational fluid dynamics models*/ Renewable Energy 34 (2009) 1812–1824
- [90] **Mohammad Hadi Akbari, Behzad Rismanchi**/ *Numerical investigation of flow field configuration and contact resistance for PEM fuel cell performance*/ Renewable Energy 33 (2008) 1775–1783
- [91] **Xiao-Dong Wang, Yuan-Yuan Duan, Wei-Mon Yan, Xiao-Feng Peng**/ *Local transport phenomena and cell performance of PEM fuel cells with various serpentine flow field designs*/ Journal of Power Sources 175 (2008) 397–407
- [92] **D. Genevey, M.R. von Spakovsky, M.W. Ellis, D.J. Nelson, B. Olsommer, F. Topin, N. Montel, N.P. Siegel**, “Transient Model of the Heat, Mass and Charge Transfer as well as Electrochemistry in the Catalyst Layer of a PEMFC,” International Mechanical Engineering Congress and Exposition – IMECE’2002, ASME IMECE Paper No. 33322, N.Y., N.Y., November, 2002.
- [93]. **Mikko Mikkola**, experimental studies on polymer electrolyte membrane fuel cell stacks, master's thesis, Helsinki university of department of engineering, physics and Mathematic-Finland.(2004).
- [94]. **J. C. Amphlett, R.F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberg, A. Rodrigues**. A model predicting transient of proton exchange membrane fuel cells. J of power source Vol 61 (1996), pp. 183-188
- [95]. **Chahine R, Laurencelle F, Hamelin J, Agbossou K, Fournier M, Bose TK, et al**. Characterization of a Ballard MK5-E proton exchange membrane fuel cell stack. Fuel cells 2001;1(1):66–71.
- [96] **Gwang Hoon Rhee, Hyung Jin Sung**. “ Numerical prediction of locally forced turbulent separated and reattaching flow Fluid Dynamics Research 26 (2000) 421-436
- [97]. **H. K. VERSTEEG and W. MALALASEKERA**, An introduction to computational fluid dynamics the finite volume method, Longman Scientific & Technical, 1995, ISBN 0-470-23515-2
- [98] **D. HADDAD, H. Benmoussa, N. Bourmada, K. Oulmi, B. Mahmah, and M. Belhamel**. «One Dimensional Transient Numerical Study Of The Mass Heat And Charge Transfer In A Proton Exchange Membrane For Pemfc », International Journal of Hydrogen Energy 34(2009) 5010-5014
- [99] **Zitouni B., G.M. Andreadis, Ben Moussa, Abdenbi H., HADDAD DJAMEL, Zeroual Mostefa**. Two-dimensional numerical study of temperature field in an anode supported planar SOFC: Effect of the chemical reaction. **International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36 issue 6 (2011) 4236-4243**
- [100] **Abdenebi Hafsia, Zitouni Bariza, HADDAD DJAMEL, Ben Moussa Hocine, George M. Andreadis, Abdessemed Soumia**. SOFC fuel cell heat production: Analysis. **Energy Procedia 6 (2011) 643–650**.

*Annexe*





## SUBROUTINE A WESN

Le but de ce subroutine est de calculer coefficient concernant la méthode de volume fini

Début de subroutine a\_wesn

Lire les paramètres nécessaires pour la résolution de l'équation de transport à partir du programme principal :  
 La masse volumique  $\rho$ , porosité  $\varepsilon$ , Coefficient de diffusion  $\Gamma$ , les vitesses  $U^0, V^0$  et  $W^0$  au et les valeurs  $\phi_{ij}^0$  au temps passé, les coefficient du terme source  $S_p$  et  $S_u$ , le pas du maillage  $\Delta x, \Delta y, \Delta z$  et le de temps  $\Delta t$ , nombre de point du maillage  $ni, nj$  et  $nk$

Calcul des coefficients de la méthode des volumes finis dans le domaine intérieur :

**FORALL** (I=2:NI-1, J=2:NJ-1, K=2:NK-1)

$$Fw_{ijk} = \frac{1}{2} \cdot \rho_{ijk}^0 \cdot (U_{ijk}^0 + U_{i-1jk}^0) \cdot \Delta y \cdot \Delta z ; \quad Fs_{ijk} = \frac{1}{2} \cdot \rho_{ijk}^0 \cdot (V_{ijk}^0 + V_{ij-1k}^0) \cdot \Delta x \cdot \Delta z ; \quad Fb_{ijk} = \frac{1}{2} \cdot \rho_{ijk}^0 \cdot (W_{ijk}^0 + W_{ijk-1}^0) \cdot \Delta x \cdot \Delta z$$

$$Fe_{ijk} = \frac{1}{2} \cdot \rho_{ijk}^0 \cdot (U_{ijk}^0 + U_{i+1jk}^0) \cdot \Delta y \cdot \Delta z ; \quad Fn_{ijk} = \frac{1}{2} \cdot \rho_{ij}^0 \cdot (V_{ijk}^0 + V_{ij+1k}^0) \cdot \Delta x \cdot \Delta z ; \quad Ft_{ijk} = \frac{1}{2} \cdot \rho_{ijk}^0 \cdot (W_{ijk}^0 + W_{ij+1k}^0) \cdot \Delta x \cdot \Delta y$$

$$Dw_{ijk} = \frac{1}{2} \cdot (\Gamma_{ijk} + \Gamma_{i-1jk}) \cdot \Delta x \cdot \Delta z / \Delta y ; \quad Ds_{ijk} = \frac{1}{2} \cdot (\Gamma_{ijk} + \Gamma_{ij-1k}) \cdot \Delta y \cdot \Delta z / \Delta x ; \quad Db_{ijk} = \frac{1}{2} \cdot (\Gamma_{ijk} + \Gamma_{ijk-1}) \cdot \Delta y \cdot \Delta x / \Delta z$$

$$De_{ijk} = \frac{1}{2} \cdot (\Gamma_{ijk} + \Gamma_{i+1jk}) \cdot \Delta x \cdot \Delta z / \Delta y ; \quad Dn_{ijk} = \frac{1}{2} \cdot (\Gamma_{ijk} + \Gamma_{ij+1k}) \cdot \Delta y \cdot \Delta z / \Delta x ; \quad Dt_{ijk} = \frac{1}{2} \cdot (\Gamma_{ijk} + \Gamma_{ij+1k}) \cdot \Delta y \cdot \Delta x / \Delta z$$

$$aw_{ijk} = \max(Fw_{ijk}, Dw_{ijk} + \frac{Fw_{ijk}}{2}, 0) ; \quad as_{ijk} = \max(Fs_{ijk}, Ds_{ijk} + \frac{Fs_{ijk}}{2}, 0) ; \quad ab_{ijk} = \max(Fb_{ijk}, Db_{ijk} + \frac{Fb_{ijk}}{2}, 0)$$

$$ae_{ijk} = \max(-Fe_{ijk}, De_{ijk} - \frac{Fe_{ijk}}{2}, 0) ; \quad an_{ijk} = \max(-Fn_{ijk}, Dn_{ijk} - \frac{Fn_{ijk}}{2}, 0) ; \quad at_{ijk} = \max(-Ft_{ijk}, Dt_{ijk} - \frac{Ft_{ijk}}{2}, 0)$$

$$ap_{ijk} = aw_{ijk} + ae_{ijk} + as_{ijk} + an_{ijk} + as_{ijk} + an_{ijk} - S_p \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z ; \quad ap_{ijk}^0 = 3 * \rho_{ijk} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z / \Delta t$$

**END FORALL**

Calcul les coefficients de volume fini dans les conditions aux limite

FIN

## SUBROUTINE TRANSPORT

Le but de cette subroutine c'est la résolution de l'équation de transport

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \frac{\partial \rho U \phi}{\partial x} + \frac{\partial \rho V \phi}{\partial y} + \frac{\partial \rho W \phi}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + s_p \cdot \phi + s_u$$

**Début de subroutine transport**

Appel subroutine a\_wesn qui calcul les coefficients  
concernant la méthode des volumes finis :

```
////////////////////////////////// PRINCIPE DU SCHEMA ADI//////////////////////////////////
////////////////////////////////// IMPLICITE SUIVANT X//////////////////////////////////
FORALL( J=2 :NJ-1, K=2 :NK-1)
    DP(1)=AP(1,J,K) ; DS(1)=-AE(1,J,K); B(1)=SU(1,J,K)
DO I=2,NI-1
    DI(I-1)=-AW(I,J,K) ; DP(J)=AP(I,J,K) ; DS(J)=-AE(I,J,K)
    B(I) =(AP0(I,J,K)*PHI(I,J,K))+ (AN(I,J,K)*PHI(I,J+1,K))+ (AS(I,J,K)*PHI(I,J-1,K))+&
        (AT(I,J,K)*PHI(I,J,K+1))+ (AB(I,J,K)*PHI(I,J,K-1)) + (SU(I,J,K)*DX*DY*DZ)
END DO
    DI(NI-1)=-AW(NI,J,K) ; DP(NI)=AP(NI,J,K) ; B(NI)=SU(NI,J,K)
        CALL SOLUTION(NI,DI,DP,DS,B,SOL)
    PHIC(:,J,K)= SOL (:)
END FORALL
```

```
////////////////////////////////// IMPLICITE SUIVANT Y//////////////////////////////////
FORALL( I=2 :NI-1, K=2 :NK-1)
    DP(1)=AP(I,1,K) ; DS(1)=-AN(I,1,K); B(1)=SU(I,1,K)
DO J=2,NJ-1
    DI(J-1)=-AS(I,J,K) ; DP(J)=AP(I,J,K) ; DS(J)=-AT(I,J,K)
    B(J) =(AP0(I,J,K)*PHIC(I,J,K))+ (AE(I,J,K)*PHIC(I+1,J,K))+ (AW(I,J,K)*PHIC(I-1,J,K))+&
        (AT(I,J,K)*PHIC(I,J,K+1))+ (AB(I,J,K)*PHIC(I,J,K-1)) + (SU(I,J,K)*DX*DY*DZ)
END DO
    DI(NJ-1)=-AS(I,NJ,K) ; DP(NJ)=AP(I,NJ,K) ; B(NJ)=SU(I,NJ,K)
        CALL SOLUTION(NJ,DI,DP,DS,B, SOL)
    PHIC(I,:,K)= SOL (:)
END FORALL
```

```
////////////////////////////////// IMPLICITE SUIVANT Z//////////////////////////////////
FORALL( I=2 :NI-1, J=2 :NJ-1)
    DP(1)=AP(I,J,1) ; DS(1)=-AT(I,J,1); B(1)=SU(I,J,1)
DO K=2,NK-1
    DI(J-1)=-AB(I,J,K) ; DP(J)=AP(I,J,K) ; DS(J)=-AB(I,J,K)
    B(J) =(AP0(I,J,K)*PHIC(I,J,K))+ (AE(I,J,K)*PHIC(I+1,J,K))+ (AW(I,J,K)*PHIC(I-1,J,K))+&
        (AN(I,J,K)*PHIC(I,J+1,K))+ (AS(I,J,K)*PHIC(I,J-1,K)) + (SU(I,J,K)*DX*DY*DZ)
END DO
    DI(NJ-1)=-AB(I,NJ,K) ; DP(NJ)=AP(I,NJ,K) ; B(NJ)=SU(I,NJ,K)
        CALL SOLUTION(NK,DI,DP,DS,B, SOL)
    PHIC(I,:,K)= SOL (:)
END FORALL
```

128 FIN

## SUBROUTINE SOLUTION

Le but de ce subroutine est la résolution le système tri diagonal suivant par la méthode de gausse

$$\begin{cases} Dp_{(1)} \cdot \Phi_{(1)} + Ds_{(1)} \cdot \Phi_{(2)} = V_{(1)} \\ Di_{(I)} \cdot \Phi_{(I-1)} + Dp_{(I)} \cdot \Phi_{(I)} + Ds_{(I)} \cdot \Phi_{(I+1)} = V_{(I)} & ; I = 2 \rightarrow N-1 \\ Di_{(N-1)} \cdot \Phi_{(I-1)} + Dp_{(N)} \cdot \Phi_{(N)} = V_{(N)} \end{cases}$$

**SUBROUTINE** SOLUTION(N,DI,DP,DS,V, SOL)

**REAL** DI(N),DP(N),DS(N),V(N),PHI(N)

!-----

**DO** I=1,N-1

R= DI(I)/DP(I)

DP(I+1)=DP(I+1)-(R\*DS(I))

V(I+1)=V(I+1)- (R\*V(I))

**END DO**

!-----

SOL (N)=V(N)/DP(N)

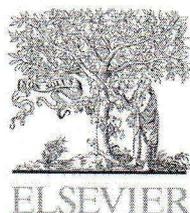
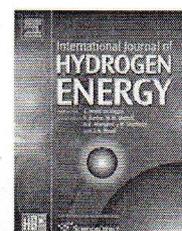
**DO** I=N-1,1,-1

SOL (I)=(V(I)-(DS(I)\*PHI(I+1)) )/DP(I)

**END DO**

**END**



Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)journal homepage: [www.elsevier.com/locate/hj](http://www.elsevier.com/locate/hj)

# One dimensional transient numerical study of the mass heat and charge transfer in a proton exchange membrane for PEMFC

Djamel Haddad<sup>a,\*</sup>, Hocine Benmoussa<sup>a</sup>, Noureddine Bourmada<sup>b</sup>, Kafya Oulmi<sup>b</sup>, Bouziane Mahmah<sup>c</sup>, Maïouf Belhamel<sup>c</sup>

Laboratory (LESEI), Faculty of Engineering, University of Batna, Algeria

Laboratory LCCE, Faculty of Science, University of Batna, Algeria

CDER, BP, 62 Avenue-Observatoire, Bouzaréah, Alger, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 1 June 2008

Received in revised form

7 December 2008

Accepted 10 December 2008

Available online 26 January 2009

### Keywords:

Mass transfer

Diffusion

Convection

Migration

Finite elements method

PEMFC

## ABSTRACT

The objective of our study is to quantify the mass water transferred by various modes: diffusion, convection and migration. For the water transfer, the principal forces considered in the model are, the convection force, the osmotic force (i.e. diffusion) and the electric force (migration). The first of these forces results from a pressure gradient, the second of a concentration gradient and the third of a protons' migration from the anode to the cathode, which has an effect on the dipole of the water molecules (resistance force to the advancement). The numerical tool used to solve the equations' system is the finite element method. The results obtained numerically considering this method are concentration profiles and concentration variation with time and membrane thickness. These results illustrate the contribution of each mass transfer mode.

© 2008 International Association for Hydrogen Energy. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The purpose of a proton exchange membrane is to transfer protons from the anode to the cathode of the fuel cell [1,8]. The membrane must also block the transfer of hydrogen, oxygen (or other reactants) and the electrons [6,7]. Hydrogen protons and water exist in the membrane. The transfer of water and protons is thus two significant phenomena to study. The matter transfer (water) plays an important role for the performance of a fuel cell at low temperature [7,9]. A water lack can involve the membrane draining and will cause its destruction. The output of the fuel cell will decrease if an excess of water to the electrodes is present. It is thus essential

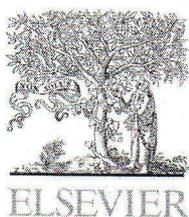
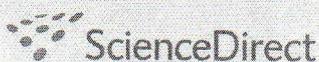
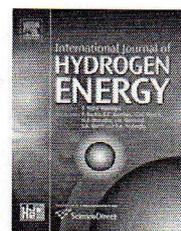
to control well the matter transfer in the fuel cell and to make sure that the production of specific water is sufficient for a good membrane hydration, without risk of clogging. It will therefore endeavour to model the water transfer in the membrane. The main idea of this work is the attempt to quantify the mass water transferred by various modes.

## 2. Mathematical expression

The modeling of the phenomena, which occur in the membrane, is described by the following equations: Mass conservation equation, Motion equation (Darcy), Energy

\* Corresponding author. Tel./fax: +213 33 812143.

E-mail address: [djamel\\_hd2@yahoo.fr](mailto:djamel_hd2@yahoo.fr) (D. Haddad).

Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)journal homepage: [www.elsevier.com/locate/hydro](http://www.elsevier.com/locate/hydro)

## Two-dimensional numerical study of temperature field in an anode supported planar SOFC: Effect of the chemical reaction

Bariza Zitouni <sup>a,\*</sup>, G.M. Andreadis <sup>b</sup>, Ben Moussa Hocine <sup>a</sup>, Abdenebi Hafsia <sup>a</sup>,  
Haddad Djamel <sup>a</sup>, Zeroual Mostefa <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Mechanic., Faculty of Science Engineering, University of Batna, Batna, Algeria

<sup>b</sup> Department of Mechanical and Industrial Engineering, School of Engineering, University of Thessaly, Pedion Areos, 383 34 Volos, Greece

<sup>c</sup> Department of Physic., Faculty of Science, University of Batna, Algeria

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 15 April 2010

Received in revised form

26 July 2010

Accepted 26 July 2010

Available online 21 August 2010

#### Keywords:

SOFC

Temperature field

Heat source

Chemical reaction

Two-dimensional

FORTTRAN

### ABSTRACT

In the present work the effect of the chemical reaction on the temperature field in an anode supported planar SOFC is numerically studied by the aid of a two-dimensional mathematical model. For the model development the mass transport phenomena, the energy conservation, the species flow governed by Darcy's law and the electrochemistry are coupled. The finite difference method is used to solve numerically the system of the equations.

The temperature field within each component of the SOFC (interconnection, cathode, anode and electrolyte) is calculated via the mathematical model which is implemented in FORTRAN language. The model results demonstrate the effect of different expressions of the chemical heat source, expressed in terms of enthalpy and entropy, on the temperature field and the location of the higher temperatures that occur within the SOFC during its operation.

Copyright © 2010, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are considered as one of the most promising technologies for power generation [1]. SOFCs present several advantages such as the high energetic efficiency, the environmental friendliness and the flexibility of the type of fuels that can be fed.

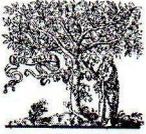
There are multiple SOFC geometries; such as tubular, planar and monolithic. In the case of a planar SOFC, the cell is constituted of three ceramic layers (anode, electrolyte and cathode) which are placed between two metallic interconnectors. Currently, the materials used for the cathode electrode are strontium doped lanthanum manganite ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  where  $x$

described the doping level), for the electrolyte is yttria-stabilized zirconia (YSZ) and for the anode electrode nickel yttria-stabilized zirconia cermet (Ni-YSZ). However due to the high operating temperatures ( $T \leq 1000$  °C) of a SOFC, thermo-mechanical failures can appear after several hours of operation, decreasing consequently its electrical performance and its lifetime. Thus the research on this field has focused on how the operating temperature of the SOFCs could be lowered to an intermediate range (from 800 °C to 600 °C) by employing new materials for constituting the MEA.

On the other hand, understanding accurately both the chemical and physical parameters influencing the temperature field within the SOFC components is of great importance.

\* Corresponding author. Tel.: +213 33 81 21 43; fax: +213 33 81 21 43.

E-mail address: zitounibariza@yahoo.fr (B. Zitouni).



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)



ScienceDirect

Energy Procedia 6 (2011) 643–650

Energy

Procedia

MEDGREEN-LB 2011: 1st Conference & Exhibition Impact of Integrated Clean Energy on the Future of the Mediterranean Environment Beirut – Lebanon, April 14th -16th 2011

## SOFC fuel cell heat production: Analysis

Abdenebi Hafsia <sup>a</sup>, Zitouni Bariza <sup>a\*</sup>, Haddad Djamel <sup>a</sup>, Ben Moussa Hocine <sup>a</sup>,  
George M. Andreadis <sup>b</sup>, Abdessemed Soumia <sup>a</sup>

*Mechanical Department.. Faculty of Science Engineering, University Hadj Lakhder, Batna, Algeria*  
*Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Thessaly, Greece*

---

### Abstract

In the present work the effect of various heat sources on the temperature field within an Anode Supported Planar Solid Oxide Fuel Cell (ASP-SOFC) is studied. In order to describe the thermal behavior within the SOFC during its operation, the coupling of the mass and energy transport phenomena along with the electrochemistry is required. More precisely, the subject of the present analysis is the visualization of the temperature field and the location of the highest temperatures within an ASP-SOFC fed with hydrogen and air. The studied parameters are: i) the temperature values of the reactants and ii) the different types of the heat sources; due to the over potentials, the Joule effect and the water formation. The complex system of the governing equations is numerically solved with the finite differences method and the temperature field within each domain of the ASP-SOFC is calculated via a mathematical model implemented in FORTRAN language. The mathematical model predictions for the temperature gradient within the ASP-SOFC under the influence of the studied parameters are thoroughly discussed.

© 2010 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of [name organizer]

Keywords: Fuel cell, SOFC, heat, temperature, heat source

---

### 1. Introduction

In the literature there are many theoretical works concerning the study of the various heat sources effect on the heat transfer within a Solid Oxide Fuel Cell. More precisely, in the work of Y. Lu et al. [1], the effect of the heat source due to a) the chemical reaction, b) the irreversibility and c) the Joule effect

---

\* Corresponding author. Tel.: 00 213 33 81 21 43; fax: 00 213 33 81 21 43.  
E-mail address: [zitounibariza@yahoo.fr](mailto:zitounibariza@yahoo.fr).

## Effet de températures d'hydrogène sur le gradient thermique d'une SOFC planaire à anode supportée

H. Abdenebi<sup>1</sup>, B. Zitouni<sup>1\*</sup>, H. Ben Moussa<sup>2†</sup> et D. Haddad<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire d'Etudes des Systèmes Energétiques Industriels, 'LESEI'  
Département de Mécanique. Faculté des Sciences de l'Ingénieur.  
Université El Hadj Lakhdar, Rue Chahid Boukhrouf Mohamed El Hadi, B.P. 499, Batna, Algérie

<sup>2</sup> Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables, 'URAER'  
B.P. 88, Z.I. Garaa Taam, Ghardaïa, Algérie  
Centre de Développement des Energies Renouvelables, 'CDER'  
B.P. 62, Route de l'Observatoire, Bouzaréah, Alger, Algérie

(reçu le 28 Juillet 2010 – accepté le 25 Mars 2011)

**Résumé** - Ce présent travail a pour objectif la visualiser du champ thermique dans les composants solides et poreux d'une pile à oxyde solide planaire à anode supportée (SOFC\_P à AS). L'intérêt est porté à la localisation des hautes températures. Les paramètres étudiés sont: les valeurs de température des gaz, hydrogène et air, alimentant la pile et la source totale de chaleur. Ces dernières sont dues aux surtensions électriques; ohmiques, activation et concentration et au phénomène exothermique lors de la formation de l'eau. Cette étude nécessite un couplage des phénomènes de transport de masse, d'énergie en plus de la loi d'écoulement gouvernée par la loi de Darcy, ainsi que la tension de la pile. Un modèle mathématique bidimensionnel est présenté. La méthode adoptée pour résoudre numériquement un tel problème est celle des différences finies. Le champ de température dans toute la pile (les deux interconnexions, la cathode, l'anode et l'électrolyte) a été obtenu en développant un programme informatique (Fortran).

**Abstract** - The aim of the present work is to visualize the thermal field in solid and porous components of a Planar Solid Oxide Fuel Cell Anode Supported (SOFC\_P to AS). The interest is the high temperatures location. The parameters studied are: the gas temperature values; hydrogen and air, supplied stack and the total heat source. These are due to electrical overpotential; ohmic, activation and concentration and the exothermic phenomenon during the water formation. This study requires a coupling of mass and energy transport phenomena and more law flow governed by Darcy's law and the cell voltage. A two-dimensional mathematical model is presented. The method adopted to solve numerically such a problem is the finite differences. The complete cell temperature field (the two interconnections, the cathode, anode and electrolyte) was obtained by developing a computer program (Fortran).

**Mots clés:** SOFC - Température d'hydrogène - Anode supportée - Sources de chaleur – bidimensionnel.

## 1. INTRODUCTION

Dans la pile à combustible du type SOFC, les sources de chaleur existantes sont les suivantes. La source de chaleur due aux surtensions ohmiques, qui naît de la résistance des matériaux au mouvement électrique de la charge [1, 2], [4], [6]. La source de chaleur due aux surtensions d'activation liée à la cinétique des réactions

\* zitounibariza@yahoo.fr

† H2SOFC@gmail.com

## Modélisation et simulation numérique des transferts fluidique et thermique dans le canal et couches cathodiques d'une PEMFC

H. Ben Moussa<sup>1</sup>, D. Haddad<sup>1</sup>, K. Oulmi<sup>2</sup>,  
B. Zitouni<sup>1</sup>, B. Mahmah<sup>3</sup> et M. Belhamei<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Département de Mécanique, Faculté des Sciences de l'Ingénieur  
Université Hadj Lakhdar, Rue Chahid M. El Hadi Boukhlouf, Batna, Algérie

<sup>2</sup> Département de Chimie, Faculté des Sciences  
Université Hadj Lakhdar, Rue Chahid M. El Hadi Boukhlouf, Batna, Algérie

<sup>3</sup> Division Bioénergie et Environnement, Centre de Développement des Energies Renouvelables,  
B.P. 62, Route de l'Observatoire, Bouzareah, Alger, Algérie

(reçu le 12 Mars 2007 – accepté le 25 Mars 2007)

**Résumé** - A l'issue de cette étude, des phénomènes ayant lieu lors du fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) ont pu être analysés. Un modèle, bidimensionnel transitoire de l'écoulement de gaz, et de transfert de chaleur dans la partie cathodique: canal, couche de diffusion, et couche de catalyseur, est présenté. Une approche bidimensionnelle a été choisie selon deux plans, longitudinal (P1) et transversal (P2). Les équations de conservation utilisées sont l'équation de continuité, l'équation de mouvement, et l'équation d'énergie. Ces équations ont été résolues numériquement en utilisant la méthode des volumes finis, sous un programme informatique (Fortran) développé localement. L'objectif de ce travail est l'obtention des profils et champs de vitesse des gaz dans le canal, la couche de diffusion (GDL) et la couche de catalyseur, ainsi que le profil et champ de température. On s'est intéressé à l'étude de l'effet des paramètres, perméabilité et nombre de Reynolds, sur l'écoulement, et l'effet des paramètres, perméabilité et la surtension cathodique sur les profils de température.

**Abstract** - At the exit of this study, the phenomena taking place during the operation of a fuel cell with exchanging membrane of protons (PEMFC) could be analyzed. A model, two-dimensional transitory of the flow of gas, and transfer of heat in the cathodic part: channel, layer of diffusion and lay down catalyst, is presented. A two-dimensional approach was selected according to two plans, longitudinal (P1) and transverse (P2). The conservation equations used are the equation of continuity, the equation of motion and the equation of energy. These equations were solved numerically by using the method of finished volumes, under a data-processing program (Fortran) developed locally. The objective of this work is obtaining the profiles and fields speed of gases in the channel, the layer of diffusion (GDL) and lay down it catalyst, as well as the profile and field of temperature. One was interested in the study of the effect of the parameters, permeability and Reynolds number, on the flow, and the effect of the parameters, permeability and the cathodic overpressure on the profiles of temperature.

**Mots clés:** PEMFC – Modèle – Bidimensionnel - Vitesse, température.

### 1 INTRODUCTION

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) concentrent actuellement les plus gros efforts de recherche dans le monde. Elles fonctionnent à des températures relativement basses entre 80°C et 100°C et à des pressions de 1 à 5 bars. Les électrodes sont exposées à un flux de gaz, soit l'hydrogène (ou autre combustible) et l'oxygène (ou air ou autre comburant), elles sont généralement poreuses permettant la diffusion des gaz pour approvisionner en réactifs les zones actives où le catalyseur est en contact avec le conducteur ionique. Les couches de diffusion entourant les électrodes diffusent les gaz, permettent le transfert des électrons et assurent la gestion de l'eau pour une humidification optimale de la membrane et éventuellement une évacuation. Les plaques bipolaires permettent la distribution des gaz, l'évacuation de l'eau, la collecte du courant et assurent la connexion entre les piles élémentaires