



N° d'ordre :  
N° de série :

**UNIVERSITE KASDI MERBAH  
OUARGLA**

---

**Faculté des Sciences et Sciences de l'ingénieur**

**DEPARTEMENT DE :  
GENIE MECANIQUE**

---

**MAGISTER  
Spécialité : GENIE MECANIQUE**

**Option : Thermoénergétique**

**Par : DOKKAR Boubekur**

**Thème**

**ETUDE ET SIMULATION DE LA GESTION D'EAU  
DANS LA ZONE CATHODIQUE D'UNE PILE A  
COMBUSTIBLE DE TYPE PEMFC**

**Soutenu publiquement le : 25/10/2007**

Devant le jury composé de :

**Fethi KHELFAOUI**  
**Hocine BENMOUSSA**  
**Salah SAOULI**  
**Noureddine SETTOU**  
**Hocine MOHCENE**

Pr. à l'université de KASDI MERBAH – Ouargla : **Président**  
M.C. à l'université de HADJ LAKHDAR - Batna : **Examineur**  
M. C. à l'université de KASDI MERBAH - Ouargla : **Examineur**  
M. C. à l'université de KASDI MERBAH - Ouargla : **Rapporteur**  
M. A. à l'université de KASDI MERBAH - Ouargla : **Invité**

## Remerciements

Mes premiers remerciements iront à Mr. Hocine BENMOUSSA, maître de conférences et chercheur au Laboratoire de Génie mécanique à l'université de Batna, d'avoir initié le noyau de recherche dans le domaine de la pile à combustible au sein de l'université de Ouargla et la mise à notre disposition le maximum des documentations et les articles publiés concernant la pile à combustible.

Je tiens ensuite à remercier Mr. Noureddine SETTOU, Maître de conférences et chercheur au Laboratoire VPRS (valorisation et promotion des ressources sahariennes) à l'université de Ouargla, pour avoir encadré ce travail de mémoire. Ces quelques lignes ne suffiront pas à exprimer toute ma gratitude... Entre autres, je le remercie pour toute la rigueur qu'il a apportée, pour le temps et les conseils qu'il n'a pas comptés, pour l'enthousiasme insatiable dont il fait preuve pour la recherche. Qualités que j'aimerais timidement imiter.

Ensuite j'accorde mes chaleureux remerciements aux membres du jury de mémoire :

Mr. Saleh SAOULI, Maître de Conférences et chercheur au Laboratoire VPRS à l'université de Ouargla, ainsi que Mr. Hocine BENMOUSSA, pour avoir acceptée d'être les examinateurs du mémoire et pour l'intérêt qu'ils y ont porté, et pour les différentes remarques constructives dont ils ont fait preuve dans leur rapport.

Mr. Fethi KHALFAOUI, Professeur et Recteur de l'université de Ouargla, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Mr Hocine MAHCENE, Maître assistant à l'université de Ouargla et chercheur dans le domaine de la pile à combustible, notre invité.

Je tiens à témoigner particulièrement de la reconnaissance que je porte :

À Mr. Yassine RACHEDI, Maître assistant à l'université de Constantine, pour les conseils qu'il a également pu me fournir durant ce travail. Sa foi et son courage pour aborder des nombreux projets sur les nouvelles technologies de l'énergie m'ont profondément marqué.

À Mr. Nourddine CHARRAD, Etudiant en Magister à l'université de Bab-Ezzouar, pour son soutien et sa bonne humeur.

À Mr. Abdallah BENSEYAH, Maître assistant à l'université de Ouargla, pour ses conseils et ses éclaircissements dans le domaine de mathématiques.

Je souhaiterais également adresser mes remerciements à tous les enseignants qui m'ont enseigné au cours de mon cursus universitaire.

Je remercie encore tous mes collègues de notre promotion de post-graduation de mécanique thermoénergétique et en particuliers Mr Hocine BELEHIA, Mr Mabrouk DRID et Mr Belkhir NEGROU.

Milles excuses et merci également à ceux que j'ai pu oublier !

Enfin, je souhaiterais également remercier toute ma famille, ma femme, mes fils : Tarek, Fares, Riadh et Aya, mes frères et soeurs, qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans ces études.

# TABLE DES MATIERES

<b>Introduction générale</b> .....	5
<b>Chapitre 1 : Description générale de la pile à combustible</b>	
1.1 - Historique de la pile à combustible .....	8
1.2 - La pile à combustible et le moteur à Combustion Interne .....	9
1.3 - Différents types de la pile à combustible .....	10
1.4 - La pile à combustible PEMFC et ses éléments constitutifs .....	12
1.5 - Les phénomènes physicochimiques dans la pile PEMFC .....	15
1.6 - Problématique de la gestion d'eau dans la pile PEMFC .....	20
<b>Chapitre 2 : Modélisation de la pile à combustible PEMFC</b>	
2.1 - Synthèse bibliographique sur les modèles mathématiques .....	24
2.2 - Présentation détaillée de récentes modèles monophasiques .....	27
2.3 - Choix d'un modèle mathématique de la couche de diffusion .....	42
<b>Chapitre 3 : Résolution par la méthode des volumes finis</b>	
3.1 - Géométrie et maillage du domaine de calcul .....	47
3.2 - Discrétisation des équations régissantes .....	47
3.3 - Déroulement des étapes de résolution .....	63
3.4 - L'organigramme et le programme de calcul .....	67
<b>Chapitre 4 : Résultats et Discussions</b>	
4.1 - Profil des concentrations de l'oxygène .....	71
4.2 - Profil des concentrations de la vapeur d'eau .....	72
4.3 - Profil de vitesses de mélange. ....	73
4.4 - Influence de variation des paramètres .....	74
<b>Conclusion</b> .....	79

## **Références bibliographiques**

## Nomenclature

### Lettres latines

$C$	Concentration molaire de mélange des gaz	Mol/cm <sup>3</sup>
$C_k$	Concentration molaire de l'oxygène	Mol/cm <sup>3</sup>
$D$	coefficient de diffusion	cm <sup>2</sup> /s
$F$	constante de Faraday	C/mol
$I$	densité de courant	A/cm <sup>2</sup>
$J$	Flux molaire diffusif de l'espèce	mol/s.cm <sup>2</sup>
$K$	Perméabilité de couche de diffusion	cm <sup>2</sup>
$X_k$	Fraction molaire de l'espèce	
$R$	Constante des gaz parfaits	g cm <sup>2</sup> /mol s <sup>2</sup> °K
$T$	Température de la cellule	°K
$M_o$	masse molaire de l'oxygène	g
$M_v$	masse molaire de vapeur d'eau	g
$M_z$	masse molaire de l'azote	g
$U$	Vecteur des vitesses de mélange des gaz	cm/ s
$U$	Composante horizontale des vitesses de mélange des gaz	cm/ s
$V$	Composante verticale des vitesses de mélange des gaz	cm/ s
$N$	Flux molaire total de l'espèce	mol/s.cm <sup>2</sup>
$x$	Cordonnée dans la direction x	cm
$y$	Cordonnée dans la direction y	cm
$r$	Coefficient de transfert de masse	cm/ s
$C_{ref}$	Concentration de référence d'oxygène	Mol/cm <sup>3</sup>
$mx$	Nombre de maille sur la direction x	
$my$	Nombre de maille sur la direction y	
$P$	Pression de la cellule	g/cm.s <sup>2</sup>
$i_0$	Densité de courant d'échange	A/cm <sup>2</sup>

### Lettres grecques

$\varepsilon$	Porosité de couche de diffusion	
$\mu$	Viscosité de mélange des gaz	g/cm.s
$\Gamma$	Paramètre de convection	cm <sup>5</sup> /mol s
$\rho$	Densité de mélange des gaz	g/cm <sup>3</sup>
$\alpha$	coefficient de transport net de l'eau	
$\lambda$	Coefficient de Contenance en eau dans la membrane	
$\mu$	Viscosité de mélange des gaz	g/cm.s
$\mu_k$	Viscosité de l'espèce	g/cm.s
$\eta$	Surtension du courant	V

## Indices et Exposants

<i>V</i>	Vapeur d'eau
<i>O</i>	Oxygène
<i>k</i>	Espèces
<i>i</i>	Compteur sur la direction x
<i>j</i>	Compteur sur la direction y
<i>e</i>	Position sur la face Est de la maille
<i>E</i>	Position sur le centre de la maille Est
<i>w</i>	Position sur la face Ouest de la maille
<i>W</i>	Position sur le centre de la maille Ouest
<i>c</i>	Cathode
<i>a</i>	Anode
<i>act</i>	Activité
<i>ch</i>	Canal des gaz
<i>cat</i>	Catalyseur
<i>drag</i>	Entraînement électro-osmose
<i>in</i>	Entrée
<i>out</i>	Sortie
<i>eff</i>	Effectif
<i>Ref</i>	De référence
<i>Sat</i>	Saturation
<i>m</i>	membrane
<i>dif</i>	Diffusion
<i>avg</i>	Moyen

## - Introduction générale

La population mondiale ne cesse de croître avec l'espérance de vie qui augmente dans tous les pays de monde. De plus, les pays dits " pauvres " du début de 19<sup>ème</sup> siècle connaissent un essor économique depuis plusieurs décennies. Ces deux effets combinés provoquent un besoin d'énergie de plus en plus important. Les énergies actuelles (gaz naturel, pétrole ...) sont des ressources limitées au sein de la terre et dont les réserves commencent à être épuisées. Le développement industriel et du monde des transports (automobiles, avions...) de l'homme sont accompagnés des gaz nocifs ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ) dont les conséquences sont importantes sur l'atmosphère et sur l'équilibre de l'écosystème terrestre. Une solution proposée depuis plusieurs années consiste à produire l'énergie par le moyen des centrales nucléaires, mais, de nos jours, les hommes se trouvent confrontés aux problèmes de gestion des déchets radioactifs et le recyclage des centrales. Autres efforts sont orientés vers l'exploitation des énergies renouvelables tel que la géothermie, l'éolienne et le photovoltaïque, mais leur caractère aléatoire ou de faibles rendement les rendent moins attractifs.

Face à ces difficultés, il est devenu indispensable de trouver des alternatives énergétiques possédant les mêmes propriétés que les hydrocarbures en termes de stockage et de transport. Dans ce contexte, l'hydrogène s'avère être un candidat très sérieux, même s'il ne constitue qu'un vecteur énergétique et non une ressource primaire. De plus, l'hydrogène peut apporter une réponse aux enjeux climatiques en permettant de rationaliser l'utilisation des énergies renouvelables par nature dispersées et aléatoires. L'hydrogène, qui n'existe pas à l'état naturel, peut en effet être synthétisé à partir des énergies renouvelables. Outre sa fonction de vecteur énergétique, est alors exploité son caractère stockable permettant d'une part, de s'affranchir du côté aléatoire de ces modes de production, et d'autre part, de répondre aux exigences fixées par les consommateurs d'énergie. La pile à combustible s'impose alors naturellement comme le chaînon manquant en transformant l'énergie chimique en énergie électrique pouvant être manipulée avec des rendements élevés.

Ce mode de production d'énergie devient plus en plus attirant car il représente des avantages environnementaux (très faibles émissions de gaz nocifs, faible nuisance sonore, production localisée...) qui sont des atouts importants pour notre société. Cependant, ils ne sont pas suffisants si les coûts d'investissement sont trop élevés ; c'est sur ce critère que les efforts les plus importants restent à faire pour que cette technologie soit utilisée.

Depuis leur invention, les piles à combustible ont subi un développement cyclique, le cycle précédent datant des années 1970. Les perspectives d'un développement commercial n'ont jamais été aussi bonnes, par suite des efforts de plusieurs grands groupes industriels et de constructeurs automobiles. Les filières gagnantes seront probablement celles utilisant un électrolyte solide (polymère solide ou oxyde solide). Ces deux technologies ont maintenant atteint le niveau de prototype et un début de commercialisation est possible à moyen terme. Elles ont toutes les deux une bonne compacité, de bonnes perspectives de réduction de coût et des durées de vie suffisantes (40000 heures) [21].

Dans ce mémoire on a choisie la pile à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells), Parfois cette pile est appelée SPFC (solid polymer fuel cells) qui est développée la première fois par General Electric dans les années soixante du vingtième siècle au profit de la NASA pour sa première navette spatiale. Par ailleurs, nous présentons le principe de fonctionnement de la pile, ces éléments constitutifs et ces diverses applications.

Notre étude touche aussi les aspects électrochimique et thermodynamique de la pile et ses avantages par rapport au moteur à combustion interne en matière de rendement et d'usure. On note que malgré la vaste utilisation de la pile à combustible de type PEMFC, elle présente encore certains inconvénients qui peuvent être surmontés dans les proches avenir.

Parmi ces inconvénients, on distingue le problème de la gestion d'eau dans les différentes parties de la pile.

Une description générale de la pile PEMFC nous indique qu'il faut maintenir une teneur suffisante d'eau dans la membrane parce que la conductivité des protons est en proportion directe avec cette teneur. Cependant, la teneur en eau ne doit pas dépasser le besoin nécessaire pour assurer le passage des protons à travers l'électrolyte car toute excès il provoque le blocage des parties poreuses de la pile. L'air doit être suffisamment sec pour permettre l'évaporation de l'eau produite pour empêcher le blocage des pores des électrodes, mais pas très sec pour éviter l'excès de séchage de la membrane qui doit retenir une contenance convenable en eau. Donc Quelles sont les conditions pour atteindre ces exigences? Pour répondre implicitement à cette interrogation et maîtriser le fonctionnement de ce type de cellules à combustible une simulation numérique est nécessaire pour la gestion d'eau dans la pile et en particulier au niveau de la zone cathodique qui fera l'objet de ce mémoire.

Au cours de premier chapitre de ce mémoire, après un bref rappel historique, une étude sera présentée sur le principe de fonctionnement de la pile à combustible, ainsi que sur les technologies existantes. Une attention particulière sera portée à la description détaillée de la pile de type à polymère échangeuse de proton. Enfin, une analyse détaillée décrit la problématique de la gestion d'eau dans la pile et les différents paramètres qui s'interfèrent dans ce processus.

Un second chapitre décrira une synthèse bibliographique sur les différents modèles mathématiques utilisés pour modéliser la pile PEMFC en un seul modèle englobant les différentes parties de la pile, ou par des modèles spécifiés pour chaque partie de la pile. Une présentation détaillée de quatre modèles monophasiques sélectionnés avec soins où il figurera les équations régissant et les conditions aux limites pour chaque modèle. Enfin, sur la base de ces modèles, notre propre modèle bidimensionnel en régime transitoire sera conçu.

Le troisième chapitre sera consacré à la discrétisation des équations régissant par la méthode des volumes finis. Une approche itérative est adoptée pour la résolution du système parabolique des équations couplées caractérisées par des coefficients non linéaires concernant la densité de mélange des gaz et la concentration des espèces. Enfin, un programme en langage Fortran est élaboré pour calculer la solution du système.

Le dernier chapitre traite les résultats obtenus par notre programme et leur comparaison avec celle des recherches qui ont été validé par les résultats expérimentales durant les deux dernières années. Des courbes des concentrations de vapeur d'eau sont tracées en fonction de la variation des paramètres de la pile qui peuvent se servir pour la conception des piles PEMFC.

# CHAPITRE I

## Description générale de la pile à combustible

# CHAPITRE 1 : Description générale de la pile à combustible

## 1.1 – Historique de la pile à combustible

En 1802, Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse de l'eau et il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène.

En 1839, au Royaume-Uni, le juriste sir William Grove réalise la première pile à combustible en plongeant deux électrodes de platine platiné, alimentées respectivement en hydrogène et oxygène, dans une solution d'acide sulfurique. Grove a construit une batterie de 50 cellules élémentaires à très faible puissance (quelques milliampères par centimètre carré à 0,73 V).

A la fin du XIXe siècle (1895) la première pile à combustible de puissance (1,5 kW) fut construite par W.W. Jacques. Cette pile charbon-air utilisait un électrolyte KOH fondu à 450 °C. Ses performances étaient remarquables (100 mA/cm<sup>2</sup> à 1 V).

Mais ce n'est qu'à partir des années 1930 que les piles à combustible devinrent crédibles, grâce aux travaux de l'ingénieur anglais Francis T. Bacon, qui étaient sur une pile à combustible hydrogène/oxygène en milieu KOH aqueux, conduisirent à la réalisation en 1953 d'un prototype de puissance notable (quelques kilowatts pour des densités de courant de 1 A/cm<sup>2</sup> à 0,8 V). En particulier, le programme GEMINI de la NASA conduisit, à la fin des années cinquante, à une série de réalisations concernant des piles à électrolyte polymère, et à partir des années soixante, à la fabrication de piles alcalines de type Bacon par Pratt et Whitney, pour les missions lunaires APOLLO et les navettes spatiales.

Parallèlement, Justi et Winsel, en Allemagne, développèrent des piles alcalines (AFC) de quelques kilowatts, avec des électrodes de nickel de Raney, tandis que, aux États-Unis, Allis-Chalmers Manufacturing Company, fabriqua une pile de 15 kW pour tracteur électrique et Union Carbide réalisa une pile alcaline de 6 kW qui, associée à des batteries plomb/acide (puissance de 16 kW), alimenta une Austin A-40 à propulsion électrique. Cette voiture, d'une autonomie de 300 km pour 2 kg d'hydrogène (poids total 82 kg), a effectivement fonctionné pendant 3 ans et effectué plus de 16 000 km.

La réussite technologique de ces programmes encouragea autres recherches, principalement aux États-Unis, en Europe et au Japon, sur la mise au point de piles utilisant aussi bien l'hydrogène que d'autres combustibles (hydrazine, méthanol, hydrocarbures saturés), en vue d'applications terrestres. Ainsi, le programme TARGET, a démarré à l'USA en 1967, conduisit à la réalisation en 1977 d'une unité expérimentale de 1 MW et en 1983 d'une unité de 4,5 MW. Ces unités utilisent des piles à combustible hydrogène/air à acide phosphorique (PAFC) fonctionnant à près de 200 °C sous 8 atmosphères. L'hydrogène peut être obtenu par reformage de différents combustibles.

Par ailleurs, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) connurent, à partir de 1987, un développement spectaculaire grâce à la mise au point des membranes conductrices de protons Nafion®. Ceci a permis de gagner énormément en compacité et surtout, cela a donné naissance à de nouvelles perspectives pour les PEMFC. Les caractéristiques remarquables des piles Ballard (32 kW en 1997 & 1 kW/kg et 0,8 kW/L pour la pile Mk7) permettent d'envisager le développement de véhicules électriques alimentés par des piles à combustible hydrogène/air.

## 1. 2 - La pile à combustible et le moteur à Combustion Interne

Un avantage particulier de la cellule carburant c'est son rendement très élevé qui est de 70 à 95 % par contre les moteurs à combustion interne tourne autour 40 % [25] (voir Fig.1.1). Cette comparaison se base sur les formules théoriques ci-dessous.

### 1.2.1 – Rendement thermodynamique de la pile à combustible

C'est le rapport entre la variation de la fonction de Gibbs (le travail électrique) et la variation d'enthalpie.

$$\text{Rendement} = (\Delta G/\Delta H)$$

Pour la réaction hydrogène – oxygène le rendement maximal est [25] :

$$\text{Rendement} = (-56,690)/(-68,317) = 83\%$$

### 1.2.2 – Rendement de Carnot de moteur à combustion interne

$$\text{Rendement} = (T_c - T_f) / T_c$$

T<sub>f</sub> : la température de la source froide (~300° K)

T<sub>c</sub> : la température de la source chaude

L'assemblage de plusieurs cellules carburant donne une grande puissance tout en émettant une faible quantité des gaz d'échappement qui contient essentiellement du vapeur d'eau qui est une matière non polluante. Ces cellules se caractérisent par l'absence des pièces mobiles ce qui réduit l'usure par frottement, la fréquence des pannes et le degré sonore de la pile. Avec ces avantages on peut prévoir que le moteur à combustion interne il sera bientôt abandonné, si on arrive à résoudre les problèmes des piles et en particulier le prix de revient qui demeure encore très élevé.

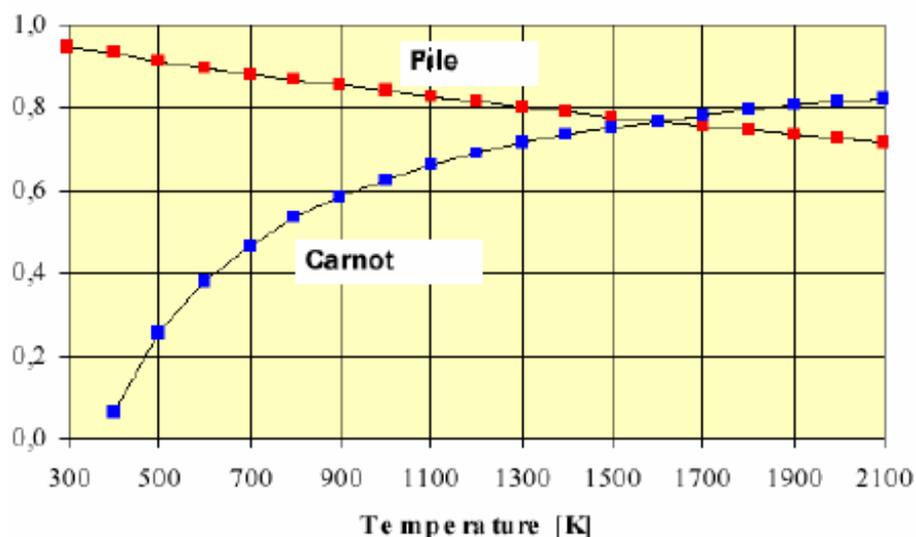


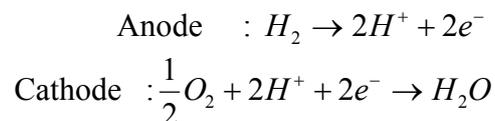
Figure 1.1 : Comparaison de rendement théorique [25]

### 1.3 - Les différents types de piles à combustible

Il existe différents types de piles qui se différencient généralement selon la nature de leur Electrolyte. Elles sont classées sur la base de niveau de leur température de fonctionnement voir [tableau \(1.1\)](#).

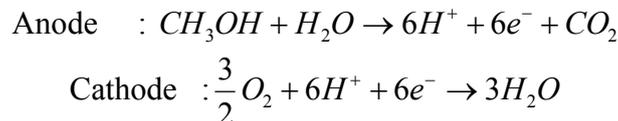
#### 1.3.1 - La pile à membrane électrolyte polymérique (PEMFC)

La pile de type PEMFC (Proton Exchange membrane Fuel Cell) se caractérise par son électrolyte polymérique. Ce type de pile a connu des progrès énormes dans les années 80, notamment avec l'arrivée de nouvelles membranes telles que le Nafion®, utilisé en tant qu'électrolyte. La température de fonctionnement est de 80°C. C'est ce type de pile qui fait actuellement l'objet de la majorité des recherches sur le sujet. Les réactions chimiques aux niveaux des électrodes sont :



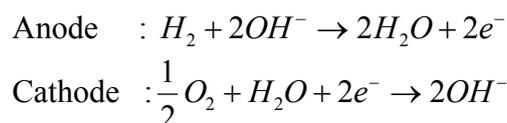
#### 1.3.2 - La pile à méthanol direct (DMFC)

La pile de type DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) qui est en fait une PEMFC, mais utilisant comme carburant du méthanol qui est directement envoyé à l'anode (à ne pas confondre avec les piles qui utilisent du méthanol comme source d'hydrogène par reformage). La température de fonctionnement ne dépasse jamais 80°C et l'électrolyte est un polymère échangeur d'ions comme chez la PEMFC. Le problème majeur rencontré dans ces piles est l'entraînement de méthanol de l'anode vers la cathode ce qui entraîne une baisse des performances. Les réactions chimiques aux niveaux des électrodes sont :



#### 1.3.3 - La pile à électrolyte alcalin (AFC)

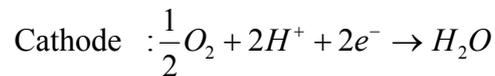
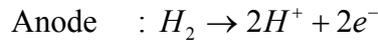
La pile AFC (Alkaline Fuel Cell) qui a le meilleur rendement [5]. La température de fonctionnement est comprise entre 60 et 120°C et l'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de KOH. Le catalyseur est habituellement une combinaison de nickel et d'un métal inactif. Un des problèmes majeurs rencontrés dans les piles alcalines vient du fait que le CO<sub>2</sub> contenu dans l'air peut provoquer la précipitation de carbonates dans l'électrolyte et obstruer les pores des électrodes. Ainsi, un gaz très pur doit être utilisé. Les réactions chimiques aux niveaux des électrodes sont :



#### 1.3.4 - La pile à acide phosphorique (PAFC)

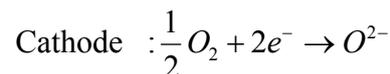
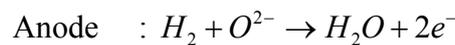
La pile PAFC (Phosphoric Acid fuel Cell) est généralement utilisée pour des applications stationnaires en tant que générateur électrique. Sa température de fonctionnement

est un peu plus élevée que les piles alcalines, entre 150 et 220°C. Les avantages des PAFC sont leur facilité de fabrication, leur stabilité thermique et chimique et leur faible volatilité de l'électrolyte liquide (acide phosphorique) aux températures de fonctionnement. Les composants utilisés sont très proches de ceux utilisés dans les PEMFC. Les réactions chimiques aux niveaux des électrodes sont :



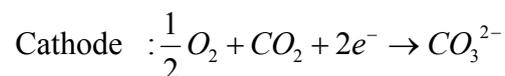
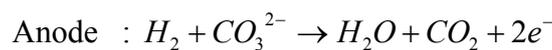
### 1.3.5 - La pile à oxyde solide (SOFC)

La pile de type SOFC ( Solid Oxide Fuel Cell) fonctionne à une température comprise entre 600 et 1000°C . L'électrolyte solide généralement utilisé est une céramique à base de zircon. La température élevée améliore beaucoup la cinétique de réaction, permet l'utilisation directe d'hydrocarbures pouvant être facilement réformés, mais entraîne des problèmes de tenue mécanique dus à des dilatations thermiques. La recherche est donc tournée vers de nouveaux matériaux qui pourraient permettre une température plus basse. Les réactions chimiques aux niveaux des électrodes sont :



### 1.3.6 - La pile à carbonates fondus (MCFC)

La pile à carbonates fondus MCFC ( Molten carbonate Fuel Cell) fonctionne à une température de l'ordre de 650°C, ce qui là encore améliore la cinétique de réaction et la possibilité de reformage. L'électrolyte liquide utilisé est un mélange de carbonates de métaux alcalins  $Li_2CO_3/K_2CO_3$ . Un problème de ce type de piles, outre ceux liés à la température élevée est le rejet de  $CO_2$ . Les réactions chimiques aux niveaux des électrodes sont :



La comparaison entre les différents types de piles se récapitule dans le tableau 1.1 ci-dessous :

Type de la pile	PEMFC	DMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Ion mobile	$H^+$	$H^+$	$OH^-$	$H^+$	$CO_3^{2-}$	$O^{2-}$
Température de fonctionnement °C	50 -100	80	50 -200	~ 220	~ 650	600 - 1000
Densité de puissance kw/m2	2,6 - 5	0,6	0,7-8.1	0,9 – 3,2	0,75 – 1,8	1,5 – 6,5
Rendement de l'assemblage %	40 - 55	25-30	45-60	40 - 50	50 – 60	50 - 65
Temps de démarrage	sec-min	sec-min	Min.	Heures	Heures	Heures

Tableau 1.1 : Caractéristiques des piles à combustible

## 1.4 - La pile à combustible PEMFC et ses éléments constitutifs

### 1.4.1 - Définition

Les PEMFC (Proton Exchange Membrane fuel Cell) sont actuellement le type de pile le plus étudié. Leurs applications sont multiples autant dans le domaine automobile que dans le domaine stationnaire et portable. Elles portent également d'autres noms: SPEFC (Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell), ou encore IEMFC (Ion Exchange Membrane Fuel Cell). Elles sont si populaires car elles présentent plusieurs avantages:

- Non sensibles au CO<sub>2</sub> (comme l'est l'AFC).
- Faible température de fonctionnement, permettant un démarrage rapide
- Grande souplesse de fonctionnement et une meilleure gestion thermique.
- Multi-usage et couvrent un large spectre de puissance.

Cependant, elles présentent encore des problèmes qui doivent être réglés:

- Très sensibles au CO.
- Faible valorisation de chaleur (notamment dans les applications stationnaires).
- Coût élevé de catalyseur (Platine).

### 1.4.2 - Principe de fonctionnement

Un élément de pile à combustible réalise la transformation directe de l'énergie chimique d'une réaction en énergie électrique grâce aux nombres d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires de l'hydrogène/oxygène (voir fig. 1.2). L'atome d'hydrogène se dissocie au niveau de l'anode en protons d'hydrogène en libérant des électrons, les protons transmigrent vers la cathode et se combinent avec l'oxygène pour former l'eau selon les réactions chimiques suivantes :

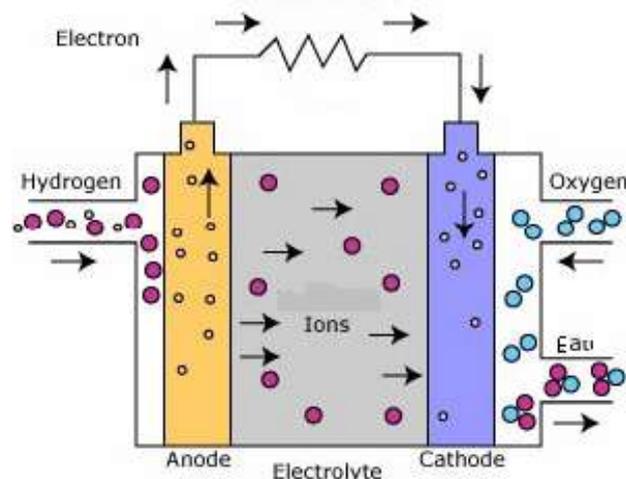
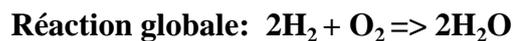


Figure 1.2 : Principe de fonctionnement de la pile PEMFC

### 1.4.3 - Eléments constitutifs de la pile

La cellule carburant se compose de trois parties essentielles : la membrane, les électrodes (anode/cathode) et les plaques bipolaires voir figure 1.3.

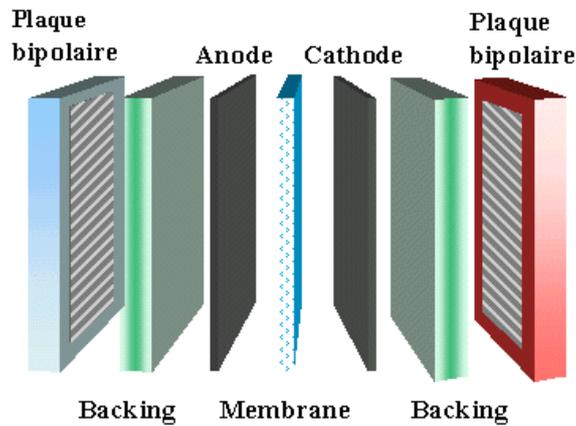


Figure 1.3 : Eléments constitutives de la pile PEMFC

#### 1.4.3.1 - Membranes polymères ioniques

Elles possèdent dans leurs structures polymérisées des groupements acides échangeurs de protons ( Proton Exchange Membrane : PEM ), généralement  $\text{SO}_3\text{H}$  (voir figure 1.4) ou  $\text{COOH}$ , permettant le transfert des protons de l'anode vers la cathode.

Comme tout électrolyte de pile à combustible, celui-ci doit présenter une très faible perméabilité aux gaz et un caractère isolant électronique. De plus, la membrane a aussi un rôle de support mécanique des électrodes sur ses faces. L'épaisseur de la membrane est généralement de 50 à 150  $\mu\text{m}$ , résulte d'un compromis entre ces divers paramètres : les caractéristiques mécaniques, la conductivité ionique, la perméation des gaz (l'étanchéité au flux des gaz), les caractéristiques d'hydratation et le coût de fabrication.

Le développement des PEMFC a longtemps été freiné par la stabilité chimique des membranes en milieu  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . Les premières membranes à base de copolymère de divinylbenzène permettant la réalisation de pile embarquée à bord des vols spatiaux du programme GEMINI ont été définitivement remplacées par des membranes ioniques à structure perfluorée (type Teflon ou Nafion).

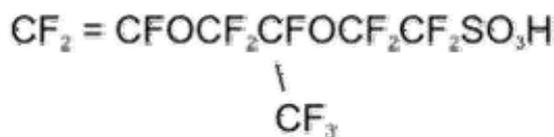


Fig.1.4 – structure de base de polymère Nafion

### 1.4.3.2 – Électrodes

Les électrodes sont l'anode et la cathode, elles sont collées de part et d'autre de la membrane par pressage à chaud. L'ensemble électrode-membrane-électrode (EME) a une épaisseur inférieure au millimètre. Ces électrodes se composent de deux couches distinctes :

#### a) Couche de catalyseur

C'est une couche mince qui a une triple fonction :

- supporter le catalyseur finement divisé et permettre son contact avec les gaz ;
- permettre aux espèces protoniques de se déplacer depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène vers les sites où l'oxygène est réduit;
- évacuer les électrons des sites catalytiques anodiques et redistribuer ces électrons sur les sites catalytiques cathodiques.

Cette couche se compose du catalyseur (particule de platine de 2 à 4 nm), le polymère ionique (solubilisé puis reconstitué) et le matériau conducteur (en général de la poudre de carbone). Ces électrodes sont réalisées par dépôt, sur un tissu de carbone conducteur, d'un mélange de poudre de carbone platiné, de particules de PTFE et d'électrolyte polymère liquide (voir figure 1.5). La teneur en platine varie entre 0,01 et 1 mg/cm<sup>2</sup> d'électrode.

#### b) Couche de diffusion (GDL ou Backing)

C'est une couche d'une épaisseur de 100 à 300 µm, fabriquée en fibre de carbone, plaquée sur la couche catalyseur (voir figure 1.5) et qui a un double rôle:

- Permettre la diffusion des gaz jusqu'aux électrodes.
- Permettre le transfert des électrons de l'anode vers la cathode.

De plus ils assurent un rôle essentiel dans la gestion de l'eau en permettant à la fois qu'elle soit évacuée ou d'humidifier la membrane. La nature poreuse de ces supports permet aux gaz de diffuser.

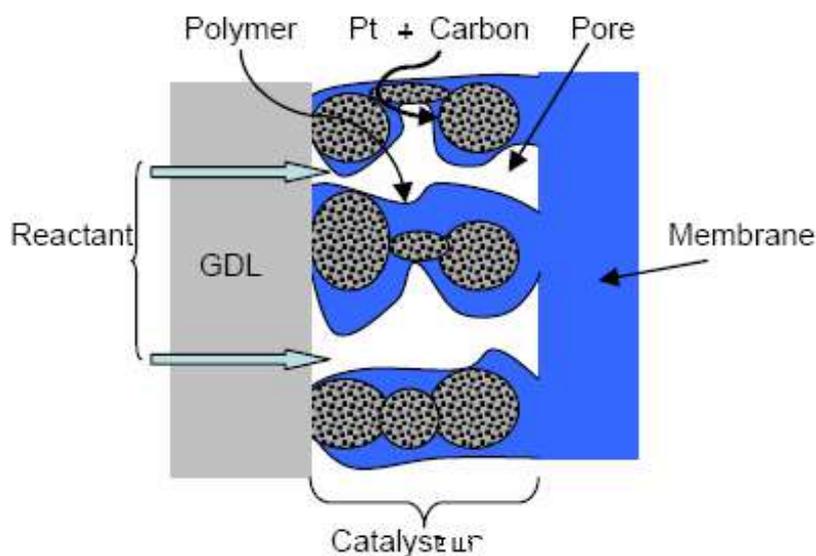


Figure.1.5 – structure de couche catalyseur

### 1.4.3.3 - Plaques bipolaires (plats collecteurs)

L'ensemble EME est intégré entre deux plaques bipolaires. Ces plaques sont en contact avec la surface des électrodes (voir figure 1.6) et qui permettent sur toute la surface de l'électrode :

- la distribution des gaz ;
- la collecte des électrons ;
- l'évacuation des produits formés (l'eau à l'anode).

Ce sont, en général, des plaques de graphite ou d'un métal résistant aux corrosions acide de la membrane et oxydante du milieu réactionnel. Des canaux de distribution des gaz et d'évacuation d'eau sont gravés dans ces plaques ; une mousse métallique peut également jouer ce rôle. D'autres part, comme tout générateur électrique, la pile à combustible dégage une forte quantité de chaleur qu'il est parfois nécessaire de dissiper par un circuit de refroidissement le long des plaques bipolaires.

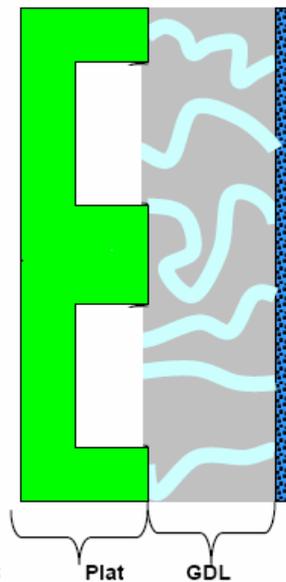


Fig.1.6 : Ensemble plat - GDL - catalyseur

## 1.5 - Les phénomènes physicochimiques dans la pile PEM

Le principe de fonctionnement et les principaux éléments technologiques d'une pile à combustible ont été décrits dans la partie précédente. Malheureusement la réaction chimique idéale précédemment présentée va s'accompagner de pertes supplémentaires que nous proposons de décrire dans les paragraphes suivants.

La figure 1.7 présente un schéma d'une cellule électrochimique qui permet de localiser les différents phénomènes physico-chimiques au sein d'une pile à combustible.

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

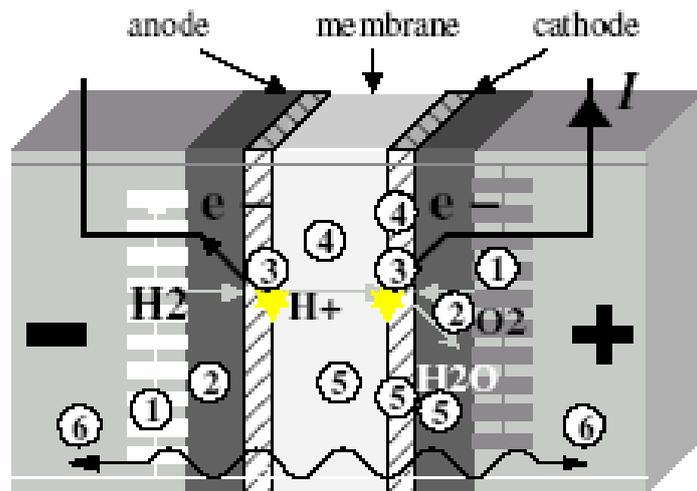


Figure 1.7 : Description générale des phénomènes électrochimiques

### 1.5.1 - Phénomènes fluidiques

Les gaz circulent dans les canaux, qui sont généralement gravés dans les plaques bipolaires, pour atteindre le cœur de la cellule électrochimique. La conception des canaux est particulièrement importante pour assurer une répartition homogène des gaz sur toute la surface de l'électrode en minimisant les pertes de charge. Les gaz sont en général humidifiés avant d'être injectés dans les canaux, mais peuvent être également humidifiés de façon interne grâce à la présence de l'eau. Ainsi, la pression partielle du gaz est généralement inférieure à la pression totale des gaz qui est régulée. Néanmoins, ces phénomènes hydrauliques n'ont pas été pris en compte dans cette thèse : les pertes de charge sont notamment supposées faibles et donc négligées.

Pour le phénomène de diffusion des gaz on constate que les gaz sortant des canaux diffusent à travers une première partie de l'électrode, appelée « couche » ou « zone de diffusion ». Le matériau de l'électrode est un milieu poreux comme le représente la figure 1.8. Les pores de ce matériau sont partiellement remplis d'eau et opposent de fait une résistance à la diffusion des gaz. En effet, même si cette couche de l'électrode est hydrophobe, la présence d'eau à l'état liquide est très probable en pratique, particulièrement côté cathode où l'eau est produite. Notons que la présence de cette eau peut être vue comme un noyage de la couche de diffusion de l'électrode ; elle réduit l'espace disponible pour une diffusion rapide des gaz, et augmente ainsi la résistance au transport des gaz. Ces phénomènes de diffusion ont pour conséquence de diminuer et limiter la concentration des gaz au niveau des sites réactifs de l'électrode.

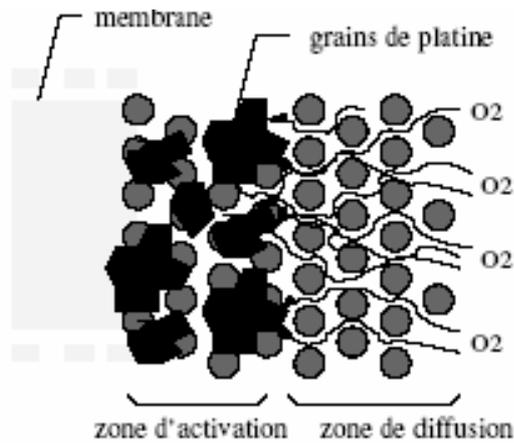


Figure 1.8 Schéma de la diffusion de l'oxygène dans la cathode

### 1.5.2 - Phénomènes électrochimiques

Les gaz ayant diffusé à travers la couche de diffusion atteignent alors la « couche » ou « zone active », ou encore « zone de catalyse », où s'applique le mécanisme réactionnel des deux demi-réactions d'oxydoréduction. C'est ici que se produit la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. Des pertes dues à la cinétique chimique des réactions se manifestent malheureusement. La condition nécessaire à ce mécanisme réactionnel est la mise en présence au même point du gaz réactif, du proton, des électrons et du catalyseur (cas de la cathode). Ce lieu est appelé le lieu du « triple contact ». Cette condition est satisfaite si le catalyseur est recouvert d'électrolyte et si le gaz peut diffuser à travers ce dernier pour atteindre lui-même le catalyseur. La figure 1.9 représente une description simplifiée du mécanisme. Notons que cette partie de l'électrode, « la couche active », présente peu de caractère hydrophobe, et est généralement considérée comme noyée, ce qui offre une résistance à la progression du gaz comme dans la couche de diffusion.

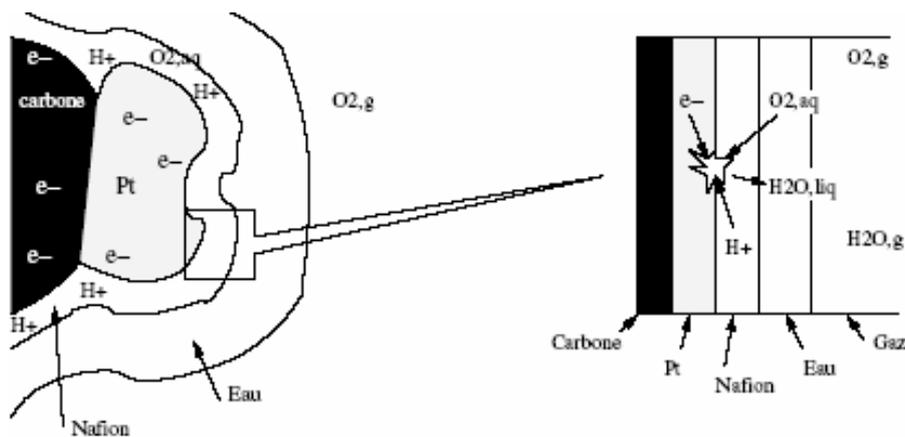


Figure 1.9 : Mécanisme réactionnel autour du triple contact côté cathode

### 1.5.3 - Phénomènes ohmiques : circulation de protons

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

Pour une membrane en Nafion la conductivité du membrane dépend essentiellement de deux paramètres : la température et son taux d'hydratation. Le Nafion a une base de Téflon, qui est un polymère fait de longues connexions carbone-fluor. Le Téflon est alors associé à des chaînes se terminant par des ions sulfonates  $\text{SO}_3^-$  qui rendent un caractère hydrophile à la structure. Les molécules d'eau peuvent se rassembler autour des terminaisons sulfonates, et créer ainsi des sites où les protons peuvent « sauter » d'une chaîne à une autre comme est visible sur la figure 1.10. Le taux d'hydratation de la membrane est représentatif du nombre de molécules d'eau présentes sur chaque site constitué par une terminaison sulfonates.

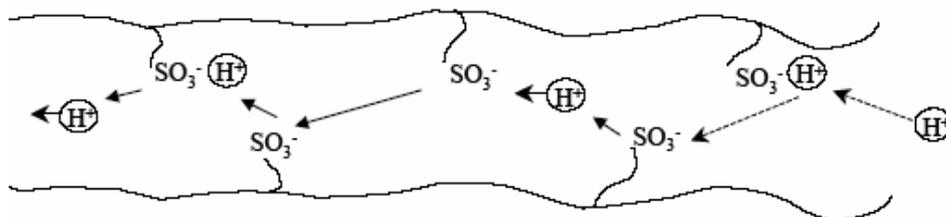


Figure 1.10 : Phénomène de circulation de protons

### 1.5.4 - Transport d'eau

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

- L'électro-osmose, phénomène qui se définit par un entraînement des molécules d'eau qui se trouvent autour des sites sulfonates, dans le sillage des protons migrant sous l'effet du champ électrique. Ce phénomène entraîne les molécules d'eau de l'anode.

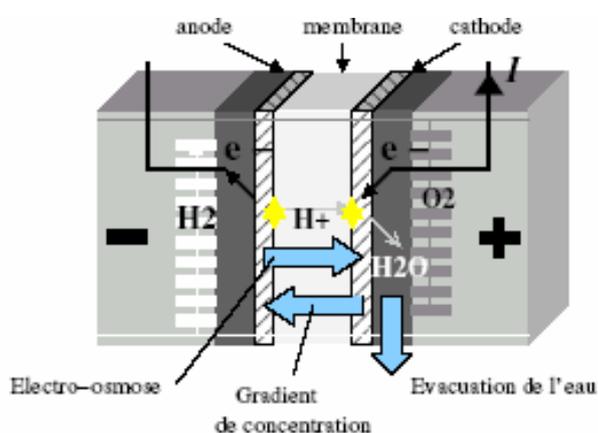


Figure 1.11 : Phénomènes de transport d'eau

A la cathode, et a, en particulier, tendance à dessécher la membrane côté anode.

- Le transport dû au gradient de concentration de molécules d'eau qui est plus important côté cathode lieu de la production d'eau. Ce phénomène entraîne les molécules de la cathode vers l'anode.

La dominance de l'un ou de l'autre phénomène dépend du niveau de courant. L. Gerbaux [26] a remarqué qu'à partir d'un certain niveau de courant, l'électro-osmose était mal compensé par la diffusion de l'eau. La référence présente un modèle unidimensionnel du transport de matière dans la membrane.

### 1.5.5 - Phénomènes thermiques

Outre la chaleur de la réaction (réaction exothermique entre  $H_2$  et  $O_2$ ), les différents phénomènes décrits dans les paragraphes suivants participent à l'échauffement interne de la pile à combustible. La figure 1.12 présente les différentes pertes qui produisent de la chaleur. Deux moyens classiques de refroidissement sont actuellement envisagés :

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

- 1) Pertes thermodynamiques
- 2) Pertes électrochimiques
- 3) Pertes ohmiques

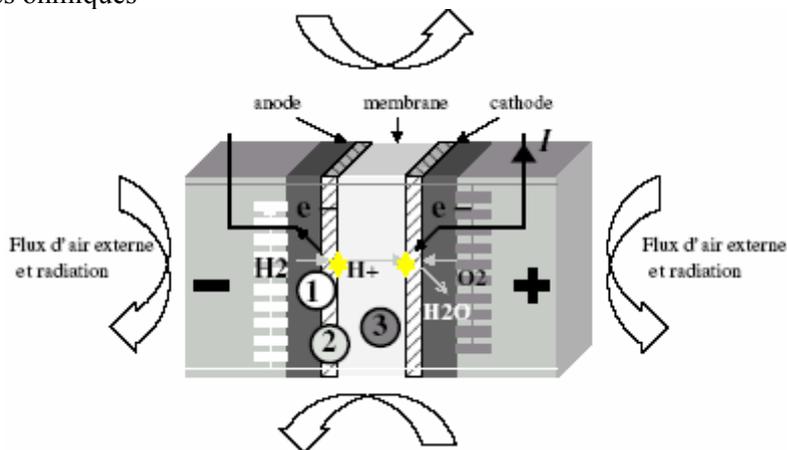


Figure 1.12 : Phénomènes thermiques (refroidissement naturel ou par air pulsé)

## 1.6 - Problématique de la gestion d'eau

### 1.6.1 - Présentation du problème

La description générale de la pile PEMFC nous indique qu'il faut maintenir un teneur suffisant d'eau dans la membrane parce que la conductivité des protons est en proportion directe avec cette teneur. Cependant, la teneur en eau ne doit pas dépasser le besoin nécessaire pour assurer le passage des protons à travers l'électrolyte car toute excès provoque le blocage des pores des électrodes et des couches de diffusion.

L'eau produite dans la cathode peut jouer dans le cas idéal le rôle de maintien de niveau d'hydratation de l'électrolyte. L'air injecté dans la cathode fournit la quantité d'oxygène nécessaire en même temps il évacue toute excès en eau. Puisque la membrane est très fine, l'eau diffuse de la cathode vers l'anode. Souvent le niveau d'hydratation dans l'électrolyte est maintenu, mais cela exige une bonne conception de la pile.

Ce maintien de niveau d'hydratation rencontre de sérieux obstacles tel que la migration des ions d'hydrogène entraîne des molécules d'eau de l'anode vers la cathode ce qu'on appelle l'entraînement électro-osmose. Normalement, chaque proton entraîne entre un et cinq molécules d'eau [21]. Cela signifie qu'aux densités de courant élevées, l'électrolyte sera complètement déshydraté au côté de l'anode même si la cathode est bien hydratée. Un autre problème provient de l'effet de séchage provoqué par l'air à des températures élevées où ce phénomène à une température supérieur à 60°C il vaincre la production d'eau par la réaction chimique. Parmi les solutions utilisées pour résoudre ce problème on distingue, l'humidification de l'air ou l'hydrogène ou les deux en même temps avant leur injection dans la pile. Cela apparaît bizarre, mais il est très efficace par rapport à d'autres procédés car il augmente la performance de la pile d'une façon significative.

Dans la pratique, les différentes parties de la pile peuvent être : sèches, noyées ou à une teneur en eau bien précise. Par exemple si on prend un air très sec qui entre dans la pile mais après un certain temps de passage dans la cathode il devient saturé et il perd son effet de séchage. Cela pose de sérieux problèmes pour la conception des grandes piles.

Les différents mouvements de l'eau qui sont illustrés sur la Figure 1.13. sont contrôlables. En commençant du haut, l'eau produite et l'eau entraînée sont proportionnelles à l'intensité du courant. L'eau évaporée peut être calculé en utilisant la théorie développée par James Larminie et Andrew Dicks [21]. La diffusion de l'eau en arrière vers la cathode dépend de l'épaisseur de l'électrolyte et de l'humidité relative sur ces faces. Finalement, si l'humidification externe des gazes est utilisée, ce processus est facile à contrôler.

### 1.6.2 - L'écoulement d'air et l'évaporation d'eau

En général, on évacue l'eau produite en utilisant le même écoulement d'air. L'air doit être injecté dans la cellule avec un taux supérieur à celle qui contient la quantité d'oxygène nécessaire pour la réaction chimique afin de compenser certaines pertes de concentrations. Dans la pratique le taux stoechiométrique ne doit pas descendre au dessous de 2. Certains problèmes surgissent du fait que le séchage est dû au flux d'air varie d'une façon non linéaire en fonction de la température. Dans la description générale de la pile on a ignoré que l'air contient aussi la vapeur d'eau. On insiste sur ce point parce que la quantité de vapeur d'eau dans l'air varie d'une façon significative en fonction de la température, l'endroit et les conditions climatiques.

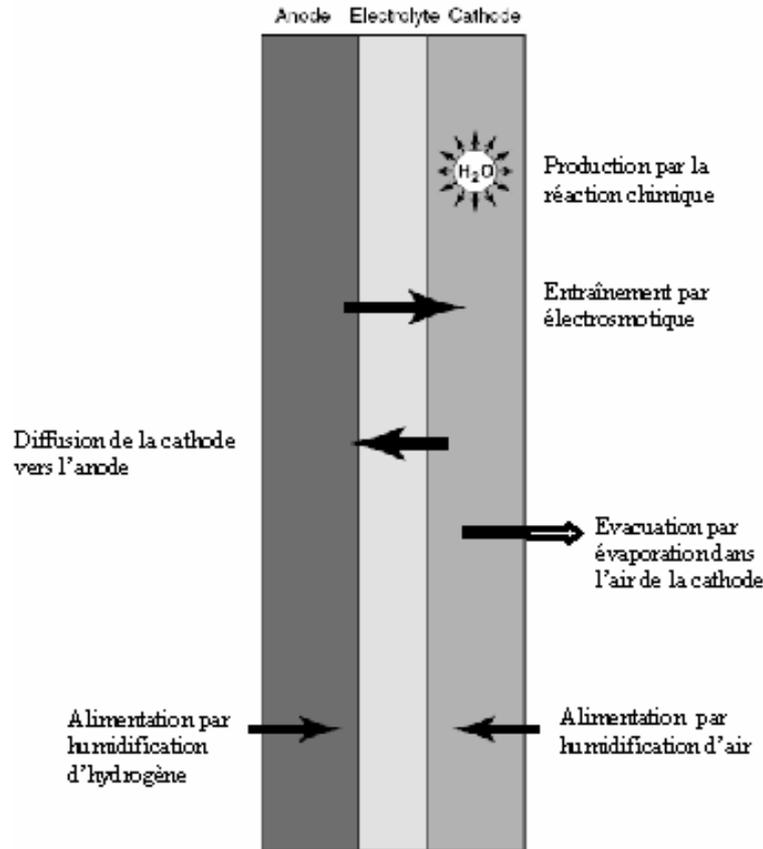


Figure 1.13 : Les différents mouvements de l'eau dans la cellule

. Dans ce mémoire on n'aborde pas en détail les autres aspects qui affectent le séchage dans un milieu biphasique tel que la pression partielle de l'eau liquide et la pression de saturation de vapeur d'eau car on se limite à l'étude d'un milieu gazeux, mais il faut retenir que l'effet de séchage de l'air augmente rapidement aux températures élevées ce qui provoque de graves conséquences sur la membrane. Le résultat c'est que l'air doit avoir une capacité modérée de séchage. Souvent, il est nécessaire de procéder à l'humidification des gaz d'alimentation de la pile. Cette humidification nécessite le calcul précis de la masse d'eau d'appoint en fonction de la pression et la température

### 1.6.3 - L'humidification de l'air de la pile PEMFC

L'humidification de l'air de la pile PEMFC doit être bien contrôlée. L'air doit être suffisamment sec pour permettre l'évaporation de l'eau produite pour empêcher le blocage des pores des électrodes, mais pas très sec pour éviter l'excès de séchage de la membrane qui doit retenir une teneur convenable en eau. Les expériences montrent que l'humidité relative de l'air doit être entre 80% et 100%.

Quelles sont les conditions pour atteindre ces exigences? En générale, il y a des théories qui peuvent nous aider pour éclaircir cette situation. Il n'est pas très difficile de tirer des formules simples pour déterminer l'humidité dans l'air d'échappement de la cellule. En consultant l'analyse développée par James Larminie et Andrew Dicks [21] on constate que la

pression de la vapeur d'eau à l'échappement dépend de la stoechiométrie de l'air et la pression à la sortie de cellule. D'autre part la cellule peut être plus humide par :

- la baisse de la température ce qui augmente les pertes.
- la baisse de débit d'air ce qui réduit la performance de la cathode.
- l'augmentation de la pression ce qui nécessite plus d'énergie pour le compresseur.

Toutes ces solutions ne sont pas attractives, une autre alternative est de récupérer l'eau de l'air d'échappement et l'utiliser pour l'humidification de l'air d'admission. Cela nécessite des équipements supplémentaires et l'augmentation du poids et la taille de l'appareil, mais il conduit à un net accroissement de la performance.

#### **1.7.4 - Fonctionnement de la pile PEM sans humidification externe**

Pour un choix convenable de la température de fonctionnement et le débit d'air d'admission, il est possible de faire fonctionner la pile sans aucune humidification externe.

Les expériences montrent que si l'humidité relative de l'air à la sortie est faiblement écartée de 100%, donc la pile s'assèche ensuite elle s'arrête. Dans ces circonstances, si l'air à la sortie a une humidité relative inférieure à 100% donc la cellule a évacué tout ce qu'elle possède en eau, mais l'air demande sans cesse de l'eau ! Il faut souvenir que la condition à l'entrée est plus en plus déshydratée. D'une façon générale une humidification externe des gaz réactifs est recommandée pour les piles PEM qui fonctionnent à des températures supérieures à 60°C.

Cette caractéristique pose des difficultés pour le choix de la température optimum de fonctionnement de la pile. Pour les températures élevées on a une meilleure performance qui est due à la réduction de la surtension à la cathode. Cependant, au dessus de 60°C les problèmes de l'humidification accroissent et par conséquent le coût des équipements de l'humidification et le poids peuvent dépasser le gain tiré des petites et légères piles.

La clé de faire fonctionner les piles sans humidification externe c'est de prendre la stoechiométrie de l'air de telle façon qu'on aura une humidité relative environ 100% pour l'air à la sortie et d'assurer l'équilibre d'eau dans la pile. Parmi les méthodes utilisées pour atteindre ce but c'est de faire les flux d'air et l'hydrogène dans des directions opposés.

Même si le débit d'air et la température sont bien sélectionnés, la pile sans humidification fonctionne à une performance de 40% de moins par rapport son homologue avec des réactants humides parce que malgré si l'équilibre total de l'eau est correct, il existe toujours des endroits dans la pile où l'humidité est très faible en particulier à l'entrée de l'air. Malgré que la suppression de l'humidification réduira énormément la complexité de système, la taille et le coût, mais il est très rare de trouver des piles sans l'utilisation de la technique d'humidification.

# **CHAPITRE 2**

## **MODELISATION DE LA PILE PEMFC**

## CHAPITRE 2 - MODELISATION DE LA PILE PEMFC

### 2.1- Synthèse bibliographique sur les modèles mathématiques

La plupart des modèles mathématiques ou expérimentaux qui sont disponibles à la littérature sont validées sous certaines hypothèses. Parmi ces modèles, on a sélectionné les modèles mathématiques complets principaux [4], qui sont présentées dans les tableaux 2.1- 2.7 ci-dessous :

Modèle	Bernardi and Verbrugge (1992)
Régions	• membrane, couches catalyseur des électrodes, couche de diffusion de gaz de la cathode
Hypothèses	• régime stationnaire, Isotherme, Unidimensionnel, la couche catalyseur est Pseudo-homogène
Phénomènes étudiés	• les facteurs limitant la performance de la cellule • Transport des espèces dans les phase gaz, liquide et solide • influence de la porosité des électrodes • Effet des propriétés de la membrane
Conclusions Principales	• les forces capillaires empêchent l'équilibre mutuel entre la pression de gaz et de liquide dans la couche de diffusion • faible rendement due à la négligence des gaz (oxygène ou hydrogène qui restent hors réaction dans la membrane • faible utilisation de catalyseur à la densité de courant de fonctionnement
Les limites	• valide uniquement pour une membrane complètement hydratée • la force de traînée sur les molécules d'eau est négligée • incapable de prévoir le noyage dans la couche de diffusion. • la courbe de polarisation diverge des résultats expérimentales pour les fortes densités de courant

Tableau 2.1- Modèle de Bernardi et de Verbrugge [11]

Modèle	Springer,Zawodzinski,et Gottesfeld (1991)
Régions	• membrane et les deux électrodes
Hypothèses	• régime stationnaire, Isotherme, Unidimensionnel
Phénomènes étudiés	• Transport d'eau à travers la membrane • Effet de la conductivité de la membrane
Conclusions Principales	• le Transport convectif d'eau est due uniquement à la force de résistance d'entraînement de flux des protons
Les limites	•Utilisation des paramètres adaptés (comme la porosité effectif de cathode) pour prévoir le noyage d'eau

Le tableau 2.2 – Modèle de Springer, Zawodzinski et Gottesfeld [6]

Modèle	Weisbrod, Grot, Vanderborgh (1996)
Hypothèses	• régime stationnaire, Isotherme, Unidimensionnel, modèle Pseudo-homogène de la couche de catalyseur de cathode
Régions	• Électrodes (anode et cathode), Couche de catalyseur de cathode, Membrane
Phénomènes étudiés	• Équilibre de l'eau dans les couches de diffusion • effet de l'épaisseur de couche de catalyseur et du chargement de platine • Impact de la température et de la pression de cathode sur la performance
Conclusions principales	La performance de cellules atteint un maximum qui correspond au chargement de platine des catalyseurs
Limites	La résistance cinétique à la couche de catalyseur d'anode est négligée

Le tableau 2.3 – Modèle de Weisbrod, grotte et Vanderborgh

Modèle	Gurau, Kakaç, et Liu (1998)
Hypothèses	• régime stationnaire, Bidimensionnel, Non isotherme
Régions	• canaux de gaz, couches de diffusion de gaz, Couches de catalyseur, membrane
Phénomènes étudiés	• L'effet de la porosité de couche de diffusion sur la performance. • L'effet de la vitesse d'air d'admission sur la performance de cellules. • concentration d'oxygène à l'interface GDL et les canaux d'admission. • L'effet de distribution de concentration en oxygène sur le courant. • La distribution de courant à l'interface GDL et la couche de catalyseur
Conclusions principales	la distribution non uniforme de réactif a un impact important sur la densité de courant
Limites	• Incapable de prévoir la surtension qui est due à la limitation de transport dans la couche de catalyseur

Tableau 2.4 - Modèle de Gurau, Kakaç, et Liu.

Modèle	Eikerling, Kharlats, Kornyshev et Volkovich (1998)
Hypothèses	• régime stationnaire, Unidimensionnel, Isotherme
Régions	• Membrane, électrodes (anode et cathode) par un modèle très mince.
Phénomènes étudiés	• Les effets des paramètres de la membrane sur la performance • Comparaison entre un modèle de diffusion et un modèle de convection de la membrane
Conclusions principales	Les données expérimentales confirment que le transport de l'eau par la membrane est effectué par la convection, pour la plupart des cas
Limites	• la limitations de transport de gaz dans les électrodes est négligée. • on assume que seulement les forces capillaires affectent l'équilibre de la teneur en eau dans la membrane

Tableau 2.5 – Modèle de Eikerling et autres.

Modèle	Yi et Van Nguyen (1999)
Hypothèses	• régime stationnaire, Isotherme, Bidimensionnel
Régions	• Électrode de cathode, canaux de gaz de cathode (distributeur de gaz interdigité )
Phénomènes étudiés	• Effets de la conception de distributeur de gaz • Effets des dimensions d'électrode
Conclusions principales	• La conception du distributeur de gaz peut réduire l'épaisseur de couche de diffusion de gaz • La diffusion joue un rôle important dans le transport de l'oxygène sur la surface de réaction
Limites	L'effet de l'eau liquide est négligé

Tableau 2.6 - Modèle de Yi et Van Nguyen.

Modèle	UM, Wang et Chen (2000)
Hypothèses	• Transitoire, Isotherme, Multidimensionnel, Électrodes homogènes, couches de catalyseur et membrane
Régions	• Canaux de gaz (anode et cathode), Les couches de diffusion des gaz (anode et cathode), Les couches de catalyseur (anode et cathode), Membrane
Phénomènes étudiés	• Effets de la dilution d'hydrogène sur une pile fonctionnant avec un gaz reformaté • réponse transitoire de la densité de courant de cellules à chaque étape de variation de tension
Conclusions principales	• La dilution d'hydrogène aura lieu quand la densité du courant est faible ce qui est limitée par le transport diffusif de l'hydrogène vers le site de réaction • L'analyse monophasée peut fournir une bonne approximation pour des densités de courant aussi hautes que 0.6 A/cm <sup>2</sup>
Limites	• l'eau est considéré qu'il existe seulement dans la phase liquide • Incapable de prévoir la concentration de surtension à la cathode

Tableau 2.7- modèle de UM, Wang et Chen.

On note que le reste des modèles qui figure dans la littérature sont des modèles qui dérivent des modèles précédents tout en ajoutant des investigations supplémentaires afin de soulever les lacunes et les limitations indiquées pour chaque modèle. D'autres part, ils dérivent de ces modèles des modèles séparés qui se limitent sur l'étude d'une partie bien déterminée de la pile (modèles partiels), où on constate une intention particulière est donnée à l'étude de la zone cathodique de la pile. Cette zone qui joue le rôle principal dans le fonctionnement de la pile reçoit la grande part des recherches qui visent à la maîtrise des phénomènes multiples que s'y déroulent. Parmi ces complexes phénomènes on distingue le transport des espèces et la gestion de vapeur d'eau dans la couche de diffusion de la cathode. Cette dernière était l'objet d'une analyse détaillée dans le chapitre précédent concernant la problématique rencontrée et qui est choisie comme thème de notre mémoire.

## 2.2 – Présentation détaillée de récentes modèles monophasiques

### 2.2.1 - Modèle de J. Stockie et autres (2001) [2].

C'est un modèle partiel pour l'étude de transport des espèces dans la couche de diffusion des gaz.

#### 2.2.1.1 – Les hypothèses

- le processus est isotherme, et le transport des espèces se passe par convection et diffusion
- Le remplacement de la vitesse molaire moyenne par la vitesse de la masse moyenne.
- L'ajout au mélange le composant de gaz non réactif.
- Utilisation de l'équation de Maxwell-Stefan pour les flux diffusifs au lieu de la loi de Fick.
- le domaine du calcul est bidimensionnel à travers le GDL, marqué  $\Omega$  voir figure 2.1.
- Le mélange des gaz de cathode à trois composants : l'oxygène, vapeur d'eau et azote
- le mélange des gaz est considéré comme gaz parfait.
- la réaction catalytique est immédiate et irréversible de sorte que la concentration en réactif à l'intérieur de la couche de catalyseur soit négligeable.
- la perméabilité et la porosité du milieu sont supposées des paramètres constants.

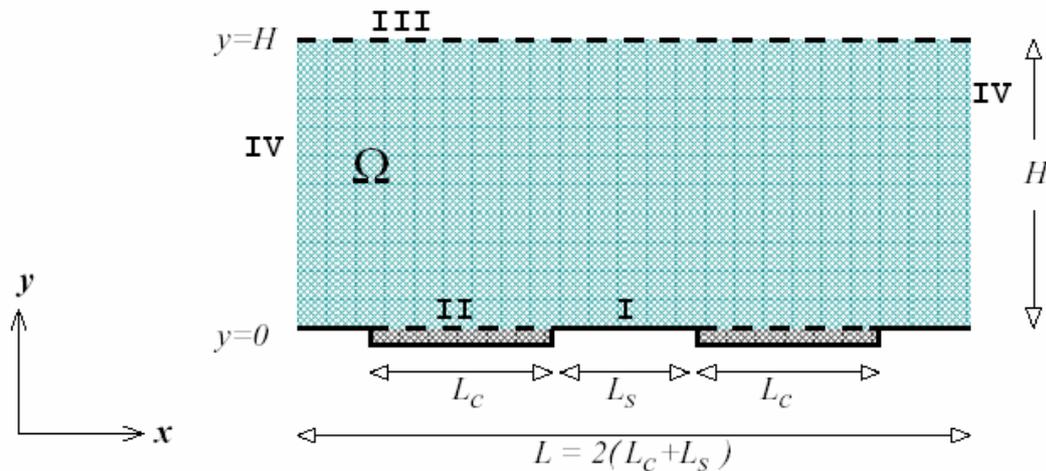


Figure 2.1 : Dimensions du domaine de modèle  $\Omega$ .

#### 2.2.1.2 - Les équations régissantes

##### a) - Equation de la conservation de masse

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) = 0$$

$\mathbf{U}$  est la vitesse moyenne de la masse de mélange.

## b) - Equation de la conservation des espèces

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + \nabla \cdot (C_k \mathbf{U} + J_k) = 0$$

$J_k$  : le flux diffusif molaire

$N_k = C_k U + J_k$  est le flux molaire total (convectif et diffusif).

Les équations de maxwell-Stefan donnent le flux diffusif,  $J_k^*$  sous la forme :

$$\begin{bmatrix} J_1^* \\ J_2^* \end{bmatrix} = -CD \cdot \begin{bmatrix} \nabla(C_1 / C) \\ \nabla(C_2 / C) \end{bmatrix}$$

avec  $D$  : matrice de diffusivité des gaz  $D = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix}$

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} J_1^* \\ J_2^* \end{bmatrix}$$

avec  $S_{kl} = \delta_{kl} - \frac{C_k M_k}{\rho} \left( 1 - \frac{M_3}{M_l} \right)$

## c) – Equation d'état des gaz parfaits

$$P = CRT$$

Avec  $C$  : concentration de mélange

$R$  : la constante universelle de gaz

$T$  : la température de la cellule.

## d) – Equation de Darcy

$$U = -\frac{K}{\varepsilon\mu} \nabla P$$

avec  $\mu$  : la viscosité du mélange,

$K$  : la perméabilité et  $\varepsilon$  : la porosité du milieu

Cette équation peut être réécrite en utilisant la loi des gaz parfait :

$$U = -\Gamma \nabla C$$

$$\text{Avec } \Gamma = \frac{KRT}{\varepsilon\mu}$$

## e) – Equation de concentration de mélange

$$C = [\rho + (M_Z - M_O)C_O + (M_Z - M_V)C_V] / M_Z$$

$$\text{Avec } \rho = \sum_k \rho_k \quad \text{et} \quad C = \sum_k C_k$$

### 2.2.1.3 - Conditions aux limites

#### a) La frontière imperméable à $y = 0$ :

Sur la plaque collectrice les composantes verticales des flux sont nulles :

$$J_O^y = 0$$

$$J_V^y = 0$$

$$N_O^y = 0$$

#### b) La frontière perméable à $y = 0$

La concentration de mélange à l'entrée de GDL est la moyenne de celle du canal et le flux diffusif de chaque composant à travers l'interface canal/GDL est proportionnel à la différence de concentrations de chaque côté :

$$C = \bar{C}$$

$$J_k^y = r_0^k (\bar{C}_k - C_k)$$

Avec  $r_0^k$  : coefficient de transfert de masse avec le canal.

#### c) La frontière perméable à $y=H$

Entre le catalyseur et le GDL, le flux diffusif de l'oxygène s'écrit :

$$J_O^y = r_H C_O$$

Avec  $r_H$  : Coefficient de transfert de masse avec le catalyseur.

La membrane est imperméable aux gaz donc on prend le flux vertical nul pour le gaz inerte :

$$N_Z^y = 0$$

Sur la frontière III il résulte un flux de retour du composant produit final (c.-à-d., vapeur d'eau) ce qui est proportionnel à celle de l'oxygène :

$$N_V^y = \theta \cdot N_O^y$$

Avec  $\alpha$  : coefficient de retour,  $\theta = -2$  à la cathode et  $\theta = 0$  à l'anode.

#### d) Les frontières latérales à $x = 0$ et $x=L$

On applique les conditions des axes de symétrie.

### 2.2.1.4 - Commentaire sur le modèle

Ce modèle bidimensionnel transitoire utilise la relation de Maxwell-steffan au lieu de la loi de Fik pour exprimer le phénomène de diffusion dans un mélange contenant trois espèces. Malgré que cette opération nous donne plus de précision mais elle engendre des complications qui font perdre aux équations régissant la forme générale de l'équation de transport qui facilite l'utilisation des techniques de la mécanique des fluides numérique. Par contre on peut bien présenter le coefficient de diffusion en utilisant la relation de Bruggman avec l'introduction des paramètres de la porosité, la tortuosité, la pression et la température.

Les auteurs ont utilisé une discrétisation spatiale à l'aide de la méthode des volumes finis et un schéma implicite pour discrétiser le terme temporel des équations régissant, ainsi ils font appel à un code spécial « DASSL » pour résoudre le système différentiel algébrique de la forme  $G(t,y,dy/dt)=0$  qui se base sur des approximations à l'aide des différences finis avec un sélecteur de pas de temps pour accélérer la convergence. D'autre part ils ont présenté le schéma explicite avec sa condition de convergence, mais ils n'ont pas utilisé ce schéma car ils veulent atteindre une erreur relative de  $10^{-6}$  où la capacité de la machine ne permet pas le nombre d'itérations nécessaires.

L'avantage de ce modèle c'est qu'il est un modèle partiel où les conditions aux limites de la couche de diffusion sont exprimées.

### 2.2.2 - Modèle de BAO Cheng et autres (2006) [15]

Ce modèle traite la gestion de l'eau dans toute la pile (voir figure 2.2) par des modèles séparés pour chaque partie distincte de la pile.

#### 2.2.2.1 – Les hypothèses

- Les couches de diffusion des gaz, les couches catalyseur et la membrane sont isotropes.
- Régime stationnaire.
- La température de la pile est constante (isotherme).
- Les espèces sont dans la phase gazeuse et le changement de phase de l'eau est négligé. Le mélange des gaz est considéré comme gaz parfait.
- L'activité de polarisation et le coefficient de transport nette de l'eau sont constants le long de la direction des x pour les conditions identiques.
- Le domaine est bidimensionnel.

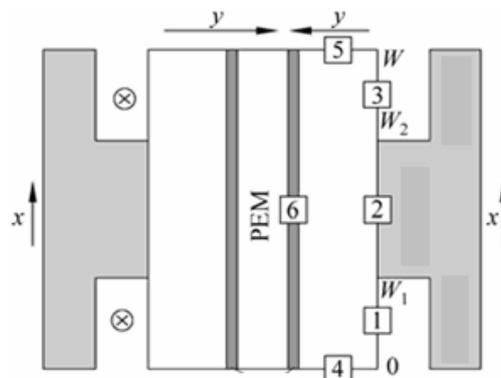


Figure 2.2 : Domaine du modèle

### 2.2.2.2 – Les équations régissantes

#### A – Les canaux d'alimentation

Les concentrations des espèces dans les canaux doivent satisfaire la continuité de l'écoulement donc les fractions molaires à la sorties s'écrivent :

$$X_{V,a}^{out} = \frac{\xi_a \cdot X_{V,a}^{in} - 2\alpha(1 - X_{V,a}^{in})}{X_{V,a}^{in} - 2\alpha(1 - X_{V,a}^{in}) + \xi_a}$$

$$X_{V,c}^{out} = \frac{\xi_c \cdot X_{V,c}^{in} + 0.42(1 + 2\alpha)(1 - X_{V,c}^{in})}{\xi_c + 0.21(1 + 2\alpha)(1 - X_{V,c}^{in})}$$

$$X_{O,c}^{out} = \frac{0.21(\xi_c - 1)(1 - X_{V,c}^{in})}{\xi_c + 0.21(1 + 2\alpha)(1 - X_{V,c}^{in})}$$

Avec  $\xi_a$  : taux stoichiometrique de l'hydrogène

$\xi_c$  : taux stoichiometrique de l'air

$\alpha$  : coefficient de transport net de l'eau

#### B - la couche de diffusion des gaz

a) Equation de continuité :

$$\nabla(CU) = 0$$

b) Loi des gaz parfait :

$$C = P / R \cdot T$$

c) Equation de quantité de mouvement (loi de Darcy)

$$\mathbf{U} = -\frac{k_p}{\mu} \nabla P$$

Avec  $\mu = \frac{\sum X_i M_i^{0.5} \mu_i}{\sum X_i M_i^{0.5}}$  et  $X_i$  : fraction molaire de l'espèce

d) Conservation des espèces

$$\nabla \cdot (CX_i \mathbf{U}) - \nabla \cdot (\varepsilon CD_i^{eff} \nabla X_i) = 0$$

$$\text{Avec } D_i^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_i$$

## B - la couche de catalyseur

La couche catalyseur de l'anode est considérée comme interface, mais pour la couche catalyseur de cathode est modelé comme suit :

$$\frac{dI(y)}{dy} = A_v i_0 \left( \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma} \left[ \exp\left( \frac{a_c F \eta}{RT} \right) - \exp\left( \frac{-a_a F \eta}{RT} \right) \right]$$

$$\frac{dC_{O_2}}{dy} = \frac{1}{4FD_{O_2,eff}^{cat}} [I(y) - I]$$

$$\frac{d\eta}{dy} = \frac{1}{K_{m,eff}} I(y)$$

$$\text{Avec } D_{O_2,eff}^{cat} = \frac{\phi^{3/2} D_{O_2,m} D_{O_2,H_2O}}{(1-f_m)D_{O_2,m} + f_m D_{O_2,H_2O}}, \quad K_m = \frac{F^2 c_f}{RT} D_{H^+}, \quad K_{m,eff}^{cat} = (f_m \phi)^{3/2} K_m$$

## C - la membrane

Le coefficient de transport net de l'eau est défini comme le rapport entre le flux net transport de l'eau et le flux des ions. La force électro-osmotique est reliée linéairement à la contenance en eau dans la membrane ( $\lambda$ ) par l'expression :

$$n_{drag} = \frac{2,5}{22} \lambda$$

$$: n_{dif} = D_V^m \frac{F \rho_{m,dry}}{I_{avg} M_{m,dry}} \frac{d\lambda}{dy}$$

$$\alpha = n_{drag} - n_{dif}$$

Avec la densité moyenne du courant :

$$I_{avg} = \frac{1}{W} \int_0^W I dx$$

## D – Les conditions aux limites

a) Pour la couche de diffusion

-  $y=0$  à la frontière perméable (condition de type Drichlet)

$$P = P_{\text{entrée}} \quad , \quad X_i = X_i^{ch} = 0.5(X^{in} + X^{out})$$

-  $y=0$  à la frontière non perméable (la paroi)

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad , \quad \frac{\partial X_i}{\partial y} = 0$$

-  $x=0, x=L$  ( les axes de symétries )

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad , \quad \frac{\partial X_i}{\partial y} = 0$$

-  $y = H$  à la frontière avec la couche catalyseur les flux des espèces sont reliés à la densité du courant local ( $I$ )

$$N_{\text{eau}(anode)} = \alpha \frac{I}{F}$$

$$N_{\text{oxygene}} = \frac{I}{4F}$$

$$N_{\text{eau}(cathode)} = -(1 + 2\alpha) \frac{I}{2F}$$

Avec  $F$  : constante de Faraday

**b) Pour la couche catalyseur**

$$C_{O_2} |_{y=0} = \frac{pX_{O_2}^{cd}}{H_{O_2}} \quad , \quad I(y) |_{y=0} = 0 \quad , \quad I(y) |_{y=l_{cat}} = I$$

**c) Pour la membrane**

Les conditions aux limites sont définies par l'activité de vapeur d'eau à l'interface entre l'électrode et la membrane :

$$a = \frac{pX_{V,k}}{p_{sat}}$$

#### 2.2.2.4 - Commentaire sur le modèle

Ce modèle bidimensionnel stationnaire représente la gestion de l'eau dans toutes les parties de la pile, il opte à donner à chaque partie de la pile un système d'équations régissant avec ses propres conditions aux limites.

Les auteurs ont utilisé dans l'équation de continuité le variable concentration de mélange au lieu de la densité de mélange, ce qui n'est pas conforme à la technique de la mécanique des fluides numérique ce qui peut poser des obstacles à son adaptation à la

dite technique. D'autre part on constate qu'ils font courir à l'utilisation de logiciel FEMLEB pour résoudre les équations régissant de la couche de diffusion.

### 2.2.3 - Modèle de C.Y. Wang et autres (2000) [9]

Le principe est basé sur un seul modèle valable pour les différentes parties de la cellule, seuls les paramètres et les termes sources qui changent d'une partie à l'autre. Ce modèle multidimensionnel traite la cinétique électrochimique, la distribution du courant, et le transport de plusieurs espèces.

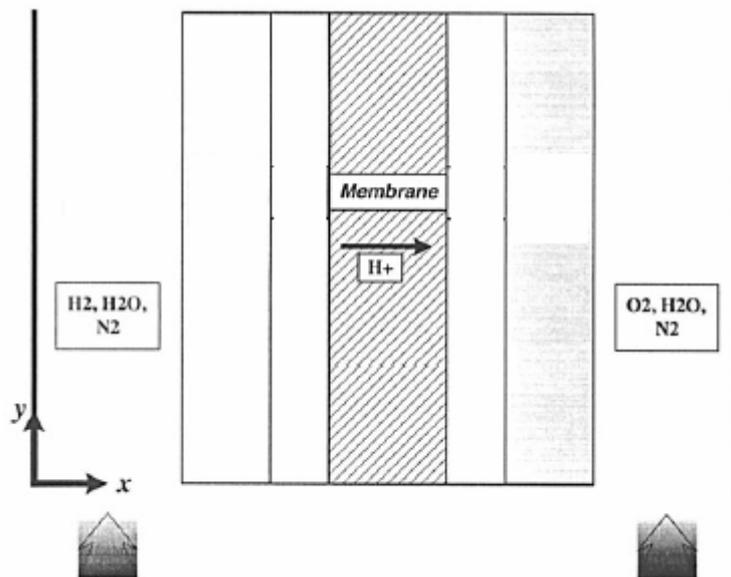


Figure 2.3 : Domaine du modèle

#### 2.2.3.1 – Les hypothèses

- Régime transitoire et isotherme
- Les mélanges sont des gaz parfaits
- L'écoulement est incompressible et laminaire car les vitesses et les gradients de pression sont très petits.
- Les couches de diffusion, les couches catalyseurs et la membrane ont des structures homogènes et isotropes.
- La température de la cellule est constante.
- La chute ohmique de tension est négligée dans la matrice solide des électrodes et les collecteurs de courant.

#### 2.2.3.2 – Les équations régissant

Les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement, des espèces et des charges ioniques sont présentées respectivement comme suit :

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\rho\mathbf{U}) = 0$$

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon\mathbf{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\rho\mathbf{U}\mathbf{U}) = -\varepsilon\nabla P + \nabla \cdot (\varepsilon\mu^{eff}\nabla\mathbf{U}) + S_u$$

$$\frac{\partial(\varepsilon X_k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\mathbf{U}X_k) = \nabla \cdot (D_k^{eff}\nabla X_k) + S_k$$

$$\nabla \cdot (K^{eff}\nabla\Phi_e) + S_{\Phi_e} = 0$$

Avec :  $X_k$ ,  $\mathbf{U}$ ,  $p$ ,  $\varepsilon$ ,  $\Phi_e$  sont respectivement la fraction molaire, la vitesse de mélange, la pression, la porosité et la charge ionique de la membrane.

Les coefficients effectifs de diffusion des espèces et la conductivité ionique de la membrane sont exprimées par la corrélation de Bruggman pour prendre en considération les effets de la porosité et la tortuosité dans les milieux poreux :

$$D_k^{eff} = \varepsilon_m^{1,5} D_k$$

$$\sigma_k^{eff} = \varepsilon_m^{1,5} \sigma_k$$

Avec  $\varepsilon_m$  : la fraction de volume de milieu polymère.

Les termes sources sont présentés dans l'ordre  $S_u$ ,  $S_k$ ,  $S_\Phi$  pour chaque partie de la pile comme suit :

Le canaux des gaz                    0                    ,                    0                    ,                    0

Les couches de diffusion         $-\frac{\mu}{K}\varepsilon^2\mathbf{u}$                     ,                    0                    ,                    0

Les couches de catalyseur :

$$-\frac{\mu}{k_p}\varepsilon_m\varepsilon_{mc}\mathbf{U} + \frac{k_\Phi}{k_p}Z_f C_f F\nabla\Phi_e$$

$$-\frac{I_a}{2Fc_{tota}} \text{ pour } H_2 \text{ et } \frac{I_c}{4Fc_{totc}} \text{ pour } O_2 \text{ et } \frac{I_c}{4Fc_{totc}} \text{ pour } H_2O$$

$$S_\Phi = I$$

La membrane :

$$-\frac{\mu}{k_p}\varepsilon_m\mathbf{U} + \frac{k_\Phi}{k_p}Z_f C_f F\nabla\Phi_e$$

Avec les expressions de transfert de courant a l'anode et la cathode :

$$I_a = Ai_{0,a} \left( \frac{X_{H_2}}{X_{H_2}^{ref}} \right)^{1/2} \left( \frac{4F}{RT} \eta \right)$$

$$I_c = Ai_{0,c} \left( \frac{X_{O_2}}{X_{O_2}^{ref}} \right) \exp \left( - \frac{2F}{RT} \eta \right)$$

Les diffusivités des espèces  $D_k$  :

$$D = D_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{P_0}{P} \right)$$

#### 2.2.3.4 – Les conditions aux limites

Les inconnus sont  $X_{O_2}$ ,  $X_{H_2O}$ ,  $X_{H_2}$ ,  $\mathbf{u}$ ,  $p$ ,  $\Phi_e$  et puisque on utilise un seule modèle pour toutes les parties de la cellule donc on donne seulement les conditions aux limites sur la surface extérieure du domaine de calcul ,donc on a la condition des flux nuls partout sauf pour les entrées et les sorties des canaux d'alimentation :

a) Pour l'entrée de carburant

$$\mathbf{U}_{anode}^{in} = \mathbf{U}_{0,-}$$

$$X_{H_2,anode} = X_{H_2,-}$$

$$X_{H_2O,anode} = X_{H_2O,-}$$

b) Pour l'entrée d'air

$$\mathbf{U}_{cathode}^{in} = \mathbf{U}_{0,+}$$

$$X_{O_2,anode} = X_{O_2,-}$$

$$X_{H_2O,cathode} = X_{H_2O+}$$

c) Pour les sorties d'air et du carburant

Les canaux sont supposés suffisamment long pour considérer que les champs de vitesses et les concentrations sont en régimes développés. Pour la charge ionique le flux est nul sur toutes les frontières du domaine de calcul.

#### 2.2.3.5 – Commentaire sur le modèle

Ce modèle est un modèle complet qui englobe toute la pile, il se caractérise par l'utilisation d'un seul système d'équations régissant commun pour toutes les parties de la pile et qui se résolvent d'une façon simultanée, ainsi on constate l'absence des conditions aux limites entre les différentes parties de la pile et il y a uniquement les conditions aux entrées et sorties des canaux des gaz et sur la couche catalyseur.

Les auteurs optent à l'utilisation d'un code commercial de mécanique des fluides numériques (CFD). Ce genre de code se base sur une discrétisation par la méthode des volumes finis. D'autre part il évite la résolution de l'équation de continuité et il le remplace par les procédures de correction de pression et des vitesses, ainsi pour un cas comme le présent écoulement qui est dominé par la convection où l'interpolation par les différences centrées n'est pas valable, il font courir aux interpolation (amont, de

puissance, quick,..) et utilisent les algorithmes (SIMPLE, SIMPLER,...) et la mode de sous relaxation pour atteindre la convergence.

## 2.2.4 - Modèle de J.J. Hwang et autres (2004) [16]

Un modèle tri-dimensionnel pour simuler les phénomènes de transport dans la zone cathodique pour les deux types de canaux d'alimentation (conventionnels et interdigués). Le domaine de calcul comporte la couche de diffusion et le canal d'alimentation (voir figure 2.4).

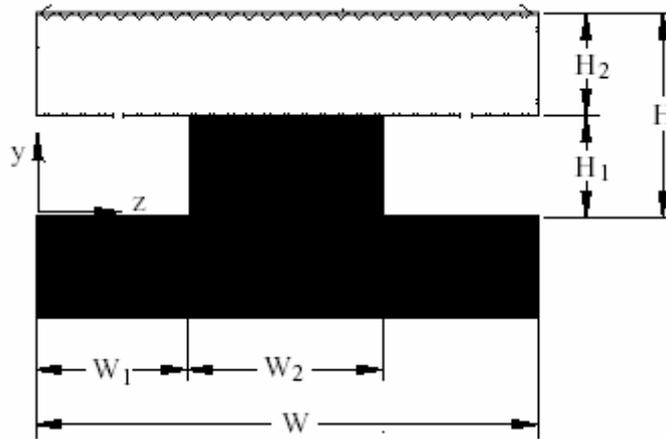


Figure 2.4 : Domaine du modèle

### 2.2.4.1 – Les hypothèses

- Régime stationnaire
- Les mélanges sont des gaz parfaits et l'écoulement est incompressible et laminaire.
- La couche de diffusion a une structure homogène et isotrope et les propriétés morphologiques (porosité, tortuosité, perméabilité) sont uniformes.
- La température de la cellule est constante.
- L'eau dans la cathode existe seulement sous la forme vapeur.
- La couche catalyseur est considérée comme une couche très fine et la réaction se passe uniquement sur sa surface.

### 2.2.4.2 – Les équations régissant

Les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement et des espèces sont présentés respectivement comme suit :

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

$$\rho U \frac{\partial U}{\partial x} + \rho V \frac{\partial U}{\partial y} + \rho W \frac{\partial U}{\partial z} = -\varepsilon \frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \right) - \frac{\mu}{K} \varepsilon U$$

$$\rho U \frac{\partial V}{\partial x} + \rho V \frac{\partial V}{\partial y} + \rho W \frac{\partial V}{\partial z} = -\varepsilon \frac{\partial P}{\partial y} + \mu \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) - \frac{\mu}{K} \varepsilon V$$

$$\rho U \frac{\partial W}{\partial x} + \rho V \frac{\partial W}{\partial y} + \rho W \frac{\partial W}{\partial z} = -\varepsilon \frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left( \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} \right) - \frac{\mu}{K} \varepsilon W$$

$$\rho U \frac{\partial C_o}{\partial x} + \rho V \frac{\partial C_o}{\partial y} + \rho W \frac{\partial C_o}{\partial z} = \left( \frac{\partial^2 C_o}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_o}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_o}{\partial z^2} \right)$$

$$\rho U \frac{\partial C_v}{\partial x} + \rho V \frac{\partial C_v}{\partial y} + \rho W \frac{\partial C_v}{\partial z} = \left( \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_v}{\partial z^2} \right)$$

Avec les paramètres de diffusion :

$$D_o^{eff} = \varepsilon^\tau D_o \quad , \quad D_v^{eff} = \varepsilon^\tau D_v$$

Avec  $\varepsilon$  : porosité ,  $\tau$  : tortuosité

Remarque : Dans les canaux l'équation de quantité de mouvement se transforme à l'équation de Naviers-stokes, mais dans la couche de diffusion cette équation se transforme à la loi de Darcy.

### 2.2.4.3 – Les conditions aux limites

a) A l'entrée de l'oxygène

$$P = P^{in} \quad , \quad C_o = C_o^{in} \quad , \quad C_v = C_v^{in}$$

b) Sur les surfaces du collecteur de courant

$$U = V = W = 0 \quad , \quad \frac{\partial C_o}{\partial y} = \frac{\partial C_v}{\partial y} = \frac{\partial P}{\partial y}$$

c) Sur les plans de symétries

$$\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{\partial V}{\partial z} = \frac{\partial W}{\partial z} = \frac{\partial C_o}{\partial z} = \frac{\partial C_v}{\partial z} = \frac{\partial P}{\partial z} = 0$$

d) A la sortie du canal

$$P = P^{out} \quad , \quad \frac{\partial C_o}{\partial x} = \frac{\partial C_v}{\partial x} = 0$$

e) Sur la surface du catalyseur

$$U = V = W = 0 \quad , \quad \frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad ,$$

$$D_O^{eff} \frac{\partial C_O}{\partial y} - \frac{I}{4F} = 0 \quad , \quad D_V^{eff} \frac{\partial C_V}{\partial y} + \frac{(1+2\alpha)I}{2F} = 0$$

Avec l'expression du courant  $I$  :

$$I = i_0 \frac{C_O}{C_{ref}} \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta\right)$$

Donc, les conditions aux limites pour les concentrations de l'oxygène et la vapeur d'eau sur la surface de réaction s'écrivent :

$$D_O^{eff} \frac{\partial C_O}{\partial y} + \frac{i_0}{4F} \frac{C_O}{C_{ref}} \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta\right) = 0$$

$$D_V^{eff} \frac{\partial C_V}{\partial y} - \frac{(1+2\alpha)i_0}{2F} \frac{C_O}{C_{ref}} \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta\right) = 0$$

On fait varier la surtension cathodique pour déterminer les concentrations correspondantes de l'oxygène et de la vapeur d'eau. Après la détermination de la concentration de l'oxygène dans la couche de diffusion, on calcul la densité locale du courant généré sur la surface en utilisant l'équation suivante : |

$$I(x, z) = 4FD_O^{eff} \frac{\partial C_O}{\partial y} \Big|_{y=0}$$

La densité moyenne du courant sur la surface de réaction est calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$I_{avg} = \frac{1}{WL} \int_0^W \int_0^L I(x, z) dx dz$$

#### 2.2.4.4 – Commentaire sur le modèle

Ce modèle est un modèle tridimensionnel partiel qui concerne seulement la partie cathode (catalyseur-GDL-canal). Dans sa forme général il se rassemble au modèle de Wang et autres (2000), mais on constate que à l'équation de conservation des espèces il utilise la variable concentration des espèces au lieu de la fraction molaire, et multiplié cette équation par le terme densité. D'autre part puisqu'il se sert d'un seul système d'équations pour les trois partis de la pile, donc il exprime uniquement les conditions aux limites à la sortie et l'entrée du canal et sur la couche catalyseur. Pour la détermination de la densité du courant local généré sur la surface de catalyseur il utilise la relation de Tafel où il fait varier les valeurs de la surtension cathodique pour calculer la densité du courant.

Les auteurs ont utilisé la méthode des volumes finis pour la discrétisation des équations régissant, ainsi l'application de la technique de la mécanique des fluides numérique

selon les étapes suivants : résolution de l'équation de quantité de mouvement, résolution de l'équation de correction de pression, résolution des équations de concentration des espèces. Le couplage entre la vitesse et la pression est traité par l'algorithme SIMPLER, l'interpolation des variables est faite par le schéma amont et des sous relaxation sont appliqués sur les variables indépendants.

## 2.2.5 - Modèle de Y. Wang et C. Y. Wang (2005) [17]

Un seul modèle d'une simulation tridimensionnelle transitoire de transport des espèces avec l'augmentation progressive dans le pas de la densité du courant pour clarifier l'interaction entre la réponse de la tension et la dynamique de transport d'eau dans les piles fonctionnant à une faible humidification externe.

### 2.2.5.1 – Les hypothèses

- Les mélanges sont des gaz parfaits
- L'écoulement est incompressible et laminaire car les vitesses et les gradients de pression sont très petits.
- Les couches de diffusion, les couches catalyseurs et la membrane ont des structures homogènes et isotropes.
- La température de la cellule est constante.
- le transport des espèces est un phénomène transitoire.

### 2.2.5.2 – Les équations régissant

Les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement, des espèces, des charges ioniques et des charges électrique sont présentés respectivement comme suit :

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0$$

$$\frac{1}{\varepsilon} \left[ \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot (\mathbf{U}\mathbf{U}) \right] = -\nabla \left( \frac{P}{\rho} \right) + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + S_u$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{U}C_k) = -\nabla \cdot (D_k^{eff} \nabla C_k) + S_k$$

$$0 = \nabla \cdot (K^{eff} \nabla \Phi_e) + S_{\Phi_e}$$

$$0 = \nabla \cdot (\sigma^{eff} \nabla \Phi_s) + S_{\Phi_s}$$

Avec la porosité  $\varepsilon = 1$  dans le canal d'alimentation, mais pour l'équation de transport des espèces au niveau de MEA la porosité est exprimée en fonction de la contenance en eau à la membrane, l'activité de l'eau, la température et la pression de saturation. La contenance et l'activité de l'eau sont donnés par des expressions détaillé par Wang et autres [18].

Les termes sources pour les différentes parties sont semblables à celles du modèle N° 2.3, tout en ajoutant le terme source à l'équation des charges électriques :

$$S_{\Phi_s} = -I$$

### 2.2.5.3 – Les conditions aux limites

Les inconnus sont  $C_{O_2}$ ,  $C_{H_2O}$ ,  $C_{H_2}$ ,  $\mathbf{u}$ ,  $p$ ,  $\Phi_e$ ,  $\Phi_s$  et puisque on utilise un seul modèle pour toutes les parties de la cellule donc on donne seulement les conditions aux limites sur la surface extérieure du domaine de calcul, donc on a la condition des flux nuls partout sauf pour les entrées et les sorties des canaux d'alimentation :

- a) Pour l'entrée de carburant et l'air les vitesses sont calculées à l'aide des ratios stoechiométriques et la densité du courant  $i_0$  et les débits d'entrée  $A_c$  et  $A_a$

$$\xi_a = \frac{C_{H_2} \rho_a \mathbf{U}_a^{in} A_a}{A i_0 / 2F} \quad \text{et} \quad \xi_c = \frac{C_{O_2} \rho_c \mathbf{U}_c^{in} A_c}{A i_0 / 4F}$$

En connaissant les pressions d'entrée, les concentrations à l'entrée sont calculées par la loi des gaz parfaits.

- b) Pour les sorties on applique les conditions de l'écoulement développé ou à flux nul.

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial C_k}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial \Phi_e}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial \Phi_s}{\partial n} = 0$$

- c) Sur les parois solide on applique les conditions de flux nul et imperméabilité des vitesses.

$$\mathbf{U} = 0, \quad \frac{\partial C_k}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial \Phi_e}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial n} = 0$$

### 2.2.5.4 – Commentaire sur le modèle

Le même commentaire que celle de Wang et autres (2000) en ajoutant que les auteurs ont utilisé l'équation de continuité en régime stationnaire, mais pour les équations de quantité de mouvement et la conservation des espèces ils ont utilisé le régime transitoires avec un ajout de l'équation de conservation de la charge électrique cela dans le but de contrôler l'interaction entre la réponse de la tension et la dynamique de transport d'eau dans les piles fonctionnant à une faible humidification externe. D'autre part on constate qu'ils utilisent le variable fraction molaire de l'espèce au lieu de la concentration molaire dans l'équation de conservation des espèces.

## 2.3 – Choix d'un modèle mathématique de la couche de diffusion

Après l'étude approfondie des différents modèles mathématiques présentés ci-dessus et l'analyse des avantages et les inconvénients de chaque modèle, le modèle choisie pour l'étude et la simulation de la couche de diffusion des gaz (GDL) dans la zone cathodique d'une pile à combustible de type PEMFC se caractérise par la structure morphologique présentée avec l'ensemble des éléments cathodiques sur la [figure 2.5](#) Cette couche est un block de matériel qui contient des pores dans lesquels passent les réactants gazeux et le vapeur d'eau.

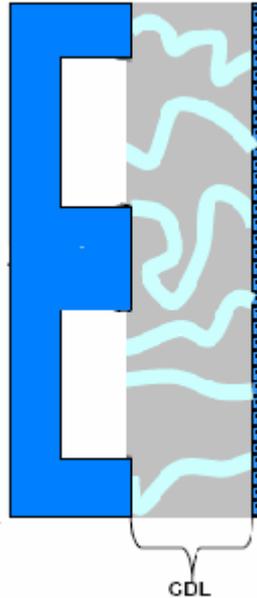


Figure 2.5 : structure de la couche de diffusion

### 2.3.1 – Les hypothèses

- Le régime de l'écoulement est transitoire.
- La température de la cellule est constante.
- L'écoulement des gaz est laminaire et incompressible car les vitesses et les gradients de pression sont très petits, mais la densité est variable.
- La viscosité de mélange des gaz est constante, elle est calculée à partir des conditions d'entrée.
- La structure de la couche de diffusion est isotrope et homogène, et ne s'étend pas dans les canaux des gaz, l'épaisseur et la porosité de GDL sont choisis de telle façon qu'on prend en compte l'écrasement sous le collecteur de courant.
- Les équations de quantité de mouvement seront réduites en équations de Darcy.
- L'eau dans la cathode existe seulement sous la forme vapeur.
- Le domaine de calcul est bidimensionnel.

### 2.3.2 – Les équations régissant

En considérant que la masse moyenne le mélange de gaz dans la couche de diffusion s'écoule avec la vitesse  $\mathbf{U}$ . En appliquant les principes de conservation sur l'écoulement de mélange des gaz on obtient :

### 2.3.2.1 - Equation de la conservation de masse

L'équation de la conservation de masse pour le mélange de gaz est :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) = 0 \quad (2.1)$$

$\mathbf{U}$  : le vecteur vitesse moyenne de la masse de mélange.

### 2.3.2.2 – Equations d'état des gaz parfaits

Dans un mélange idéal de gaz, la pression dépend linéairement de la concentration de mélange par l'intermédiaire de la loi des gaz parfait :

$$P = CRT \quad (2.2)$$

Avec :  $R$  : la constante universelle de gaz

$T$  : la température de la cellule.

### 2.3.2.3 -Equation de conservation de quantité de mouvement

La couche de diffusion est un milieu poreux de porosité  $\varepsilon$  et de perméabilité  $K$  où s'écoule le mélange de gaz d'une viscosité  $\mu$  avec des vitesses et des gradients de pression très petits, donc l'équation de quantité de mouvement se réduit en équation de Darcy :

$$\mathbf{U} = -\frac{K}{\varepsilon \mu} \nabla P$$

Quand les paramètres de matériels sont constants, cette équation peut être réécrite en utilisant la loi des gaz parfait équation (2.2) on obtient :

$$\mathbf{U} = -\Gamma \nabla C \quad (2.3)$$

avec  $\Gamma = KRT/\varepsilon \mu$

### 2.3.2.4 – Equation de conservation des espèces

Dans la couche de diffusion il y a le mouvement de trois espèces : l'oxygène, le vapeur d'eau et l'azote chaque espèce a une concentration molaire  $C_k$  et un coefficient effectif de diffusivité dans l'air  $D_k^{eff}$ , l'équation de conservation des espèces s'écrit:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{U} C_k) = \nabla \cdot (D_k^{eff} \nabla C_k) \quad (2.4)$$

En tenant compte de la tortuosité et la perméabilité de milieu poreux les coefficients de diffusion sont obtenus à l'aide de la correction de Bruggmann en plus de leurs dépendances de la température et la pression voir [17] :

$$D_k^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_k = \varepsilon^{1.5} D_{k0} (T/353)^{1.5} (1/P) \quad (2.5)$$

Avec  $D_{k0}$  : le coefficient de diffusivité de l'espèce dans le gaz de cathode dans les conditions standards.

### 2.3.2.5 – Equations de concentration de mélange des gaz

La concentration de mélange des gaz peut être écrite en fonction de la densité, les concentrations des composants et les masses molaires en utilisant:

$$C = C_o + C_v + C_z$$

$$\rho = M_o C_o + M_v C_v + M_z C_z$$

$$C = [\rho + (M_z - M_o)C_o + (M_z - M_v)C_v] / M_z \quad (2.6)$$

Avec  $M_o$  : la masse molaire de l'oxygène  $M_o = 32 \text{ g}$   
 $M_v$  : la masse molaire de vapeur d'eau  $M_v = 18 \text{ g}$   
 $M_z$  : la masse molaire de l'azote  $M_z = 28 \text{ g}$

### 2.3.2.6 – Système des équations obtenues

Après la substitution de l'expression de la vitesse  $\mathbf{U}$ , les équations de continuité et de conservations des espèces représentent un système de trois équations à dérivées partielles non linéaires et entièrement parabolique qui régissent les concentrations des espèces  $C_o$  et  $C_v$  et la densité de mélange  $\rho$ .

### 2.3.2.7 – Les conditions aux limites

En tenant compte que les canaux des gaz sont de type conventionnel et le domaine de calcul est assimilé à un domaine bidimensionnel (voir figure 2.6) les inconnus sont  $\rho$ ,  $C_{O_2}$ ,  $C_{H_2O}$ , donc aux frontières extérieures du domaine on utilise la condition de flux nul sauf pour l'entrée d'air et avec la couche de catalyseur.

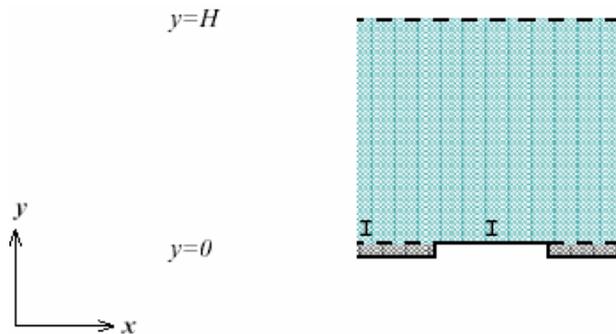


Figure 2.6 : Domaine de calcul

a)  $y = 0$  A l'entrée d'air

Il s'agit d'une frontière perméable et puisque le modèle est bidimensionnel, donc on considère qu'on a le long du canal des gaz une concentration uniforme des espèces qui est la moyenne arithmétique entre les concentrations de l'entrée et la sortie du canal :

$$C_o = \overline{C_o} \quad , \quad C_v = \overline{C_v} \quad , \quad \rho = \overline{\rho}$$

En connaissant la pression à l'entrée on calcul la concentration de mélange à l'entrée à l'aide de la loi des gaz parfaits, et en connaissant les fractions molaires à l'entrée  $X_v^{in}$ ,  $X_o^{in}$  on calcule les concentrations des espèces à l'entrée.

Les concentrations des espèces dans le canal des gaz doivent satisfaire la continuité de l'écoulement donc les fractions molaires à la sorties s'écrivent [15] :

$$X_v^{out} = \frac{\xi X_v^{in} + 0.42(1 + 2\alpha)(1 - X_v^{in})}{\xi + 0.21(1 + 2\alpha)(1 - X_v^{in})}$$

$$X_o^{out} = \frac{0.21(\xi - 1)(1 - X_v^{in})}{\xi + 0.21(1 + 2\alpha)(1 - X_v^{in})}$$

$\xi$  : ratio stoichométrique de l'air

En connaissant la pression à la sortie on calcul la concentration de mélange, ensuite on calcul les concentrations des espèces à la sortie.

**b)  $y = 0$**  sur la surface de la plaque collectrice du courant

Ce segment est une frontière non perméable (la paroi) on applique les conditions des flux et vitesses nuls :

**c) A  $x = 0$  et  $x = L$**

Il s'agit des axes passant par la moitié de l'ouvertures des canaux des gaz, donc en supposant que la solution est périodique dans la direction des  $x$ , ces axes sont des axes de symétries, dans ce cas on applique la condition de symétrie.

**d) A  $y = H$**

C'est à la frontière avec la couche catalyseur qui est supposée comme une épaisseur très fine (interface) et la réaction électrochimique se passe d'une façon instantanée, donc les concentrations sont négligeable en aval de la couche et les flux diffusifs des espèces sont en fonction de la densité du courant local [16] :

$$J_o = \frac{I}{4F}$$

$$J_v = -\frac{(1 + 2\alpha)I}{2F}$$

Avec  $\alpha$  : coefficient de transport net de l'eau à travers la membrane vers la cathode  
 $F$  : constante de Faraday

L'expression de la densité du courant  $I$  varie en fonction de la distance  $x$  suivant un courbe qu'on va le déterminer dans le chapitre 3.

# CHAPITRE 3

## RESOLUTION PAR LA METHODE DES VOLUME FINIS

## Chapitre 3 : Résolution par la méthode des volumes finis

### 3.1 - Géométrie et maillage du domaine de calcul

Avant d'entamer les étapes de discrétisation il est plus commode de déterminer la géométrie et le maillage du domaine de calcul. Comme on a indiqué au chapitre précédent le domaine est simple car il a la forme d'un rectangle voir figure 3.1. La largeur de rectangle  $H$  (cm) qui est l'épaisseur de la couche de diffusion. La longueur de rectangle  $W$  (cm) qui représente la largeur de la couche de diffusion.

Pour ce domaine on opte à un maillage cartésien de pas  $\Delta x$  et  $\Delta y$  constants, le nombre de maille sur l'axe des  $x$   $m_x$ , le nombre de maille sur l'axe des  $y$   $m_y$ . L'ouverture du canal des gaz est  $2W_1$  (cm). Pour localiser les bornes de la plaque collectrice on prend  $W_1 = m_r \cdot \Delta x$ . Les frontières  $x=0$  et  $x=W$  sont des axes de symétrie. Et puisque le canal de gaz est de type parallèle, il suffit d'étudier l'écoulement dans la moitié du domaine car à  $x=W/2$  est aussi un axe de symétrie.

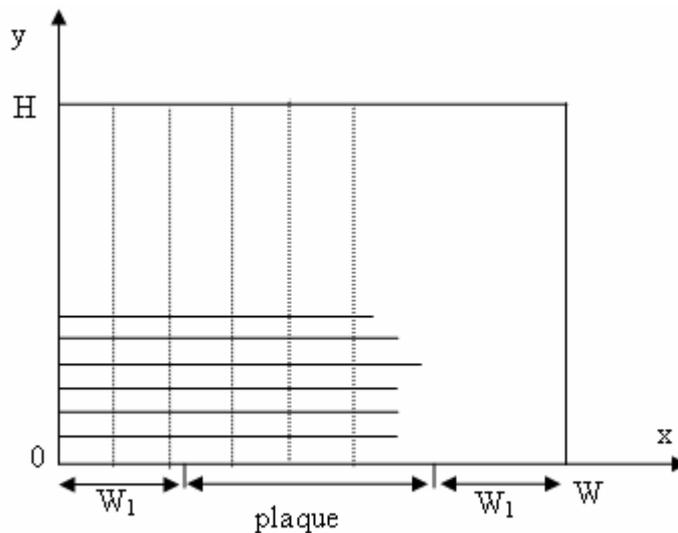


Figure 3.1 : Géométrie et maillage du domaine de calcul

### 3.2 – Discrétisation des équations régissantes

#### 3.2.1 - Formulation de la méthode des volumes finis

La méthode de volume est un processus utilisé pour la discrétisation des équations différentiels aux dérivées partielles concernant les phénomènes physiques conservatives. La clé de cette méthode réside dans l'application du théorème de divergence (théorème d'Ostogradski), qui permet de changer une intégrale de volume en intégrale de surface. Dans notre cas qui se caractérise par un régime transitoire de conduction et convection dans un repère cartésien bidimensionnel et sans terme source, la forme générale des équations différentiels d'un variable  $\Phi$  s'écrit :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial(U\phi)}{\partial x} + \frac{\partial(V\phi)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \quad (3.10)$$

L'intégration de l'équation précédente se base sur la conservation des flux entrant et sortant à travers les faces des volumes de contrôle d'un maillage cartésien à pas constant voir [figure : 3.2](#), donc l'intégration spatiale de l'équation 3.10 s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dt} \Delta x \Delta y + [(U\phi)_e - (U\phi)_w] \Delta y + [(V\phi)_n - (V\phi)_s] \Delta x = \\ \left[ \left( D \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e - \left( D \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w \right] \Delta y + \left[ \left( D \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_n - \left( D \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s \right] \Delta x \end{aligned} \quad (3.11)$$

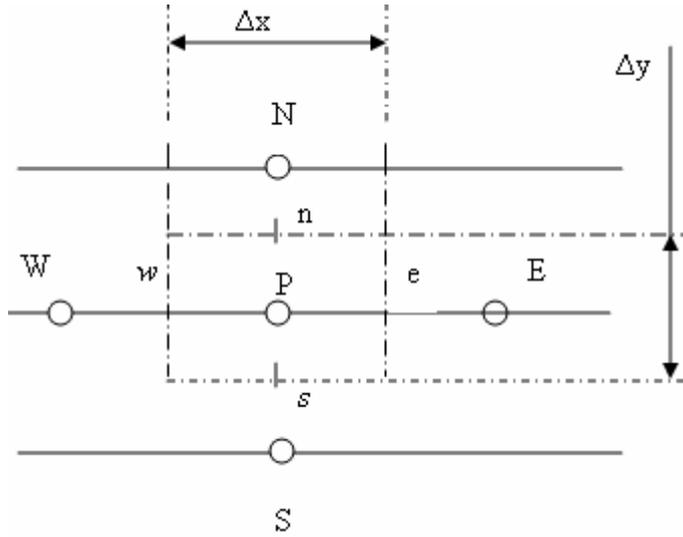


Figure 3.2 : volume de contrôle

En tenant compte que les variables scalaires sont définis au centre de volume de contrôle (maille) tandis que les variables en vecteurs sont définis sur les faces de la maille, donc en appliquant un schéma de différence centrée sur le variable  $\Phi$  pour les maille intérieurs du domaine de calcul l'équation 3.11 s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dt} \Delta x \Delta y + \left[ U_e \left( \frac{\phi_E + \phi_P}{2} \right) - U_w \left( \frac{\phi_W + \phi_P}{2} \right) \right] \Delta y + \left[ V_n \left( \frac{\phi_N + \phi_P}{2} \right) - V_s \left( \frac{\phi_S + \phi_P}{2} \right) \right] \Delta x = \\ \left[ D_e \left( \frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x} \right) - D_w \left( \frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta x} \right) \right] \Delta y + \left[ D_n \left( \frac{\phi_N - \phi_P}{\Delta y} \right) - D_s \left( \frac{\phi_P - \phi_S}{\Delta y} \right) \right] \Delta x \end{aligned} \quad (3.12)$$

En prenant un coefficient de diffusion constant l'équation 3.12 s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dt} \Delta x \Delta y + \frac{\Delta y}{2} [U_e (\phi_E + \phi_P) - U_w (\phi_W + \phi_P)] + \frac{\Delta x}{2} [V_n (\phi_N + \phi_P) - V_s (\phi_S + \phi_P)] = \\ \frac{D \cdot \Delta y}{\Delta x} [\phi_E - 2\phi_P + \phi_W] + \frac{D \cdot \Delta x}{\Delta y} [\phi_N - 2\phi_P + \phi_S] \end{aligned} \quad (3.13)$$

### 3.2.2 - Discrétisation de la vitesse de mélange

Tandis que les vitesses sont localisées sur les faces de la maille, donc à partir de l'équation (2.6), les vitesses sur les faces de la maille  $p$  s'écrivent :

- Pour la composante horizontale

$$\begin{aligned} U_e &= -\Gamma \frac{P_E - P_P}{\Delta x} \\ U_w &= -\Gamma \frac{P_P - P_W}{\Delta x} \end{aligned} \quad (3.14)$$

- Pour la composante verticale

$$\begin{aligned} V_n &= -\Gamma \frac{P_N - P_P}{\Delta y} \\ V_s &= -\Gamma \frac{P_P - P_S}{\Delta y} \end{aligned} \quad (3.15)$$

### 3.2.3 - Formulation des schémas explicite et implicite

Le terme temporelle de l'équation semi discrète (3.13) peut être discrétiser dans le temps soit par la méthode explicite :

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_P^t}{\Delta t}$$

Pour alléger l'écriture on note  $\phi_P^{t+\Delta t} = \phi_P^t$  et  $\phi_P^t = \phi_P$  donc l'équation (3.13) s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\phi_P^t - \phi_P}{\Delta t} \Delta x \Delta y + \frac{\Delta y}{2} [U_e(\phi_E + \phi_P) - U_w(\phi_W + \phi_P)] + \frac{\Delta x}{2} [V_n(\phi_N + \phi_P) - V_s(\phi_S + \phi_P)] = \\ \frac{D \cdot \Delta y}{\Delta x} [\phi_E - 2\phi_P + \phi_W] + \frac{D \cdot \Delta x}{\Delta y} [\phi_N - 2\phi_P + \phi_S] \\ \phi_P^t = -\frac{\Delta t}{2\Delta x} [U_e(\phi_E + \phi_P) - U_w(\phi_W + \phi_P)] - \frac{\Delta t}{2\Delta y} [V_n(\phi_N + \phi_P) - V_s(\phi_S + \phi_P)] \\ \frac{D \cdot \Delta t}{(\Delta x)^2} [\phi_E - 2\phi_P + \phi_W] + \frac{D \cdot \Delta t}{(\Delta y)^2} [\phi_N - 2\phi_P + \phi_S] + \phi_P \end{aligned} \quad (3.16)$$

Ou bien par la méthode implicite le terme temporel s'écrit :

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_P^t}{\Delta t}$$

Pour alléger l'écriture on note  $\phi_P^{t+\Delta t} = \phi_P$  et  $\phi_P^t = \phi_P^0$  donc l'équation (3.13) s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\phi_P - \phi_P^0}{\Delta t} \Delta x \Delta y + \frac{\Delta y}{2} [U_e(\phi_E + \phi_P) - U_w(\phi_W + \phi_P)] + \frac{\Delta x}{2} [V_n(\phi_N + \phi_P) - V_s(\phi_S + \phi_P)] = \\ \frac{D \cdot \Delta y}{\Delta x} [\phi_E - 2\phi_P + \phi_W] + \frac{D \cdot \Delta x}{\Delta y} [\phi_N - 2\phi_P + \phi_S] \\ \phi_P + \frac{\Delta t}{2\Delta x} [U_e(\phi_E + \phi_P) - U_w(\phi_W + \phi_P)] + \frac{\Delta t}{2\Delta y} [V_n(\phi_N + \phi_P) - V_s(\phi_S + \phi_P)] \\ - \frac{D \cdot \Delta t}{(\Delta x)^2} [\phi_E - 2\phi_P + \phi_W] - \frac{D \cdot \Delta t}{(\Delta y)^2} [\phi_N - 2\phi_P + \phi_S] = \phi_P^0 \end{aligned}$$

Pour alléger l'écriture on pose :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta t}{2\Delta x} = G \quad , \quad \frac{\Delta t}{2\Delta y} = E \\ \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} = L \quad , \quad \frac{\Delta t}{(\Delta y)^2} = Q \end{aligned}$$

Donc l'équation précédente s'écrit :

$$\begin{aligned} \phi_P + GU_e(\phi_E + \phi_P) - GU_w(\phi_W + \phi_P) + EV_n(\phi_N + \phi_P) - EV_s(\phi_S + \phi_P) \\ - LD[\phi_E - 2\phi_P + \phi_W] - QD[\phi_N - 2\phi_P + \phi_S] = \phi_P^0 \\ (GU_e + EV_n - GU_w - EV_s + 2LD + 2QD + 1)\phi_P + (GU_e - LD)\phi_E \\ - (GU_w + LD)\phi_W + (EV_n - QD)\phi_N - (EV_s + QD)\phi_S = \phi_P^0 \end{aligned} \quad (3.17)$$

### 3.2.4- Formulation de la méthode de balayage ligne par ligne

Pour appliquer le balayage ligne par ligne on suppose les valeurs de la variable  $\Phi$  aux positions Est et Ouest sont connues et on leur donne les valeurs de temps précédent donc l'équation (3.17) prend la forme :

$$\begin{aligned} (GU_e + EV_n - GU_w - EV_s + 2LD + 2QD + 1)\phi_P \\ + (EV_n - QD)\phi_N - (EV_s + QD)\phi_S = \phi_P^0 - (GU_e - LD)\phi_E^0 + (GU_w + LD)\phi_W^0 \end{aligned} \quad (3.18)$$

### 3.2.5- Application sur les équations de conservation avec le schéma implicite

#### 3.2.5.1 - Application sur l'équation de continuité

En appliquant la forme de l'équation (3.18) sur l'équation de continuité pour les mailles à l'intérieur de domaine de calcul on obtient :

$$(GU_e + EV_n - GU_w - EV_s + 1)\rho_P + EV_n\rho_N - EV_s\rho_S = \rho_P^0 - GU_e\rho_E^0 + GU_w\rho_W^0 \quad (3.19)$$

Pour faciliter le calcul numérique on introduit les indices  $i$  et  $j$  aux locations correspondantes selon la figure 3.3 donc l'équation (3.19) s'écrit :

$$(GU_{i,j} + EV_{i,j} - GU_{i-1,j} - EV_{i,j-1} + 1)\rho_{i,j} + EV_{i,j}\rho_{i,j+1} - EV_{i,j-1}\rho_{i,j-1} = \rho_{i,j}^0 - GU_{i,j}\rho_{i+1,j}^0 + GU_{i-1,j}\rho_{i-1,j}^0 \quad (3.20)$$

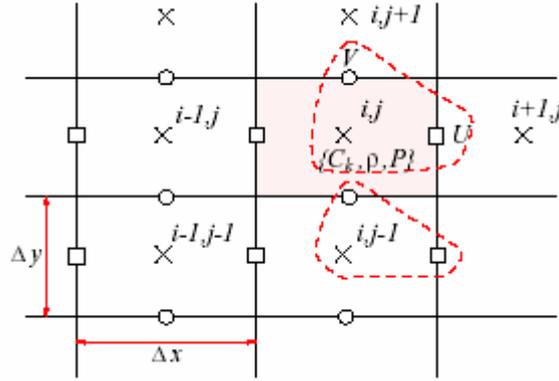


Figure 3.3. - Le maillage et l'emplacement des inconnus

### 3.2.5.2 - Application sur l'équation de conservation des espèces

En appliquant la forme de l'équation (3.18) sur l'équation de conservation des espèces pour les mailles à l'intérieur de domaine de calcul on obtient :

$$(GU_e + EV_n - GU_w - EV_s + 2LD + 2QD + 1)\phi_p + (EV_n - QD)\phi_N - (EV_s + QD)\phi_S = \phi_p^0 - (GU_e - LD)\phi_E^0 + (GU_w + LD)\phi_W^0$$

$$(GU_{i,j} + EV_{i,j} - GU_{i-1,j} - EV_{i,j-1} + 2LD + 2QD + 1)C_{k;i,j} + (EV_{i,j} - QD)C_{k;i,j+1} - (EV_{i,j-1} + QD)C_{k;i,j-1} = C_{k;i,j}^0 - (GU_{i,j} - LD)C_{k;i+1,j}^0 + (GU_{i-1,j} + LD)C_{k;i-1,j}^0 \quad (3.22)$$

Remarque : pour alléger l'écriture on a gardé la lettre  $D$  comme coefficient de diffusion au lieu d'écrire  $D_k^{eff}$

### 3.2.5.3 – Introduction des conditions aux limites à la frontière sud

Pour les mailles situés aux frontières sud du domaine de calcul les équations de conservations nécessitent des traitement particuliers par conséquent elles prennent des formes différentes aux celles de l'intérieur du domaine de calcul. En réarrangeant l'équation (3.16) à une forme sans l'interpolation de différence centrée et avec une apparition distincte des flux diffusifs :

$$\phi_p + 2GU_e\phi_e - 2GU_w\phi_w + 2EV_n\phi_n - 2EV_s\phi_s - L\Delta x \left[ D \frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x} - D \frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta x} \right] - Q\Delta y \left[ D \frac{\phi_N - \phi_P}{\Delta y} - D \frac{\phi_P - \phi_S}{\Delta y} \right] = \phi_p^0 \quad (3.23)$$

**A - A l'entrée d'air** Pour  $y = 0$   $0 \leq x \leq W_1$  ( $0 \leq i \leq m_R, j = 1$ )

A l'entrée d'air, il s'agit d'une frontière perméable où on applique des conditions aux limites de type Dirichlet sur la face *Sud* voir figure 3.4, et puisque on a opté à un écoulement bidimensionnel donc on prend les valeurs moyennes des variables au canal comme condition d'entrée au GDL :

$$\begin{aligned} C_k &= \overline{C_k} = 0.5(C_k^{in} + C_k^{out}) \\ C &= \overline{C} \\ \rho &= \overline{\rho} \end{aligned}$$

Le composante verticale des vitesses sur la face sud est donnée par :

$$V_{s,0} = \Gamma \frac{\overline{C} - C_p}{\Delta y} \quad \text{ou} \quad V_{i,0} = \Gamma \frac{\overline{C} - C_{i,j}}{\Delta y}$$

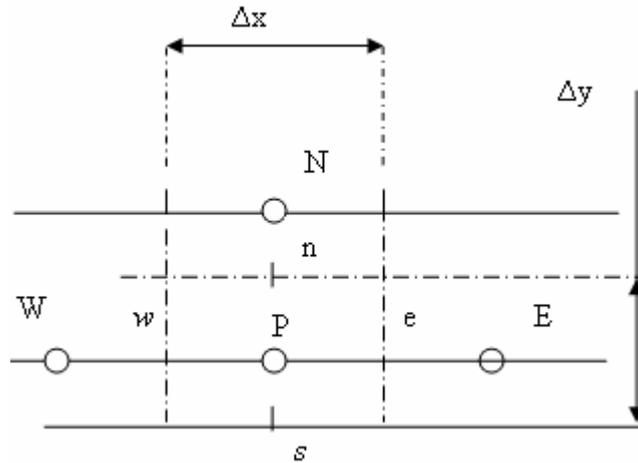


Figure 3.4 : la frontière d'entrée

**B - Sur la plaque** Pour  $y = 0$   $W_1 \leq x \leq W/2$  ( $m_R \leq i \leq m_x/2, j = 1$ )

Ce segment est sur la surface de la plaque collectrice de courant qui est une frontière non perméable (la paroi) on applique les conditions de flux nul et l'imperméabilité des vitesses sur les faces *Sud*.

$$\begin{aligned} V_s &= 0 \\ \left[ D \frac{\partial C_k}{\partial y} \right]_s &= 0 \end{aligned}$$

### 3.2.5.4 - Application des conditions aux limites sud sur l'équation de continuité

Pour l'équation de continuité on a pas de flux diffusif l'équation (3.23) s'écrit :

$$-\rho_p + 2GU_e \rho_e - 2GU_w \rho_w + 2EV_n \rho_n - 2EV_s \rho_s = -\rho_p^0 \quad (3.24)$$

**A - A l'entrée d'air** Pour  $y = 0$   $0 \leq x \leq W_1$  ( $0 \leq i \leq m_R, j = I$ )

$$\begin{aligned}\rho_s &= \bar{\rho} \\ V_s &= V_{s0}\end{aligned}$$

En appliquant respectivement une interpolation à différences centrées, un schéma implicite et un balayage ligne par ligne sur l'équation (3.24) on obtient :

$$\rho_P + GU_e(\rho_E + \rho_P) - GU_w(\rho_W + \rho_P) + EV_n(\rho_N + \rho_P) - 2EV_{s0}\bar{\rho} = \rho_P^0$$

$$\rho_P + GU_e(\rho_E + \rho_P) - GU_w(\rho_W + \rho_P) + EV_n(\rho_N + \rho_P) - 2EV_{s0}\bar{\rho} = \rho_P^0$$

$$(EV_n - GU_w + GU_e + 1)\rho_P + GU_e\rho_E - GU_w\rho_W + EV_n\rho_N - 2EV_{s0}\bar{\rho} = \rho_P^0$$

$$(EV_n - GU_w + GU_e + 1)\rho_P + EV_n\rho_N = \rho_P^0 - GU_e\rho_E^0 + GU_w\rho_W^0 + 2EV_{s0}\bar{\rho} \quad (3.25)$$

$$(EV_{i,j} - GU_{i-1,j} + GU_{i,j} + 1)\rho_{i,j} + EV_{i,j}\rho_{i,j+1} = \rho_{i,j}^0 - GU_{i,j}\rho_{i+1,j}^0 + GU_{i-1,j}\rho_{i-1,j}^0 + 2EV_{i,0}\bar{\rho}$$

**B - Sur la plaque** Pour  $y = 0$   $W_1 \leq x \leq W/2$  ( $m_R \leq i \leq m_x/2, j = I$ )

Puisque la vitesse verticale sur la plaque est nulle donc de même comme l'équation (3.25) mais avec  $V_{s0}=0$ , on obtient :

$$(EV_n - GU_w + GU_e + 1)\rho_P + EV_n\rho_N = \rho_P^0 - GU_e\rho_E^0 + GU_w\rho_W^0 \quad (3.26)$$

$$(EV_{i,j} - GU_{i-1,j} + GU_{i,j} + 1)\rho_{i,j} + EV_{i,j}\rho_{i,j+1} = \rho_{i,j}^0 - GU_{i,j}\rho_{i+1,j}^0 + GU_{i-1,j}\rho_{i-1,j}^0$$

### 3.2.5.5 - Application des conditions aux limites sud sur les équations de concentrations

**A - A l'entrée d'air** Pour  $y = 0$   $0 \leq x \leq W_1$  ( $0 \leq i \leq m_R, j = I$ )

- la vitesse  $V_s = V_{s0}$

- les concentrations  $C_{k;s} = C_{k;S} = \bar{C}_k$

Donc l'équation (3.23) s'écrit

$$\begin{aligned}C_{k;P} + 2GU_e C_{k;e} - 2GU_w C_{k;w} + 2EV_n C_{k;n} - 2EV_{s0}\bar{C}_k \\ - LD[C_{k;E} - 2C_{k;P} + C_{k;W}] - QD[C_{k;N} - 2C_{k;P} + \bar{C}_k] = C_{k;P}^0\end{aligned}$$

En appliquant respectivement une interpolation à différences centrées, un schéma implicite et un balayage ligne par ligne sur l'équation (3.24) on obtient :

$$\begin{aligned}
& C_{k;P} + GU_e(C_{k;E} + C_{k;P}) - GU_w(C_{k;W} + C_{k;P}) + EV_n(C_{k;N} + C_{k;P}) - EV_{s0}\bar{C}_k \\
& - LD[C_{k;E} - 2C_{k;P} + C_{k;W}] - QD[C_{k;N} - 2C_{k;P} + \bar{C}_k] = C_{k;P}^0 \\
& (EV_n - GU_w + GU_e + 2LD + 2QD + 1)C_{k;P} + (GU_e - LD)C_{k;E} - (LD + GU_w)C_{k;W} \\
& + (EV_n - QD)C_{k;N} = C_{k;P}^0 + EV_{s0}\bar{C}_k + QD\bar{C}_k \\
& (EV_n - GU_w + GU_e + 2LD + 2QD + 1)C_{k;P} + (EV_n - QD)C_{k;N} = \\
& C_{k;P}^0 + EV_{s0}\bar{C}_k + QD\bar{C}_k - (GU_e - LD)C_{k;E}^0 + (LD + GU_w)C_{k;W}^0 \tag{3.27} \\
& (EV_{i,j} - GU_{i-1,j} + GU_{i,j} + 2LD + 2QD + 1)C_{k;i,j} + (EV_{i,j} - QD)C_{k;i,j+1} = \\
& C_{k;i,j}^0 + EV_{s0}\bar{C}_k + QD\bar{C}_k - (GU_{i,j} - LD)C_{k;i,j+1}^0 + (LD + GU_{i-1,j})C_{k;i-1,j}^0
\end{aligned}$$

**B - Sur la plaque** Pour  $y = 0$   $W_1 \leq x \leq W/2$  ( $m_R \leq i \leq m_x/2$ ,  $j = 1$ )

De même comme l'équation (3.27) mais avec  $V_{s0} = 0$  et  $\left[ D \frac{\partial C_k}{\partial y} \right]_s = 0$  on obtient :

$$\begin{aligned}
& (EV_n - GU_w + GU_e + 2LD + QD + 1)C_{k;P} + (EV_n - QD)C_{k;N} = \\
& C_{k;P}^0 - (GU_e - LD)C_{k;E}^0 + (LD + GU_w)C_{k;W}^0 \tag{3.28} \\
& (EV_{i,j} - GU_{i-1,j} + GU_{i,j} + 2LD + QD + 1)C_{k;i,j} + (EV_{i,j} - QD)C_{k;i,j+1} = \\
& C_{k;i,j}^0 - (GU_{i,j} - LD)C_{k;i,j+1}^0 + (LD + GU_{i-1,j})C_{k;i-1,j}^0
\end{aligned}$$

### 3.2.5.6 - Introduction des conditions aux limites à la frontière Nord

$$- y = H \quad (j = m_y)$$

De la même façon précédente on traite les faces Nord des mailles frontalières avec la couche catalyseur voir figure 3.5. Cette couche est supposé comme un épaisseur très fin où la réaction électrochimique se passe d'une façon instantanée, à cet effet les vitesses sont nulles et les flux diffusifs des espèces sont reliés à la densité du courant local, donc on a :

$$V_n = 0$$

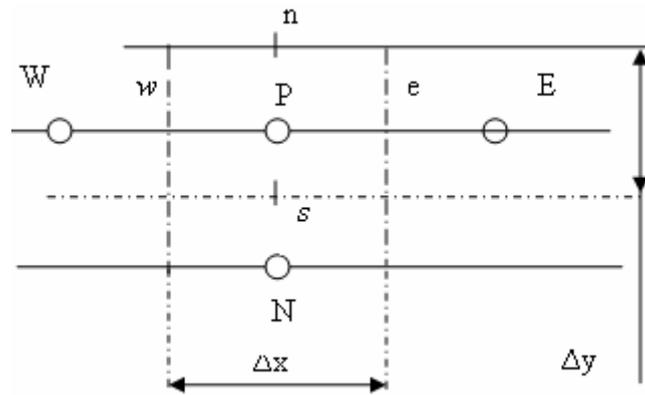


Figure 3.5 : la frontière avec la couche de catalyseur

Le flux diffusif de l'oxygène est relié à la densité du courant local par loi de Fik, mais pour le flux inverse de vapeur d'eau c'est le double de celle de l'oxygène et on ajoute en plus la quantité nette transférée à travers la membrane [16] :

$$J_o = \frac{I}{4F} \quad (3.29)$$

$$J_v = -\frac{(1+2\alpha)I}{2F} \quad (3.30)$$

La densité de courant  $I$  varie sur la direction  $x$  autour d'une valeur moyenne  $I_{avg}$  suivant la courbe donnée par BAO C. [15] voir figure 3.6.

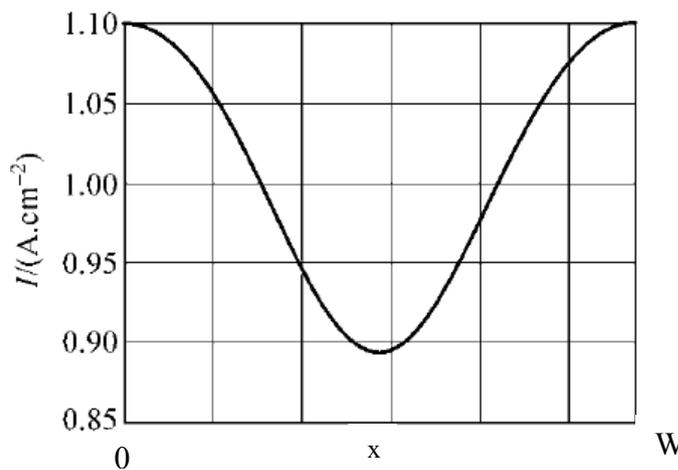


Figure 3.6 : la courbe de densité du courant

Pour déterminer cette fonction on fait une assimilation par un polynôme de deuxième degré en fonction de la variable  $x$  sur l'intervalle  $x=0$  et  $x=W/2$  :

- Au point  $x=0$  ,  $I = I_{avg} + 0,10$
- Au point  $x=W/2$  ,  $I = I_{avg} - 0,90$

$$I(x) = I_{avg} + 0,10 - 0,8 \frac{x^2}{W^2}$$

$$I(i) = I_{avg} + 0,10 - 0,8 \frac{i^2}{m_x^2}$$

### 3.2.5.7 - Application des conditions aux limites Nord sur l'équation de continuité

Pour l'équation de continuité on n'a pas de flux diffusif donc l'équation (3.23) s'écrit :

$$\rho_P + 2GU_e \rho_e - 2GU_w \rho_w - 2EV_s \rho_s + 2EV_n \rho_n = \rho_P^0$$

On procède aux mêmes étapes comme la frontière sud on obtient :

$$\begin{aligned} \rho_P + GU_e(\rho_E + \rho_P) - GU_w(\rho_W + \rho_P) - EV_s(\rho_S + \rho_P) &= \rho_P^0 \\ (GU_e - GU_w - EV_s + 1)\rho_P + GU_e \rho_E - GU_w \rho_W - EV_s \rho_S &= \rho_P^0 \\ (GU_e - GU_w - EV_s + 1)\rho_P - EV_s \rho_S &= \rho_P^0 - GU_e \rho_E^0 + GU_w \rho_W^0 \\ (GU_e - GU_w - EV_s + 1)\rho_P - EV_s \rho_S &= \rho_P^0 - GU_e \rho_E^0 + GU_w \rho_W^0 \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$(GU_{i,j} - GU_{i-1,j} - EV_{i,j-1} + 1)\rho_{i,j} - EV_{i,j-1}\rho_{i,j-1} = \rho_{i,j}^0 - GU_{i,j}\rho_{i+1,j}^0 + GU_{i-1,j}\rho_{i-1,j}^0$$

### 3.2.5.8 - Application des conditions aux limites Nord sur les équations de concentrations

Les conditions sont :

$$\begin{aligned} V_n &= 0 \\ J_o &= D \frac{\partial C_o}{\partial y} = \frac{I}{4F} \\ N_v &= D \frac{\partial C_v}{\partial y} = -\frac{(1+2\alpha)I}{2F} \\ I(i) &= I_{avg} + 0,10 - 0,8 i^2 / m_x^2 \end{aligned}$$

On applique ces conditions sur l'équation (3.23) on obtient :

$$\begin{aligned} C_P + GU_e(C_E + C_P) - GU_w(C_W + C_P) - EV_s(C_S + C_P) \\ + 2EV_n C_n - LD[C_E - 2C_P + C_W] - 2EJ_k + QD(C_P - C_S) &= C_P^0 \\ (GU_e - GU_w - EV_s + QD + 2LD + 1)C_P + (GU_e - LD)C_E \\ - (GU_w + LD)C_W - (EV_s + QD)C_S - 2E(J_k - V_n C_n) &= C_P^0 \\ (GU_e - GU_w - EV_s + QD + 2LD + 1)C_P - (EV_s + QD)C_S &= \\ C_P^0 + 2EJ_k - (GU_e - LD)C_E^0 + (GU_w + LD)C_W^0 & \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} (GU_{i,j} - GU_{i-1,j} - EV_{i,j-1} + QD + 2LD + 1)C_{k;i,j} - (EV_{i,j-1} + QD)C_{k;i,j-1} &= \\ C_{i,j}^0 + 2EJ_{k;i} - (GU_{i,j} - LD)C_{k;i+1,j}^0 + (GU_{i-1,j} + LD)C_{i-1,j}^0 & \end{aligned}$$

### 3.2.5.9 - Les conditions aux limites aux niveaux des axes de symétries

Sur les axes  $x = 0$ , et  $x = W/2$  ( $i = 0$  et  $i = m_x/2$ )

En supposant que la solution est périodique dans la direction des  $x$ , donc ces axes sont des axes de symétries, dans ce cas on applique la condition de symétrie :

$$\begin{aligned} U_{0,j} &= U_{\frac{m_x}{2},j} = 0 \\ V_{0,j} &= V_{1,j} \quad , \quad V_{\frac{m_x}{2},j} = V_{\frac{m_x}{2}+1,j} \\ \rho_{0,j} &= \rho_{1,j} \quad , \quad \rho_{\frac{m_x}{2},j} = \rho_{\frac{m_x}{2}+1,j} \\ C_{k;0,j} &= C_{k;1,j} \quad , \quad C_{k;\frac{m_x}{2},j} = C_{k;\frac{m_x}{2}+1,j} \end{aligned}$$

### 3.2.6 - Solution des équations des conservations par la méthode explicite

En choisissant l'application d'un schéma explicite pour la résolution des équations des conservations qui exige un pas de temps extrêmement petit pour que la solution numérique demeure stable. Cette restriction délicate de pas de temps peut être déterminée en utilisant le critère de stabilité pour une discrétisation explicite centrée deuxième ordre de l'équation de convection-diffusion. Dans notre modèle d'écoulement en milieu poreux, les termes convectifs dans les équations prennent réellement une forme semblable aux termes diffusives qui sont en deuxièmes dérivés. Par conséquent, quand on procède à la linéarisation des équations et on applique la condition de stabilité pour des schémas centrés, on constate que la restriction de pas de temps s'exprime par l'inégalité suivante [2] :

$$\Delta t \leq \min\left(\frac{1}{D}, \frac{1}{\Gamma C}, \frac{1}{\Gamma C X}\right) \left( \frac{2}{(\Delta x)^2} + \frac{2}{(\Delta y)^2} \right)^{-1} \quad (3.32)$$

Tel que pour les concentrations des espèces on a  $(1/D)$  pour la diffusion et  $(1/\Gamma C X)$  pour la convection, tandis que pour l'équation de continuité on a que la convection  $(1/\Gamma C)$ .

#### 3.2.6.1 - Solution de l'équation de continuité

En appliquant sur l'équation de continuité un schéma explicite on obtient :

$$\frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} (\rho_p^t - \rho_p) + (\rho_e U_e - \rho_w U_w) \Delta y + (\rho_n V_n - \rho_s V_s) \Delta x = 0$$

$\rho^t$  : indique la densité au temps  $t + \Delta t$

$\rho$  : indique la densité au temps  $t$

En appliquant une approximation à différences centrées pour la variable  $\rho$  sur les faces de volume de contrôle [3] on obtient :

$$\begin{aligned}
& \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} \rho_P^t + \frac{1}{2} (\mathbf{u}_e \rho_P + \rho_E \mathbf{u}_e - \rho_P \mathbf{u}_w - \rho_W \mathbf{u}_w) \Delta y \\
& + \frac{1}{2} (\rho_P \mathbf{v}_n + \rho_N \mathbf{v}_n - \rho_P \mathbf{v}_s - \rho_S \mathbf{v}_s) \Delta x - \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} \rho_P = 0 \\
\rho_P^t &= -G(\mathbf{u}_e \rho_P + \rho_E \mathbf{u}_e - \rho_P \mathbf{u}_w - \rho_W \mathbf{u}_w) - E(\rho_P \mathbf{v}_n - \rho_P \mathbf{v}_s - \rho_S \mathbf{v}_s) + \rho_P \\
\rho_{i,j}^t &= -G(\mathbf{u}_{i,j} \rho_{i,j} + \rho_{i+1,j} \mathbf{u}_{i,j} - \rho_{i,j} \mathbf{u}_{i-1,j} - \rho_{i-1,j} \mathbf{u}_{i-1,j}) \\
& - E(\rho_{i,j} \mathbf{v}_{i,j} - \rho_{i,j} \mathbf{v}_{i,j-1} - \rho_{i,j-1} \mathbf{v}_{i,j-1}) + \rho_{i,j}
\end{aligned} \tag{3.33}$$

### 3.2.6.2 - Solution des équations de concentrations des espèces

En appliquant sur l'équation de conservation des espèces un schéma explicite sur le terme temporel et une formulation à différences centrées pour la variable  $C_k$  sur les faces de volume de contrôle on obtient :

$$\begin{aligned}
& \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t} (C_{k;P}^t - C_{k;P}) + \Delta y (C_{k;E} U_e - C_{k;W} U_w) + \Delta x (C_{k;N} V_n - C_{k;S} V_s) = \\
& \frac{\Delta y D}{\Delta x} (C_{k;E} - 2C_{k;P} + C_{k;W}) + \frac{\Delta x D}{\Delta y} (C_{k;N} - 2C_{k;P} + C_{k;S}) \\
C_{k;P}^t &= -2G \left( \frac{C_{k;P} + C_{k;E}}{2} \mathbf{u}_e - \frac{C_{k;P} + C_{k;W}}{2} \mathbf{u}_w \right) \\
& - 2E \left( \frac{C_{k;P} + C_{k;N}}{2} \mathbf{v}_n - \frac{C_{k;P} + C_{k;S}}{2} \mathbf{v}_s \right) \\
& + LD(C_{k;E} - 2C_{k;P} + C_{k;W}) + QD(C_{k;N} - 2C_{k;P} + C_{k;S}) + C_{k;P} \\
C_{k;P}^t &= -G(C_{k;i,j} \mathbf{u}_{i,j} + C_{k;i+1,j} \mathbf{u}_{i,j} - C_{k;i,j} \mathbf{u}_{i-1,j} - C_{k;i-1,j} \mathbf{u}_{i-1,j}) \\
& - E(C_{k;i,j} \mathbf{v}_{i,j} + C_{k;i,j+1} \mathbf{v}_{i,j} - C_{k;i,j} \mathbf{v}_{i,j-1} - C_{k;i,j-1} \mathbf{v}_{i,j-1}) \\
& + DL(C_{k;i+1,j} - 2C_{k;i,j} + C_{k;i-1,j}) + DQ(C_{k;i,j+1} - 2C_{k;i,j} + C_{k;i,j-1}) + C_{k;i,j}
\end{aligned} \tag{3.34}$$

### 3.2.6.3 - Les conditions aux limites

Pour les conditions aux limites on procède de la même façon présentée dans la méthode implicite tout en prenant les particularités de la forme des équations.

#### a) À l'entrée d'air

##### a.1) l'équation de continuité

$$\begin{aligned}
\rho_P^t &= -G(\rho_P U_e + \rho_E U_e - \rho_P U_w - \rho_W U_w) \\
& - E(\rho_P V_n + \rho_N V_n) + (\rho_S V_s) \Delta x + \rho_P
\end{aligned} \tag{3.35}$$

$$\begin{aligned}\rho_{i,1}^t &= -G(\rho_{i,1}U_{i,1} + \rho_{i+1,1}U_{i,1} - \rho_{i,1}U_{i-1,1} - \rho_{i-1,1}U_{i-1,1}) \\ &\quad - E(\rho_{i,1}V_{i,1} + \rho_{i,2}V_{i,1}) + (\bar{\rho}V_{s0}) + \rho_{i,1}\end{aligned}$$

**a.2) l'équation de conservation des espèces**

$$\begin{aligned}C_{k;P}^t &= -G((C_{k;P} + C_{k;E})U_e - (C_{k;P} + C_{k;W})U_w) \\ &\quad - E((C_{k;P} + C_{k;N})V_n - 2C_{k;S}V_s) \\ &\quad + LD(C_{k;E} - 2C_{k;P} + C_{k;W}) + QD(C_{k;N} - 2C_{k;P} + C_{k;S}) + C_{k;P}\end{aligned}\tag{3.36}$$

$$\begin{aligned}C_{k;i,j}^t &= -G(C_{k;i,j}U_{i,j} + C_{k;i+1,j}U_{i,j} - C_{k;i,j}U_{i-1,j} - C_{k;i-1,j}U_{i-1,j}) \\ &\quad - E(C_{k;i,j}V_{i,j} + C_{k;i,j+1}V_{i,j} - 2\bar{C}_kV_{s0}) \\ &\quad + LD(C_{k;i+1,j} - 2C_{k;i,j} + C_{k;i-1,j}) + QD(C_{k;i,j+1} - 2C_{k;i,j} + \bar{C}_k) + C_{k;i,j}\end{aligned}$$

**b) Sur la plaque collectrice**

**b.1) l'équation de continuité**

$$\frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t}(\rho_p^t - \rho_p) + (\rho_e U_e - \rho_w U_w) \Delta y + (\rho_n V_n) \Delta x = 0$$

$$\begin{aligned}\rho_{i,1}^t &= -G(\rho_{i,1}U_{i,1} + \rho_{i+1,1}U_{i,1} - \rho_{i,1}U_{i-1,1} - \rho_{i-1,1}U_{i-1,1}) \\ &\quad - E(\rho_{i,1}V_{i,1} + \rho_{i,2}V_{i,1}) + \rho_{i,1}\end{aligned}\tag{3.37}$$

**b.2) l'équation de conservation des espèces**

$$\begin{aligned}C_{k;i,j}^t &= -G(C_{k;i,j}U_{i,j} + C_{k;i+1,j}U_{i,j} - C_{k;i,j}U_{i-1,j} - C_{k;i-1,j}U_{i-1,j}) \\ &\quad - E(C_{k;i,j}V_{i,j} + C_{k;i,j+1}V_{i,j}) \\ &\quad + LD(C_{k;i+1,j} - 2C_{k;i,j} + C_{k;i-1,j}) + QD(C_{k;i,j+1} - C_{k;i,j}) + C_{k;i,j}\end{aligned}$$

**c) Sur la surface du catalyseur**

**c.1) l'équation de continuité**

$$\frac{\Delta x \Delta y}{\Delta t}(\rho_p^t - \rho_p) + (\rho_e U_e - \rho_w U_w) \Delta y + (\rho_n V_n - \rho_s V_s) \Delta x = 0$$

$$\begin{aligned}\rho_{i,my}^t &= -G(\rho_{i,my}U_{i,my} + \rho_{i+1,my}U_{i,my} - \rho_{i,my}U_{i-1,my} - \rho_{i-1,my}U_{i-1,my}) \\ &\quad + E(\rho_{i,my}V_{i,my-1} + \rho_{i,my-1}V_{i,my-1}) + \rho_{i,my}\end{aligned}\tag{3.38}$$

**c.2) l'équation de conservation des espèces**

A la surface du catalyseur le flux diffusif des espèces est  $J_k$  :

$$C_{k:P}^t = -2G\left(\frac{C_{k:P} + C_{k:E}}{2}U_e - \frac{C_{k:P} + C_{k:W}}{2}U_w\right) + 2E\left(\frac{C_{k:P} + C_{k:S}}{2}\right)V_s \quad (3.39)$$

$$+ LD(C_{k:E} - 2C_{k:P} + C_{k:W}) + 2EJ_k - QD(C_{k:P} - C_{k:S}) + C_{k:P}$$

$$C_{k:i,j}^t = -G(C_{k:i,j}U_{ij} + C_{k:i+1,j}U_{ij} - C_{k:i,j}U_{i-1,j} - C_{k:i-1,j}U_{i-1,j})$$

$$+ E(C_{k:i,j}V_{ij-1} + C_{k:i,j-1}V_{ij-1})$$

$$+ LD(C_{k:i+1,j} - 2C_{k:i,j} + C_{k:i-1,j}) + 2EJ_{k,i} - LQ(C_{k:i,j} - C_{k:i,j-1}) + C_{k:i,j}$$

#### d) Aux axes de symétrie

De la même façon que dans le cas implicite on applique la condition de symétrie au niveau des deux axes de symétries  $x=0$  et  $x=W/2$ .

### 3.2.7 – Formulation de schéma implicite par la méthode Gauss-Seidel

La première formulation de schéma implicite présentée dans la section 3.2.4 où on a utilisé le balayage ligne par ligne est destinée à résoudre le système par la méthode directe TDMA. Mais pour utiliser la méthode itérative de Gauss-Seidel on n'a pas besoin d'effectuer le balayage ligne par ligne, donc en reprenant l'équation (3.17) on obtient :

$$(GU_e + EV_n - GU_w - EV_s + 2LD + 2QD + 1)\phi_P + (GU_e - LD)\phi_E \quad (3.40)$$

$$- (GU_w + LD)\phi_W + (EV_n - QD)\phi_N - (EV_s + QD)\phi_S = \phi_P^0$$

$$(GU_e + EV_n - GU_w - EV_s + 2LD + 2QD + 1)\phi_P = (-GU_e + LD)\phi_E$$

$$+ (GU_w + LD)\phi_W + (-EV_n + QD)\phi_N + (EV_s + QD)\phi_S + \phi_P^0$$

$$a_P\phi_P = a_E\phi_E + a_W\phi_W + a_N\phi_N + a_S\phi_S + b \quad (3.41)$$

$$\text{Avec : } a_P = GU_e + EV_n - GU_w - EV_s + 2LD + 2QD + 1$$

$$a_E = LD - GU_e$$

$$a_W = LD + GU_w$$

$$a_N = QD - EV_n$$

$$a_S = QD + EV_s$$

$$b = \phi_P^0$$

Pour pouvoir appliquer la méthode de Gauss on transforme l'équation 3.41 comme suit :

$$\phi_P = \frac{a_E}{a_P}\phi_E + \frac{a_W}{a_P}\phi_W + \frac{a_N}{a_P}\phi_N + \frac{a_S}{a_P}\phi_S + \frac{b}{a_P} \quad (3.42)$$

### 3.2.7.1 – Application sur l'équation de continuité

$$\rho_P = \frac{a_E}{a_P} \rho_E + \frac{a_W}{a_P} \rho_W + \frac{a_N}{a_P} \rho_N + \frac{a_S}{a_P} \rho_S + \frac{b}{a_P} \quad (3.43)$$

$$\text{Avec : } a_P = GU_e + EV_n - GU_w - EV_s + 1$$

$$a_E = -GU_e$$

$$a_W = GU_w$$

$$a_N = -EV_n$$

$$a_S = EV_s$$

$$b = \rho_P^0$$

### 3.2.7.1 – Application sur l'équation de conservations des espèces

$$C_{k;P} = \frac{a_E}{a_P} C_{k;E} + \frac{a_W}{a_P} C_{k;W} + \frac{a_N}{a_P} C_{k;N} + \frac{a_S}{a_P} C_{k;S} + \frac{b}{a_P} \quad (3.44)$$

$$\text{Avec : } a_P = GU_e + EV_n - GU_w - EV_s + 2LD + 2QD + 1$$

$$a_E = LD - GU_e$$

$$a_W = LD + GU_w$$

$$a_N = QD - EV_n$$

$$a_S = QD + EV_s$$

$$b = C_{k;P}^0$$

### 3.7.3 – Introduction des conditions à la frontière Sud

#### A – A l'entrée d'air

$$\begin{aligned} \phi_P + GU_e(\phi_E + \phi_P) - GU_w(\phi_W + \phi_P) + EV_n(\phi_N + \phi_P) - 2EV_s\phi_s \\ - LD[\phi_E - 2\phi_P + \phi_W] - QD[\phi_N - 2\phi_P + \phi_S] = \phi_P^0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (GU_e + EV_n - GU_w + 2LD + 2QD + 1)\phi_P + (GU_e - LD)\phi_E \\ - (GU_w + LD)\phi_W + (EV_n - QD)\phi_N - 2EV_s\phi_s - QD\phi_S = \phi_P^0 \end{aligned}$$

$$a_P\phi_P = a_E\phi_E + a_W\phi_W + a_N\phi_N + a_S\phi_S + b$$

$$\text{Avec : } a_P = GU_e + EV_n - GU_w + 2LD + 2QD + 1$$

$$a_E = LD - GU_e$$

$$a_W = LD + GU_w$$

$$a_N = QD - EV_n$$

$$a_S = QD$$

$$b = \phi_P^0 + 2EV_s\phi_s$$

$$\text{Avec } \phi_s = \phi_S = \bar{\phi} \quad , \quad V_s = \Gamma \frac{\bar{C} - C_P}{\Delta y}$$

### B – Sur la plaque collectrice

$$\begin{aligned} \phi_P + GU_e(\phi_E + \phi_P) - GU_w(\phi_W + \phi_P) + EV_n(\phi_N + \phi_P) \\ - LD[\phi_E - 2\phi_P + \phi_W] - QD[\phi_N - \phi_P] = \phi_P^0 \end{aligned}$$

$$a_P \phi_P = a_E \phi_E + a_W \phi_W + a_N \phi_N + a_S \phi_S + b$$

$$\text{Avec : } a_P = GU_e + EV_n - GU_w + 2LD + QD + 1$$

$$a_E = LD - GU_e$$

$$a_W = LD + GU_w$$

$$a_N = QD - EV_n$$

$$a_S = 0$$

$$b = \phi_P^0$$

### 3.7.3 – Introduction des conditions à la frontière Nord

$$\begin{aligned} \phi_P + GU_e(\phi_E + \phi_P) - GU_w(\phi_W + \phi_P) - EV_s(\phi_P + \phi_S) \\ - LD[\phi_E - 2\phi_P + \phi_W] - Q\Delta y D \frac{\phi_N - \phi_P}{\Delta y} + QD[\phi_P - \phi_S] = \phi_P^0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_P + GU_e(\phi_E + \phi_P) - GU_w(\phi_W + \phi_P) - EV_s(\phi_P + \phi_S) \\ - LD[\phi_E - 2\phi_P + \phi_W] - Q\Delta y J_k + QD[\phi_P - \phi_S] = \phi_P^0 \end{aligned}$$

$$a_P \phi_P = a_E \phi_E + a_W \phi_W + a_N \phi_N + a_S \phi_S + b$$

$$\text{Avec : } a_P = GU_e - EV_s - GU_w + 2LD + QD + 1$$

$$a_E = LD - GU_e$$

$$a_W = LD + GU_w$$

$$a_N = 0$$

$$a_S = QD + EV_s$$

$$b = \phi_P^0 + Q\Delta y J_k$$

$$J_O = \frac{I}{4F} \quad , \quad J_V = -\frac{(1+2\alpha)I}{2F}$$

### 3.2.7 – Choix de la méthode de calcul

En faisant une comparaison entre l'utilisation de schéma explicite, le schéma implicite avec la méthode de TDMA et le schéma implicite avec la méthode de Gauss-Seidel on remarque que :

La convergence de premier schéma est conditionnée par le pas de temps qui est en fonction des pas spatiales et qui doit être très petit et au dessous d'une limite supérieure durant tous le processus d'itération cela nécessite un nombre important d'itérations qui dépasse les capacité de la machine.

Le schéma implicite avec la méthode de TDMA se caractérise par la solution des systèmes linéaires par la méthode directe qui est très délicate pour les écoulements fortement convectifs. Et puisque notre cas est dominé par la convection avec un nombre de Peclet ( $Pe = D/\Gamma\bar{C}$ ) de l'ordre de  $10^3$  ce qui implique que l'approximation des fonctions scalaires sur les faces des mailles par l'interpolation à différence centrée ne sera plus valable et il faut passer à l'interpolation amont. Ainsi puisque le domaine de calcul est bidimensionnel et les vitesses de l'écoulement forment des angles avec les axes de références, donc cela provoque l'apparition de la fausse diffusion. Cette fausse diffusion nécessite l'application d'une interpolation amont de second ordre ou l'interpolation QUICK qui nécessitent l'association de deux mailles adjacentes pour formuler l'interpolation et en plus on note que la méthode QUICK est conditionnellement stable. Tout cela conduira à une complication de la conception de programme de calcul.

Le schéma implicite avec la méthode de Gauss-Seidel est inconditionnellement stable et facile à programmer, mais puisqu'il est un processus itératif il nécessite une bonne initialisation pour atteindre la convergence dans les limites des capacités de la machine. A cet effet on opte à l'utilisation de ce schéma, mais pour vaincre l'inconvénient de nombre élevé des itérations il est nécessaire de faire une initialisation très proche de l'allure du phénomène physique dans l'état stationnaire.

## 3.3 – Déroulement des étapes de résolution

### 3.3.1 - Calcul des valeurs des variables à l'entrée de GDL

- A l'entrée d'air, et puisque on opte au modèle bidimensionnel donc on considère que le long du canal des gaz elle règne une concentration uniforme des espèces qui est la moyenne arithmétique entre les concentrations de l'entrée et celles de la sortie du canal :

$$C_o = \bar{C}_o = 0.5(C_o^{in} + C_o^{out})$$
$$C_v = \bar{C}_v = 0.5(C_v^{in} + C_v^{out})$$

En connaissant la pression à l'entrée on calcul la concentration de mélange à l'entrée du canal à l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$C = P/RT$$

En connaissant les fractions molaires à l'entrée on calcule les concentrations des espèces à l'entrée :

$$C_o^{in} = X_o^{in} \cdot C$$
$$C_v^{in} = X_v^{in} \cdot C$$

Les concentrations des espèces dans le canal des gaz doivent satisfaire la continuité de l'écoulement donc les fractions molaires à la sorties seront calculées par les formules données par BAO [15] :

$$X_V^{out} = \frac{\xi \cdot X_V^{in} + 0.42(1 + 2\alpha)(1 - X_V^{in})}{\xi + 0.21(1 + 2\alpha)(1 - X_V^{in})}$$

$$X_O^{out} = \frac{0.21(\xi - 1)(1 - X_V^{in})}{\xi + 0.21(1 + 2\alpha)(1 - X_V^{in})}$$

$\xi$  : ratio stoechiométrique de l'air

$\alpha$  : coefficient de transfert net d'eau à travers la membrane

En connaissant la pression à la sortie du canal on calcul la concentration de mélange par la loi des gaz parfait, ensuite on calcule les concentrations des espèces à la sortie.

$$C = P/RT$$

$$C_O^{out} = X_O^{out} \cdot C$$

$$C_V^{out} = X_V^{out} \cdot C$$

Pour le calcul de la densité on utilise l'équation (2.6) :

$$C = [\rho - 4C_O + 10C_V] / 28$$

$$\bar{\rho} = 28\bar{C} + 4\bar{C}_O - 10\bar{C}_V$$

### 3.3.2 - Initialisation des variables sur le domaine de calcul

#### 3.3.2.1 Concentration de l'oxygène et la densité

Pour les concentrations de l'oxygène et la densité de mélange, leurs valeurs décroissent à partir de l'entrée d'air jusqu'à la couche catalyseur, elles sont assumer par deux groupes de droites symétriques par rapport à l'axe  $x=W/2$  (voir figure 3.7), et pour faire une meilleurs approximations, il est plus efficace d'augmenter la puissance du variable dans la direction y car l'activité de phénomène est plus influencé dans cette direction par la réaction chimique, ainsi d'augmenter la puissance dans la direction x pour avoir une élargissement de jet après une élargissement brusque, donc les valeurs d'initialisation seront obtenus comme suit :

##### a) l'oxygène

$$\begin{aligned} \text{- Pour } 0 \leq x \leq W/2 \quad C_O(x, y) &= \bar{C}_O - \bar{C}_O \left[ (y/b)^2 + (x/a)^2 \right] / k \\ \text{- Pour } W/2 \leq x \leq W \quad C_O(x, y) &= \bar{C}_O - \bar{C}_O \left[ (y/b)^2 + ((W-x)/a)^2 \right] / k \end{aligned}$$

On prend  $k=10$  et  $x=i$ ,  $y=j$ ,  $W=m_x$ ,  $b=m_y$ ,  $a=m_x$

##### b) la densité de mélange

- Pour  $0 \leq x \leq W/2$   $\rho(x, y) = \bar{\rho} - \bar{\rho}[(y/b)^2 + (x/a)^2]/k$
- Pour  $W/2 \leq x \leq W$   $\rho(x, y) = \bar{\rho} - \bar{\rho}[(y/b)^2 + ((W-x)/a)^2]/k$

On prend  $k=10$  et  $x=i$ ,  $y=j$ ,  $W=m_x$ ,  $b=m_y$ ,  $a=m_x$

### 3.3.2.2 - Concentration de vapeur d'eau

On procède au même raisonnement précédente mais de sens inverse, c'est à dire que le teneur des concentrations de vapeur d'eau augmente à partir de l'entrée d'air jusqu'à la couche catalyseur, elles sont assumer par deux groupes de courbes symétriques par rapport à l'axe  $x=W/2$ , et les valeurs d'initialisation seront obtenus comme suit :

- Pour  $0 \leq x \leq W/2$   $C_v(x, y) = \bar{C}_v + \bar{C}_v[(y/b)^2 + (x/a)^2]/k$
- Pour  $W/2 \leq x \leq W$   $C_v(x, y) = \bar{C}_v + \bar{C}_v[(y/b)^2 + ((W-x)/a)^2]/k$

On prend  $k=10^2$  et  $x=i$ ,  $y=j$ ,  $W=m_x$ ,  $b=m_y$ ,  $a=m_x$

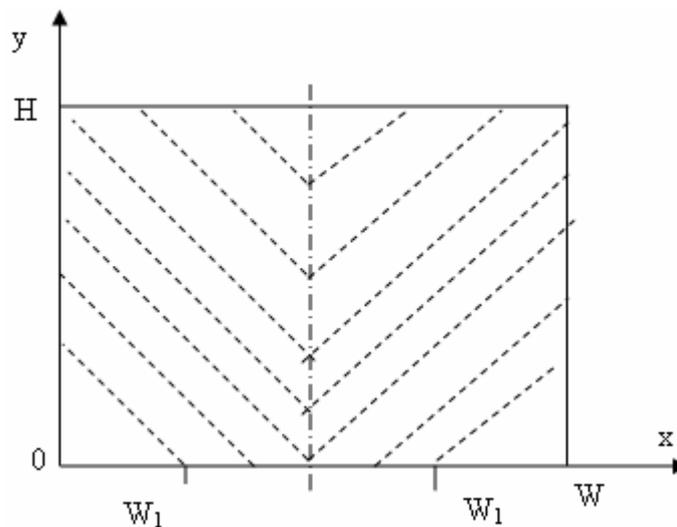


Figure 3.7 : initialisation des variables

### 3.3.3 - Calcul de concentration de mélange

En utilisant l'équation 2.6 on calcul la concentration de mélange :

$$C = [\rho - 4C_o + 10C_v] / M_z$$

$$C_{i,j} = [\rho_{i,j} - 4C_{o,i,j} + 10C_{v,i,j}] / 28$$

### 3.3.4 - Calcul des vitesses de mélange

En utilisant les équations (3.14) et (3.15) on effectue le calcul des composantes de vitesses :

$$U_{i,j} = \Gamma \cdot \frac{C_{i,j} - C_{i+1,j}}{\Delta x}$$

$$V_{i,j} = \Gamma \cdot \frac{C_{i,j} - C_{i,j+1}}{\Delta y}$$

Avec :  $\Gamma = KRT / \varepsilon \mu$

La viscosité de mélange dans la cathode se calcule par la formule [15] :

$$\mu = (\mu_o X_o M_o^{1/2} + \mu_v X_v M_v^{1/2} + \mu_z X_z M_z^{1/2}) / (X_o M_o^{1/2} + X_v M_v^{1/2} + X_z M_z^{1/2})$$

Pour simplification on prend les valeurs moyennes à l'entrée pour les fractions molaires des espèces.

### 3.3.5 - Solution de l'équation de continuité

En utilisant les équations de continuité discrétisés pour les mailles intérieurs et celles pour les frontières, et on applique les conditions des vitesses et les conditions des axes de symétrie, on calcule les valeurs de la densité de mélange sur tout le domaine de calcul.

### 3.3.6 - Solution des équations de concentrations des espèces

En utilisant les équations de concentrations des espèces discrétisés pour les mailles intérieurs et celles pour les frontières, et on applique les conditions des vitesses et les conditions des axes de symétrie, on calcule les valeurs de la les concentrations et les fractions molaires de l'oxygène et la vapeur d'eau sur tout le domaine de calcul.

Le coefficient effectif de la diffusion dans le cathode pour chaque espèce se calcul a l'aide de la formule donnée par Wang et autres [18] :

$$D = D_k^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_k = \varepsilon^{1.5} D_{k0} (T/353)^{1.5} (1/P)$$

Avec  $T$  et  $P$  : la température et la pression moyennes de la pile

$D_{k0}$  : Le coefficient effectif de la diffusion dans les conditions standard

### 3.3.7 – Contrôle de convergence

On contrôle l'erreur relative sur les valeurs calculées de la densité et les concentrations de l'oxygène et la vapeur d'eau. Si l'erreur admissible est n'est pas atteinte on refait les calculs avec les nouvelles valeurs jusqu'à la convergence.

On opte pour une erreur relative maximale de  $4 \times 10^{-4}$

### 3.3.8 - Valeurs des constantes et les paramètres de cas de base

Les paramètres de cas base et les constantes sont présentés dans le tableau 3.1. Ils sont proche de celles du modèle de BAO et autres [15] qui ont travaillé avec des hypothèses presque semblables à notre étude.

Symbole	Désignation	unité	valeur	référence
$H$	Epaisseur de la couche de diffusion	cm	0,03	[15]
$W$	Largeur de la couche de diffusion	cm	0,115	[15]
$mx$	Nombre de maille sur la direction x		16	estimé
$my$	Nombre de maille sur la direction y		12	estimé
$I$	densité de courant moyenne	A/cm <sup>2</sup>	1,0	[15]
$P$	Pression de la cellule	g/cm.s <sup>2</sup>	0,3 10 <sup>6</sup>	[15]
$\varepsilon$	Porosité de couche de diffusion		0,5	[15]
$R$	Constante des gaz parfaits	g cm <sup>2</sup> /mol s <sup>2</sup> °K	8.3145 10 <sup>7</sup>	[2]
$T$	Température de la cellule	°K	343	[15]
$\mu_O$	Viscosité d'oxygène (à T=343°K)	g/cm.s	32,30 10 <sup>-5</sup>	[20]
$\mu_V$	Viscosité de vapeur d'eau (à T=343°K)	g/cm.s	11,72 10 <sup>-5</sup>	[20]
$M_Z$	Viscosité d'azote (à T=343°K)	g/cm.s	20,03 10 <sup>-5</sup>	[20]
$K$	Perméabilité de couche de diffusion	cm <sup>2</sup>	10 <sup>-8</sup>	[2]
$F$	constante de Faraday	C/mol	96487	[15]
$\alpha$	coefficient de transport net de l'eau		0,064	[15]
$X_O^{in}$	Fraction molaire de l'oxygène à l'entrée du canal		0,19	estimé
$X_V^{in}$	Fraction molaire de vapeur d'eau à l'entrée du canal		0,066	[23]
$\xi$	le taux stoichiométrique		2,5	[15]
$D_{OV}$	coefficient de diffusion STD de vapeur eau	cm <sup>2</sup> /s	0,389	[18]
$D_{OO}$	coefficient de diffusion STD d'oxygène	cm <sup>2</sup> /s	0,324	[18]
$\delta P$	Différence de pression entre l'entrée et la sortie du canal	g/cm.s <sup>2</sup>	2	[24]
$m_r$	Nombre de maille dans le demi ouverture du canal		4	estimé

Tableau 3.1 : valeurs des paramètres de cas de base

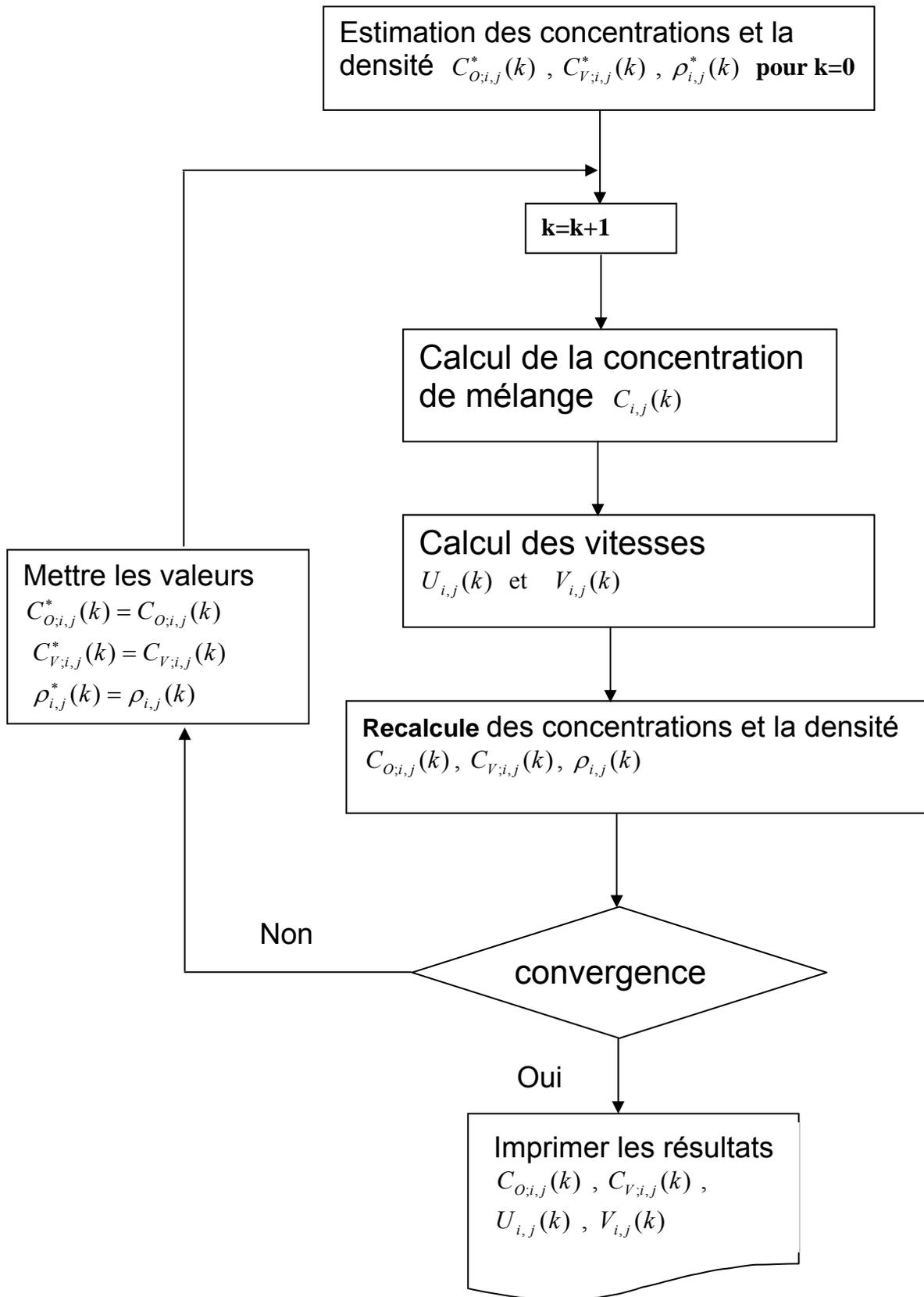
### 3.4 – L'algorithme et le programme de calcul

#### 3.4.1 - L'algorithme

L'algorithme de calcul se déroule selon les étapes suivantes :

- 1 - On estime des valeurs initiales pour les concentrations des espèces (oxygène et vapeur d'eau) et la densité de mélange  $C_{O,i,j}(0)$  et  $C_{V,i,j}(0)$ ,  $\rho_{i,j}(0)$ .
- 2 – On calcul la concentration de mélange  $C_{i,j}(1)$
- 3 – On calcul les vitesses de mélange  $U_{i,j}(1)$  et  $V_{i,j}(1)$
- 4 – On recalcule les concentrations des espèces et la densité de mélange  $C_{O,i,j}(1)$  et  $C_{V,i,j}(1)$ ,  $\rho_{i,j}(1)$ .
- 5 – On effectue un test de convergence sur les concentrations des composants et la densité de mélange, si la condition de stabilité est atteinte on arrête les itérations. Si non on réinitialise avec les résultats précédents et on passe à l'itération suivante jusqu'à un nombre maximum d'itération.

### 3.4.2 – L'organigramme



### 3.4.3 – Résultats numériques

Le programme est écrit en langage Fortran 90. Ce programme est constitué d'un programme principal et de sept sous programmes (subroutines) qui se présentent comme suit :

- Subroutine de calcul des paramètres et les coefficients
- Subroutine de calcul de l'initialisation des variables  $C_O$ ,  $C_V$ ,  $\rho$
- Subroutine de calcul de la concentration de mélange  $C_{i,j}$
- Subroutine de calcul des composantes des vitesses  $U_{i,j}$ ,  $V_{i,j}$
- Subroutine de calcul de la densité de mélange  $\rho_{i,j}$
- Subroutine de calcul de la concentration de l'oxygène  $C_{O;i,j}$
- Subroutine de calcul de la concentration de vapeur d'eau  $C_{V;i,j}$

Les instructions d'impression des résultats sont intégrées dans le programme principal et transférés vers des fichiers avec des extensions PLT et DAT pour effectuer le traçage des contours des fractions molaires des espèces et le profil des vitesses.

L'erreur relative admissible est fixée à  $4 \times 10^{-4}$  pour les trios variables qui sont la densité de mélange et les concentrations des espèces. La limite maximale d'itération est fixée à 1800 qui est un nombre assez élevé car la méthode itérative utilisée exige beaucoup d'itérations, cela est due que cette méthode nécessite le démarrage d'un pas de temps très réduit qui peut être relaxer progressivement. On a choisit le pas de temps initial comme celle de la méthode explicite est qui est en fonction des pas spatiale  $\Delta x$  et  $\Delta y$  qui doivent être sélectionnés soigneusement pour que la convergence soit atteint dans les limites de la capacité de la machine (P4 3GHZ). Par ailleurs le pas de temps initial est proportionnel au nombre sans dimension de Peclet ( $Pe$ ) (rapport entre la diffusion et la convection), donc toute diminution de  $Pe$  entraîne une diminution de pas de temps initial et par conséquent l'allongement de la limite supérieure de la convergence.

On a procédé à un test avec les paramètres de base, avec un maillage de  $\Delta x \times \Delta y = 16 \times 11$  la convergence est atteinte à 1457 itérations, et avec un maillage de  $\Delta x \times \Delta y = 16 \times 12$  la convergence est atteinte à 1646 itérations.

Le subroutine de calcul des paramètres nous permet d'effectuer les variations pour voir les influences des conditions opératoires et les paramètres géométrique, et dans le but d'alléger l'encombrement du programme et éviter l'utilisation des compteurs au paramètres, les résultats de ces variations sont réécrite sur un autres programme pour tracer le graphique de ces évolutions.

Malgré que le régime de l'écoulement est transitoire les résultats intermédiaires entre l'état initial est l'état stationnaire final ne sont pas stockés cela est expliqué par le fait que la méthode itérative de Gauss-seidel occupe plus de mémoire. Donc pour assurer la convergence de processus dans les limites des capacités de la machine on a opté à stocker uniquement les itérations  $n$  et  $(n-1)$  pour effectuer le contrôle de convergence.

D'autre part on précise que la méthode de Gauss-seidel exige la condition d'avoir une matrice à diagonale dominante pour assurer la convergence. Cette condition est prise en considération dès le choix de régime transitoire, car une partie positive de terme transitoire s'ajoute au diagonal de la matrice ce qui renforce la dominance de diagonal.

# CHAPITRE 4

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

## Chapitre 4 : Résultats et discussions

### 4.1 – Profils des concentrations de l'oxygène

Les courbes obtenues sur la figure 4.1 représentent les fractions molaires de l'oxygène dans le GDL, elles montrent une bonne concordance avec les résultats expérimentaux de BAO et autres [15] illustrés sur la figure 4.2. La concentration de l'oxygène décroît le long du sens positif de l'axe des y au fur et mesure que l'oxygène se consomme.

Le rétrécissement de l'entrée d'air par la plaque collectrice conduit au ralentissement de transport de l'oxygène le long du sens positif de l'axe des x à partir de l'entrée jusqu'au la moitié de la plaque et la concentration minimale de l'oxygène se situe sur la surface de couche catalyseur à l'axe passant par la moitié de la plaque collectrice.

La différence de concentration constatée entre les deux modèles au niveau la surface de couche catalyseur est due que le modèle de BAO ne considère pas cette couche comme interface.

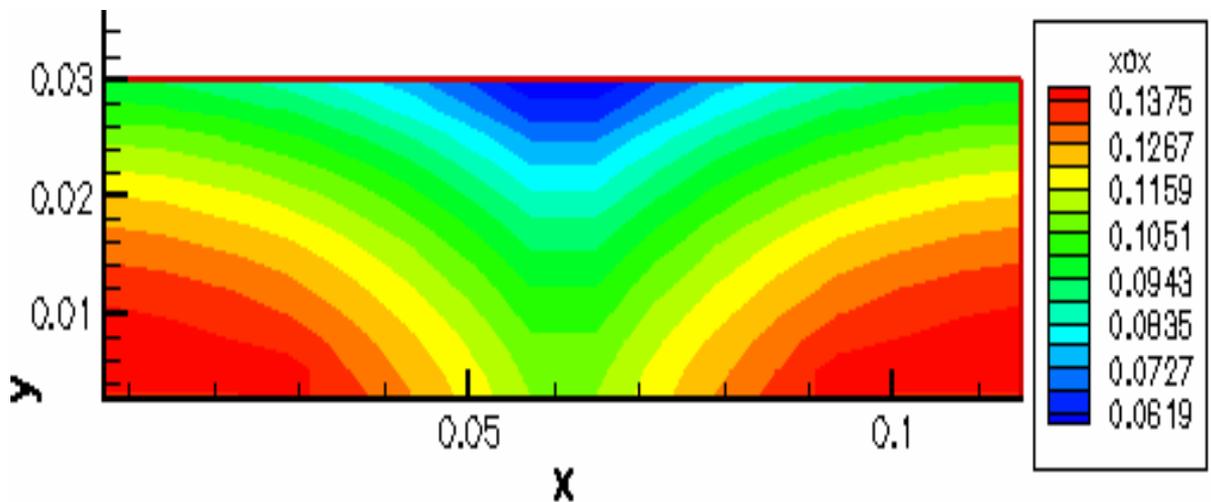


Figure 4.1 : Fraction molaire d'oxygène du présent modèle

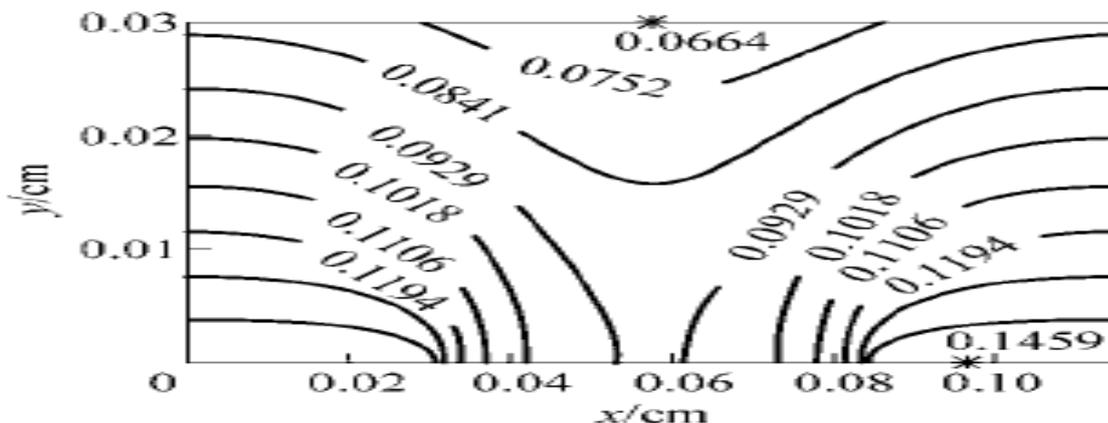


Figure 4.2 : Fraction molaire d'oxygène du modèle de BAO et autres

## 4.2 – Profil des concentrations de la vapeur d'eau

Les courbes obtenues sur la figure 4.3 représentant les fractions molaires de la vapeur d'eau dans le GDL, elles montrent une bonne concordance avec les résultats expérimentaux de BAO et autres illustrés sur la figure 4.4. La concentration de vapeur d'eau croît le long du sens positif de l'axe des y au fur et mesure la vapeur d'eau est produite et atteint la plus forte teneur à la surface de la couche catalyseur sur l'axe de la moitié de la plaque collectrice. Notre hypothèse c'est que l'eau existe uniquement dans son état vapeur, mais quelque soit l'hypothèse, si le taux de réaction chimique est élevé on a une condensation d'eau liquide qui nécessite l'étude d'un écoulement à deux phases. Mais d'après l'analyse de WANG et autres [15] on remarque que l'analyse d'un écoulement monophasique comme notre modèle il reste toujours une meilleure approximation pour la performance de la pile pour les densités de courant de l'ordre  $0,6 \text{ A/cm}^2$  car un excès d'eau liquide dans le GDL peut gêner le transport de l'oxygène vers la couche catalyseur, donc pour remédier ceci on corrige légèrement la porosité pour coïncider avec les résultats expérimentaux. En tous les cas les récentes modèles biphasiques indiquent qu'il y a seulement l'effet de 5% de la saturation d'eau liquide aux densités de courant au delà de  $1,5 \text{ A/cm}^2$ , donc l'influence de l'eau liquide est très faible.

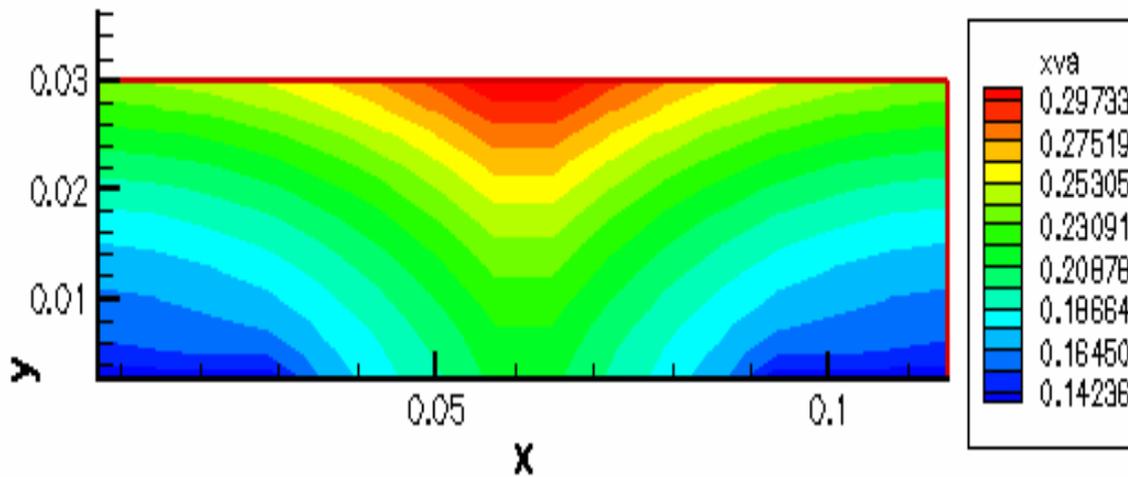


Figure 4.1 : Fraction molaire de vapeur d'eau du présent modèle

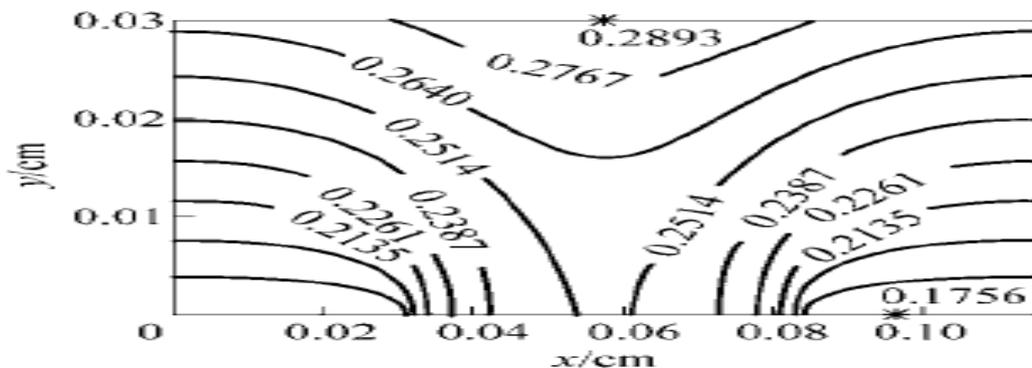


Figure 4.2 : Fraction molaire d'oxygène du modèle de BAO et autres

### 4.3 – Profil de vitesses de mélange

Le vecteur vitesse n'est pas présenté dans l'expérience de BAO et autres, ce qui nous a obligé de comparer uniquement l'allure de profil de vitesses figure 4.5 par celle de l'étude de Mingruo et autres [22] figure 4.6 où on remarque une bonne concordance de deux profil sans tenir compte des valeurs exactes des vitesses. L'effet du flux inverse de vapeur d'eau produite dans la couche catalyseur est remarquable dans le profile des vitesses, où le gradient de la pression partiel de la vapeur d'eau provoque un flux net dans le sens contraire de l'écoulement. En tous les cas la vitesse reste très faible dans le GDL. La vitesse de mélange est dirigée verticalement en avant à l'entrée de GDL, ensuite elle s'incline progressivement vers le sens positif des  $x$  car il rencontre en face l'obturation de la membrane qui est imperméable aux espèces transportées. Enfin sa composante horizontale s'annule sur l'axe de la moitié de la plaque collectrice car il rencontre le flux opposé qui sort du canal adjacent. Le fluide restant est évacué vers l'échappement par la troisième composante de vitesses qui n'est pas présentée dans notre modèle bidimensionnel.

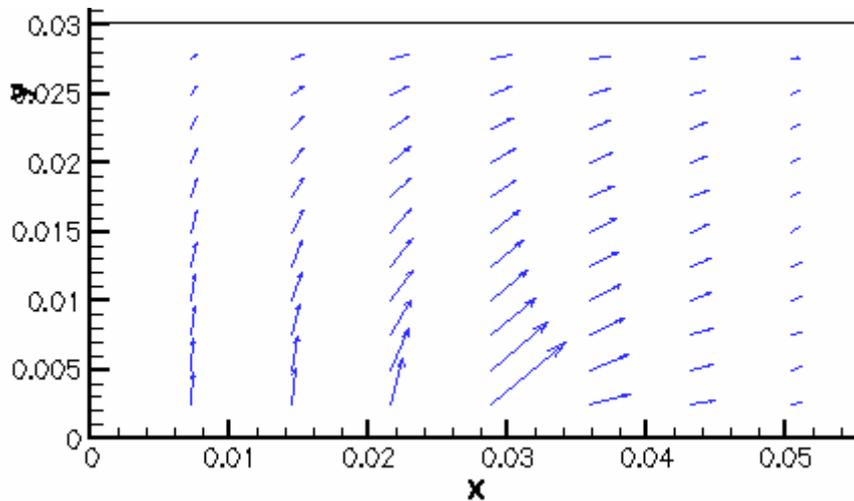


Figure 4.5 : Profil des vitesses de mélange du présent modèle (pour un demi cellule)



Figure 4.6: Profil des vitesses de mélange du modèle de Mingruo et autres (pour un demi cellule)

## 4.4 – Influence de la variation des paramètres

Puisque notre modèle de GDL est un modèle partiel, on ne peut pas tester l'influence sur la puissance de la pile et on se limite à l'influence sur la gestion d'eau. Pour le présent système à canal d'air conventionnel le point le plus critique dans le contrôle de la concentration de vapeur d'eau c'est le point qui se trouve à la proximité de la surface de catalyseur et sur l'axe passant par la moitié de la plaque collectrice, donc on choisie cette point comme point de référence pour le contrôle de concentration de vapeur d'eau. Cette point à pour cordonnés  $i=m_x/2$  et  $j=m_y$ . Parmi les paramètres qu'on peut manipuler ses variations on a :

### 4.4.1 – Effets des conditions opératoires

#### 4.4.1.1 – Effet de l'humidification d'air d'admission

Sur la figure 4.7 on remarque que la diminution de l'humidité d'air à l'admission provoque la chute de la concentration de vapeur d'eau dans le point critique et par conséquent une chute dans la GDL, donc l'air à faible humidité provoque un assèchement de la cellule.

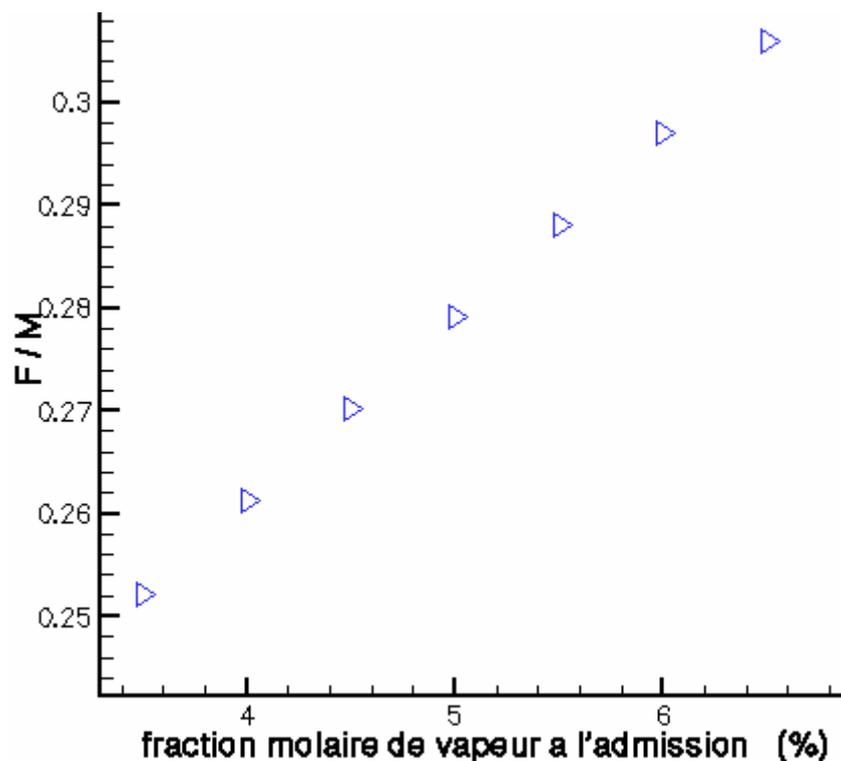


Figure 4.7 : Fraction molaire de vapeur d'eau en fonction de l'humidité à l'entrée

#### 4.4.1.2 – Effet de la pression

Toute différence de pression entre le cathode et l'anode contribue à l'augmentation de flux d'eau dans la membrane, donc cela peut être utilisé pour donner un meilleur coefficient de transport net d'eau dans la pile, mais dans notre cas on considère le coefficient de transport est constant donc les pressions sont identiques dans l'anode et le cathode. La manipulation de pression vers les valeurs plus hautes provoque une augmentation de la concentration de vapeur d'eau dans le point critique voir figure 4.8. Notant que l'augmentation de pression nécessite plus d'énergie au compresseur d'air ce qui influe sur le rendement global de la pile.

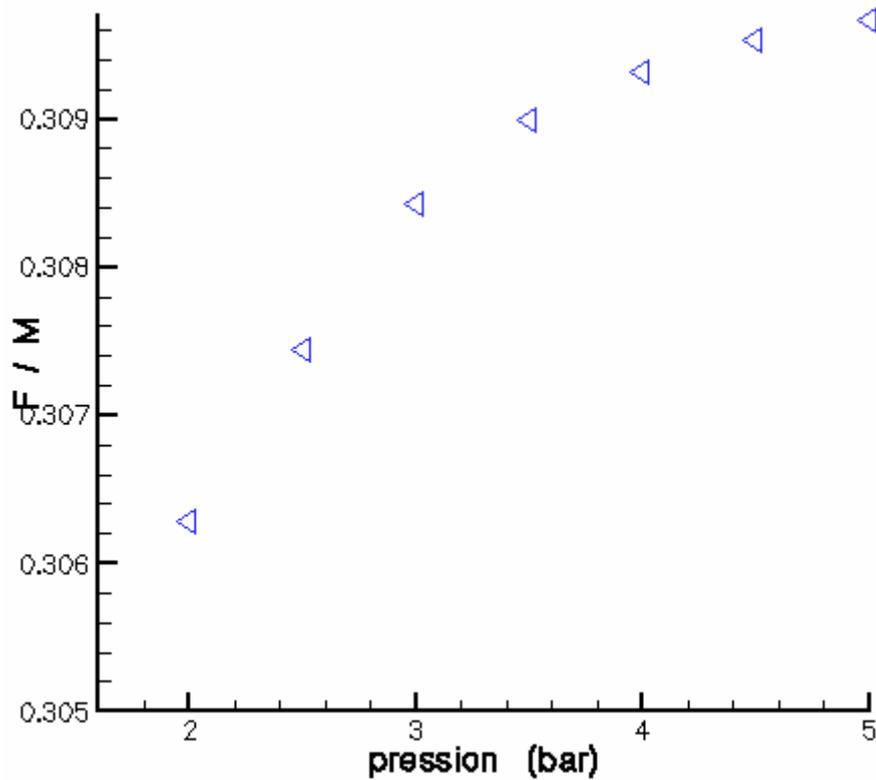


Figure 4.8 : Fraction molaire de vapeur d'eau en fonction de la pression

#### 4.4.1.3 – Effet de la stoechiométrie d'air

La valeur de flux d'air est le facteur le plus important qui affecte la performance de la pile. Sur la figure 4.9 on remarque qu'une augmentation de la stoechiométrie de l'air provoque une diminution de la concentration de vapeur d'eau dans le point critique ce qui implique que l'augmentation de flux d'air facilite l'évacuation de l'eau de GDL. Mais comme l'air d'admission provient d'un compresseur d'air et un grand flux d'air demande plus d'énergie, donc il y a une valeur de flux optimale qui donne un rendement maximal de système.

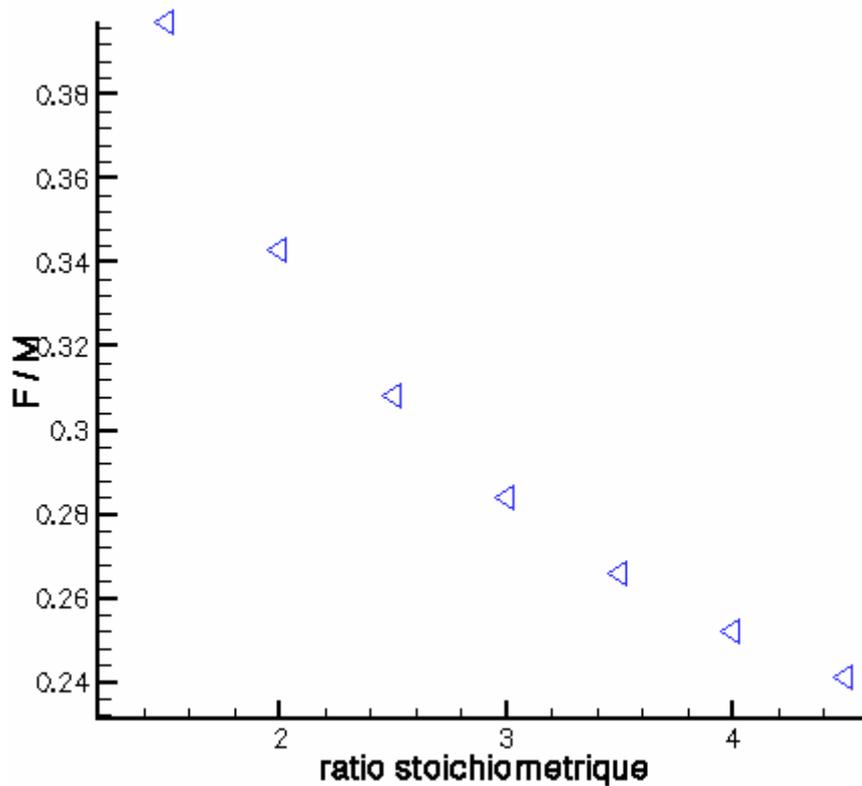


Figure 4.9 : Fraction molaire de vapeur d'eau en fonction de ratio stoechiométrique

## 4.4.2 – Effets des paramètres géométriques

### 4.4.2.1 – Effet de l'épaisseur de GDL

L'épaisseur de GDL dans notre cas de base qui est de 0,03 cm est comptée parmi les plus faibles épaisseurs utilisées dans les piles PEMFC. Une augmentation de l'épaisseur de GDL jusqu'à 0,045 cm entraînera une nette augmentation de la concentration de vapeur d'eau au point critique voir figure 4.10, cela est expliqué par l'élargissement de parcours traversé par l'évaporation d'eau pour atteindre le canal des gaz.

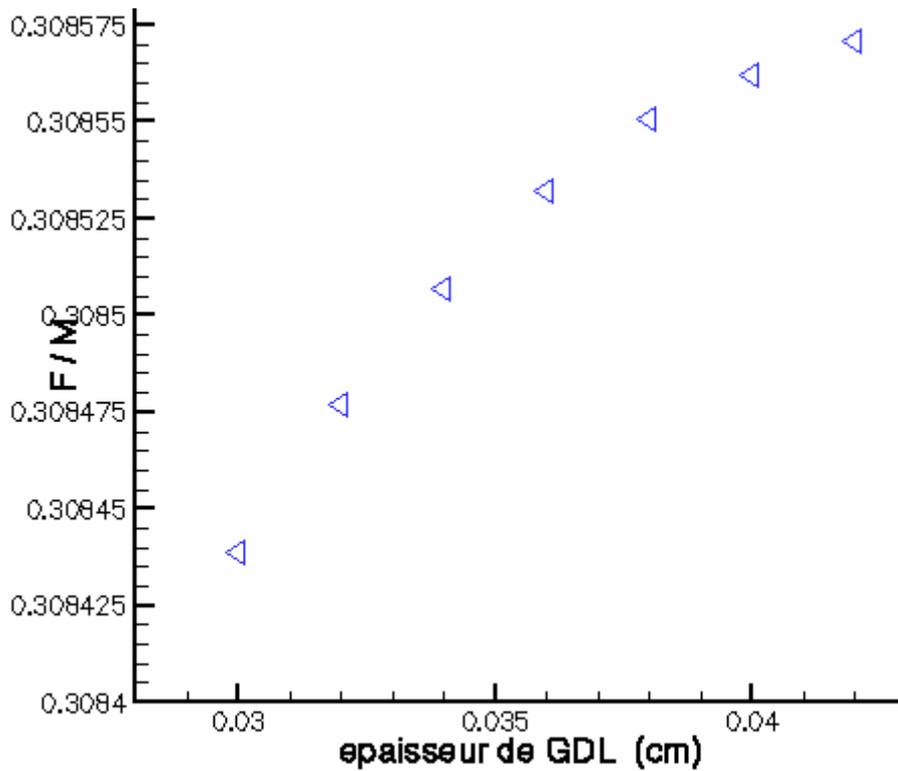


Figure 4.10 : Fraction molaire de vapeur d'eau en fonction de l'épaisseur de GDL

#### 4.4.2.2 – Effet de la largeur de la plaque collectrice

Pour cette manipulation on a fixé la largeur de la canal et la largeur de la cellule et on fait varier la largeur de la plaque, cette manipulation montre que la diminution de la largeur de la plaque provoque une diminution de la concentration (voir figure 4.11) cela est expliqué par réduction de la surface de l'obstacle qui gêne la sortie de vapeur d'eau. Notant que la diminution de la largeur de la plaque augmente la résistance électrique, donc cette dimension doit être optimisée.

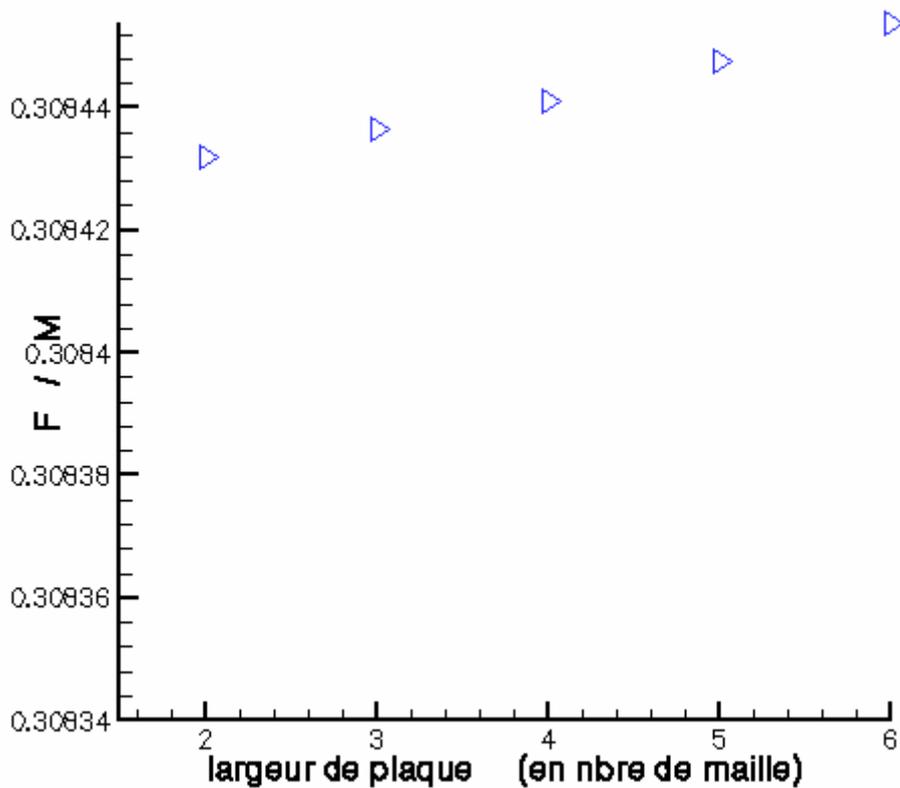


Figure 4.11 : Fraction molaire de vapeur d'eau en fonction de largeur de la plaque

## Conclusion

Dans les modèles partiels comme le cas présent qui concerne uniquement le transport des espèces dans la couche de diffusion de la cathode on peut séparer les tâches sur les éléments d'une équipe ce qui nous amène à réduire le temps de calcul. Mais certains problèmes apparaissent comme celles des conditions aux limites aux interfaces entre les éléments de la pile. En particulier, on constate que la condition aux limites au niveau de la couche catalyseur où se combine les phénomènes de transports des espèces et celles de l'électrochimie est traitée avec des manières différentes entre un modèle et un autre. Dans le présent modèle on a supposé que la couche catalyseur est comme une interface pour pouvoir déterminer les conditions aux limites sans faire une étude détaillée de la couche catalyseur.

Le présent modèle monophasique représente une bonne approximation pour l'écoulement tridimensionnel dans la couche de diffusion, mais l'état monophasique (vapeur) de l'eau nécessite un léger ajustage de la porosité pour faire une bonne simulation pour les fortes productions d'eau. A cet effet l'étude de la gestion d'eau dans la couche de diffusion de la cathode représente un domaine essentiel pour la maîtrise et la régulation du fonctionnement de la pile et qui nécessite plus d'études pour bien éclaircir l'écoulement biphasique qui apparaisse dans l'intervalle de forte densité de courant, malgré que les récentes recherches minimisent leur effet qui est évalué à une influence qui ne dépasse pas 5% pour les densités du courant supérieures à  $1,5 \text{ A/cm}^2$  où cette intervalle est rarement atteinte car généralement on opère à un optimum de  $1 \text{ A/cm}^2$ .

La méthode implicite utilisé pour la résolution de système des équations différentielles, nous a permis de faire une importante simplification dans le programme de calcul, malgré les efforts qu'elle nécessite pour démarrer d'une bonne initialisation afin de réduire le nombre d'itération qui risque de dépasser la capacité de l'ordinateur. D'autre part l'utilisation des méthodes directes de résolution de système matriciel peut aussi réduire le nombre des itérations mais il nécessite l'application de l'interpolation amont de second ordre.

La fraction molaire de vapeur d'eau dans la zone critique qui est proche de la couche catalyseur atteint 0,2973 par contre sur le modèle de BAO et autres ne dépasse pas 0,2893 cela est due qu'on a opté à l'hypothèse que la couche catalyseur est un interface sans épaisseur.

L'augmentation de la stoechiométrie de l'air du taux 2,5 jusqu'à 4,5 provoque une nette diminution de la concentration de vapeur d'eau dans le point critique ce qui implique que l'augmentation de flux d'air facilite l'évacuation de l'eau de GDL. Mais comme l'air d'admission provient d'un compresseur d'air et un grand flux d'air demande plus d'énergie, donc il y a une valeur de flux optimale qui donne un rendement maximal de système.

La diminution de la largeur de la plaque collectrice du courant électrique à partir de 0,0575 cm jusqu'à 0,0143 cm provoque une diminution de la concentration de vapeur d'eau dans la zone critique cela est expliqué par la réduction de la surface de l'obstacle qui gêne la sortie de vapeur d'eau. Mais il faut tenir compte que la diminution de la largeur de la plaque augmente la résistance électrique, donc cette dimension doit être optimisée.

La pile à combustible est un espace promoteur de production d'une énergie propre, et en particulier le type de pile PEMFC qui est très adaptable au domaine d'automobile. Ce domaine de parc roulant représente le pourcentage le plus haut de pollution qui est très difficile de le remplacer par les autres énergies renouvelables, à cet effet il est très intéressant d'encourager la continuité des travaux de recherche dans ce domaine. Une perspective est tracée pour l'extension de l'étude du modèle partiel concernant la couche de diffusion vers un modèle complet nous permet de tracer la courbe de polarisation et de comparer les résultats de simulation avec celles obtenus par l'expérience.



## Références bibliographiques

- [1] K. Promislow and J. M. Stockie. “Adiabatic relaxation of convective-diffusive gas transport in a porous fuel cell electrode”. *SIAM J. Appl. Math.*, 62(1):180–205, 2001.
- [2] K. Promislow and J. M. Stockie. “A finite volume method for multicomponent gas transport in a porous fuel cell electrode”. *Int. J. Numer. Meth. Fluids* 2001; 00:1–35
- [3] Suhas Patankar, “Numerical Heat Transfer and Fluid Flow,” Hemisphere, Washington D.C., 1980.
- [4] Daniel Genevey, “Transient Model of the Heat, Mass and Charge Transfer as well as Electrochemistry in the Catalyst Layer of a PEMFC,” Masters Thesis, Virginia Polytechnic and State University, 2001.
- [5] N. Phillip Siegel, “Development and Validation of a Computational Model for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell”, Doctorat Thesis, Virginia Polytechnic and State University, 2003.
- [6] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, “Polymer Electrolyte Fuel Cell Model,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 8, 1991, pp. 2334-2341.
- [7] K. Broka, P. Ekdunge, “Modelling the PEM fuel cell cathode,” *J. Applied Electrochemistry*, Vol. 27, pp. 281-289, 1997.
- [8] D. Natarajan, T.V. Nguyen, “Three-dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of a PEM fuel cell,” *J. Power Sources*, Vol. 115, 2003, pp. 66-80.
- [9] S. Um, C.Y. Wang, K.S. Chen, “Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol 147, No. 12, 2000, pp.4485-4493,.
- [10] 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.
- [11] Bernardi D.M., Verbrugge M.W., 1992, “A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 139, No. 9, pp. 2477-2491.
- [12] Wang Z. H., Wang C. Y. et Chen K. S. “Two phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells”, *J. Power Sources*, 94(1) :40-50,2001.
- [13] Bernardi D. M. et Verbrugge M.W., (1991) “Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte”, *AIChE J.* **37** (8) 1151–1163.
- [14] Singh D., Lu D. M. et Djilali N. (1999) “A Two-Dimensional Analysis of Mass Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *Internat. J. Eng. Sci.* **37** 431–452.

- [15] BAO C., OUYANG M. et YI B.(2006) “Analysis of Water Management in Proton Exchange Membrane Fuel Cells” , J. Tsinghua Science and Technologie ISSN 1007-0214 10/21 pp54-64
- [16] J.J. HWANG, C.K. CHEN, R.F. SAVINELL, C.C. LIU et J. WAINRIGHT, (2004), “A three-dimensional numerical simulation of the transport phenomena in the cathodic side of a PEMFC”, Journal of Applied Electrochemistry 34: 217–224, 2004. 217, 2004.
- [17] Yun Wang, Chao-Yang Wang,(2005), “Simulation of flow and transport phenomena in a polymer electrolyte fuel cell under low-humidity operation”, Journal of Power Sources 147 (2005) 148–161
- [18] Yun Wang, Chao-Yang Wang, (2006), “Dynamics of polymer electrolyte fuel cells undergoing load changes”, Electrochimica Acta 51 (2006) 3924–3933
- [19] 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.
- [20] J. P. Holman, “ Heat Transfert “, Ninth Edition , MacGraw-Hill , New York , 2002.
- [21] James Larminie, Andrew Dicks, “Fuel Cell Systems Explained “ , Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, England, 2003.
- [22] Mingruo Hu , Xinjian Zhu , Minghua Wang , Anzhong Gu , Lijun Yu, “ Three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell”: Part II. Analysis and discussion of the internal transport mechanisms, J. Energy Conversion and Management 45 (2004) 1883–1916
- [23] [www.siuserve.com/cfd-shop/goodies/airwater](http://www.siuserve.com/cfd-shop/goodies/airwater)
- [24] Junxiao Wu , Qingyun Liu “First International Conference on Fuel Cell Development and Deployment”, March 7-10, 2004 Storrs, Connecticut, USA
- [25] [www.fctec.com/fctec\\_types\\_pem.asp](http://www.fctec.com/fctec_types_pem.asp)
- [26] L. Gerbaux, Modélisation d’une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996.

## **Résumé**

La pile à combustible de type à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est la pile la plus utilisée, mais elle nécessite une bonne gestion d'eau pour son fonctionnement optimal. Dans le but d'analyser le comportement d'eau dans la pile, un modèle mathématique pour un écoulement monophasique transitoire bidimensionnel est présenté. Le modèle comporte l'écoulement de mélange des gaz et le transport des espèces dans la couche de diffusion des gaz (GDL) dans la zone cathodique. La modélisation est effectuée pour une géométrie bidimensionnelle donnée où les équations différentielles sont résolues. Le domaine de calcul englobe la couche de diffusion des gaz et la couche catalyseur qui est de très faible épaisseur et elle est considérée comme une interface. La couche de diffusion est un milieu poreux caractérisé par une structure morphologique homogène.

Ce modèle numérique est développé pour la simulation de l'opération de transport dans une cathode alimentée par un canal des gaz de type parallèle (conventionnel). La diffusivité effective est calculée à l'aide de la corrélation de Bruggman et l'équation de quantité de mouvement est remplacée par la loi de Darcy dans le milieu poreux de la couche de diffusion des gaz. En plus l'équation de Fik est utilisée pour décrire la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) sur la surface de la couche catalyseur. Les équations de conservations sont discrétisées à l'aide de la méthode des volumes finis et la solution numérique est calculée par un programme conçu avec le langage FORTRAN.

La nature multidimensionnelle de transport dans le site cathodique dans la pile est illustrée à l'aide de la vitesse de mélange des gaz et les fractions molaires des espèces. Les résultats obtenus sont en bonne concordance avec les plus récentes expériences reportés dans la littérature. Une étude complémentaire est faite sur le modèle montrant la variation du comportement de la pile en fonction de changement des paramètres reliés au transport des espèces et la structure géométrique.

**Mots clés** : pile à combustible PEMFC, cathode, couche de diffusion des gaz, gestion d'eau, modèle mathématique.

## Abstract

The proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is the largest used cell, but the correct water management is crucial for the optimum working. In order to analyse water behaviour within the cell, a transient mono-phase mathematical model is presented. The model accounts for gas mixture flow and species transport within the gas diffusion layer (GDL) in cathode side. The model concerns a given two-dimensional geometry where the governing differential equations are solved. The computational domain includes a gas diffusion layer, and a thin catalyst layer which is taken as an interface. The gas diffusion layer is a porous media which is characterised with a homogeneous morphological structure.

This numerical model is developed to simulate the transport operation in the cathode that is supplied with parallel (conventional) gas channel. The effective diffusivities according to the Bruggman correlation and Darcy's law for porous media are used instead of motion equation for the gas diffusion layer. In addition, the Fik equation is used to describe the oxygen reduction reaction (ORR) on the catalyst layer surface. The conservation equations for the gas diffusion layer are treated with finite volume method and solved numerically using an elaborate FORTRAN programme.

The nature of the multidimensional transport in the cathode side of the cells is illustrated by the gas mixture velocity and species molar fractions. The obtained results are in qualitative agreement with recent experiments reported in the literature. A complement study performed with the model is presented and illustrates how fuel cell behaviour varies due to changes in parameters associated with the species transport and geometric structure.

Key words : Fuel cells PEMFC, cathode, gas diffusion layer, species transports, water management, mathematical model



## ملخص

تعتبر خلية الوقود ذات الصمام الناقل للبروتونات (PEMFC) من أكثر الخلايا الوقودية استعمالاً، لكن تشغيلها الأحسن يستلزم التسيير الجيد للماء ، فمن أجل تحليل سير المياه داخل الخلية قمنا بعرض نموذج من المعادلات الرياضية ذات بعدين وتحتوي على متغير الزمن تمثل سريان مائع وحيد الحالة . النموذج يحتوي على سريان الخليط الغازي و انتقال العناصر الكيميائية المكونة له داخل طبقة انتشار الغازات (GDL) الخاصة بمنطقة المهبط . يطبق النموذج في نطاق ذو بعدين معرف يتم فيه حل المعادلات التفاضلية ، حيث أن هذا النطاق يضم طبقة انتشار الغازات وطبقة رقيقة جدا تمثل الوسيط المساعد للتفاعل الكيميائي و التي تؤخذ كأنها حد مشترك عديم السمك ، أما طبقة انتشار الغازات هي عبارة عن وسط نفوذى يتميز ببنية مورفولوجية متجانسة.

هذا النموذج العددي تم إعداده لمحاكاة عملية النقل عبر المهبط الذي يتصل بقناة الغاز من النوع المتوازي (العادي). معامل الانتشار الفعلي تم حسابه باستعمال علاقة "Bruggman"، أما معادلة نقل الحركة فتم استبدالها بقانون "Darcy" للوسط النفوذى في طبقة انتشار الغازات، وكذلك تم استعمال معادلة "Fik" لتمثيل تفاعل الإرجاع للأكسوجين (ORR) على سطح الوسيط المساعد، أما معادلات التوازن في طبقة انتشار الغازات فتم تقطيعها باستعمال طريقة الأحجام المنتهية ثم إيجاد الحل بواسطة برنامج بلغة "FORTRAN" أعد لذلك.

تم تمثيل عملية النقل متعددة الأبعاد داخل المهبط عن طريق عرض شعاع السرعة للخليط الغازي ومنحنيات التركيز للكسر المولي للمكونات الكيميائية ، كما أضيفت دراسة تكملية على النموذج لمعاينة مدى تجاوب الخلية مع التغير في قيم المعاملات الخاصة بنقل المكونات الكيميائية والأبعاد الهندسية.

الكلمات المفتاحية : خلية الوقود (PEMFC) ، المهبط ، طبقة انتشار الغازات (GDL) ، نقل المكونات الكيميائية ، تسيير الماء ، نموذج المعادلات الرياضية.

