Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Médéa
Faculté de Technologie
Département de Génie Electrique

THESE

Présentée au ***L***aboratoire de ***R***echerche en ***E***lectrotechnique et en ***A***utomatique

En vue de l'obtention de

Doctorat en sciences

En Génie Electrique

Présentée par

Brahim KEHILECHE

MAGISTER EN ELECTROTECHNIQUE DE L'EMP

Thème

Contribution à l'étude d'un réfrigérateur électrocalorique opérant autour de la température ambiante

Soutenue le 26-11-2020, devant le jury composé de :

Membres du jury	Grade	Etablissement	Qualité
Mr. Abdellah KOUZOU	Pr	Université de Djelfa	Président
Mr. Abdelhalim TLEMÇANI	Pr	Université de Médéa	Directeur de thèse
Mr. Younes CHIBA	MCA	Université de Médéa	Co-Directeur de thèse
Mr. Khelifa BENMANSOUR	Pr	Université de Médéa	Examinateur
Mr. Bekheira TABACHE	MCA	EMP Alger	Examinateur
Mr. Mohamed ABBAS	MCA	CDER	Examinateur

Thèse préparée au sein du ***L***aboratoire de ***R***echerche en ***E***lectrotechnique et en ***A***utomatique
Université de Médéa

Dédicaces

A ma chère mère,

à mon cher père,

à ma femme,

à mes frères et sœurs,

à toute ma famille,

à toute la famille de KEHILECHE et DJAFOUR,

à tous mes amis

Je dédie ce modeste travail.

Remerciements

Je dois tout d'abord remercier ALLAH, pour m'avoir donné la santé et la force pour accomplir ce travail.

Le moment est venu d'exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur Abdelhalim TLEMÇANI, Professeur à l'Université de Médéa, pour m'avoir confié ce travail, pour ses précieux conseils tout au long de la réalisation de ce travail. Je le remercie pour ses idées stratégiques ce qui a permis d'obtenir des résultats de haute qualité.

Je tiens également à exprimer mes vives remerciements à mon Co-directeur de thèse Monsieur Younes CHIBA, Maître de conférences à l'Université de Médéa , pour m'avoir permis d'entamer ce domaine de recherche et pour sa confiance, sa disponibilité, sa passion pour la recherche et les nombreuses discussions que nous avons eues durant toute la période de préparation de cette thèse.

Je tiens aussi à exprimer mes sincères remerciements aux membres de jury :

- Monsieur Abdellah KOUZOU, Professeur à l'université ziane achour; djelfa qui me fait l'honneur de présider ce jury,

- Monsieur Khelifa BENMANSOUR ; Professeur à l'Université Yahia Fares de Médéa, Monsieur Bekheira TABACHE ; Maître de conférences à l'École militaire Polytechnique , Monsieur Mohamed ABBAS; Maître de conférences à CDER, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Noureddine HENINI , Maître de conférences à l'Université de Médéa , qui a participé à ce travail par ses compétences immenses qui m'ont permis de gagner un temps énorme et éviter des calculs inutiles et surtout pour sa sympathie.

Un grand merci également à tous mes amis, de l'académie militaire de cherchell et de l'Université Yahia Fares de Médéa pour leur sympathie et leur amitié. Nous avons partagé de bons moments.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'intérêt potentiel des nanofluides dans les systèmes de réfrigération électrocalorique autour de la température ambiante. La réfrigération électrocalorique est basée sur l'effet électrocalorique (EEC). Ce phénomène, est une propriété intrinsèque de certains matériaux ferroélectriques qui se traduit par un changement de leur comportement thermique chaud et froid lors de la variation de leur état de polarisation et dépolarisation induite par un champ électrique extérieur. Les nanofluides augmentent les propriétés thermo-physiques du fluide caloporteur véhiculant dans le lit de régénérateur, les nanofluides sont constitués par des nanoparticules solides dans lequel elles sont en suspension dans l'eau, nous avons donc des échanges thermiques bien plus rapides qui provoquent une augmentation du coefficient de performance (COP) et l'écart de température (la différence de température entre la source froid et la source chaud). Les équations de l'énergie, de quantité de mouvement et de la continuité sont considérées en régime transitoire pour modéliser le transfert de chaleur dans le lit de régénérateur. Pour ce faire, un outil de calcul de CFD a été proposé pour résoudre les équations de bilan pour le nanofluide et le solide. En effet, les performances de ces systèmes sont fortement dépendantes des interactions thermoélectriques afin de pouvoir évaluer et optimiser ces systèmes en termes de l'efficacité thermique, et le constat est qu'il y a très peu d'études menées actuellement dans ce domaine. En second lieu, une étude paramétrique nous a permis d'identifier les grandeurs caractéristiques qui ont une influence significative sur le comportement thermique du système de réfrigération électrocalorique fonctionnant à base des nanofluides, les résultats obtenus incluant le COP, l'écart de température et les pertes de charge sont analysés et discutés.

Mots clés :Effet électrocalorique - Réfrigération électrocalorique - Ferroélectrique - Nanofluides - Thermoélectriques - COP - CFD -

Abstract

The objective of this work is to assess the potential interest of nanofluids in electrocaloric refrigeration systems around room temperature. Electrocaloric refrigeration is based on the Electrocaloric Effect (ECE). This phenomenon, is an intrinsic ferroelectric properties which results in a change in their hot and cold thermal behavior during the variation of their the polarized and depolarized states induced by an external electric field. Nanofluids increase the thermo-physical properties of the heat transfer fluid conveying in the regenerator, nanofluids are produced by dispersing nanometer-scale solid particles into base liquids with low thermal conductivity, so we have much faster heat exchanges which cause an increase of coefficient of performance (COP) and the temperature difference (The temperature difference between the cold source and the heat source). Continuity, energy, and momentum equations are considered in transient conditions to model heat transfer in the regenerator. To do this, The CFD tool has been used to solve the energy equations for the nanofluid and the solid. Indeed, the performance of these systems is highly dependent on thermoelectric interactions in order to be able to evaluate and optimize these systems in terms of thermal power, and the observation is that there are very few studies currently being carried out in this field. Second, a parametric study allowed us to identify the characteristic quantities which have a significant influence on the thermal behavior of the electrocaloric refrigeration system based on nanofluids, the results obtained including the COP; the temperature difference; and the pressure drop loss in the regenerator; are analyzed and discussed.

Keywords : Electrocaloric effect - Electrocaloric refrigeration - Ferroélectrics - Nanofluids - Thermoelectric - COP - CFD -

الملخص

الهدف من هذا العمل هو تقييم الفائدة المحتملة للسوائل النانوية في أنظمة التبريد الكهروحراري حول درجة حرارة المحيط. يعتمد التبريد الكهروحراري على التأثير الكهروحراري . هذه الظاهرة هي خاصية جوهرية لبعض المواد الفيروكهربائية مما يؤدي إلى تغيير في سلوكها الحراري بين السخونة والبرودة أثناء حالة الاستقطاب ونزع الاستقطاب الناجم عن مجال كهربائي خارجي. تعمل السوائل النانوية على زيادة الخصائص الحرارية و الفيزيائية لسائل الذي ينقل الحرارة في المجدد ، وتتكون السوائل النانوية من جسيمات نانوية صلبة يتم مزجها مع الماء ، لذلك لدينا تبادلات حرارية أسرع بكثير مما يؤدي إلى زيادة معامل الأداء وفرق درجة الحرارة (فرق درجة الحرارة بين المصدر البارد والمصدر الحار). يتم أخذ معادلات الطاقة في المرحلة الانتقالية لنظام التبريد لمحاكاة نقل الحرارة في المجدد. للقيام بذلك ، تم اقتراح وسائط للمحاكاة لحل معادلات الطاقة للسائل النانوي والمواد الصلبة. في الواقع ، يعتمد أداء هذه الأنظمة اعتماداً كبيراً على التفاعلات الكهروحرارية من أجل التمكن من تقييم و تحسين هذه الأنظمة من حيث الكفاءة الحرارية ، والملاحظة أن هناك عدداً قليلاً جداً من الدراسات التي يتم إجراؤها حاليا في هذا المجال. ثانيا ، سمحت لنا هذه الدراسة بتحديد الكميات المميزة التي لها تأثير كبير على السلوك الحراري لنظام التبريد الكهروحراري الذي يعمل على أساس السوائل النانوية ، و من النتائج التي يتم تحليلها ومناقشتها نذكر على سبيل المثال معامل الأداء ، و الفرق في درجة الحرارة و خسائر الضغط.

الكلمات المفتاحية :التبريد الكهروحراري - تأثير الكهروحراري السوائل النانوية - المواد الفيروكهربائية -

Table des matières

Dédicaces i

Remerciements ii

Résumé iii

Abstract iv

Table des matières viii

Liste des figures xi

Liste des tableaux xii

Nomenclature xiii

Introduction et contexte de la thèse 1

1 Procédés de réfrigération : Etat de l'art 3
1.1 Positionnement des systèmes de refroidissement caloriques 3
1.2 L'effet électrocalorique et l'effet magnétocalorique 6
1.2.1 Principe des effets 6
1.2.2 Historique 7
1.3 Matériaux électrocaloriques 8
1.3.1 Nature des matériaux électrocaloriques 8
1.3.2 Les grandes familles de matériaux électrocaloriques 12
1.3.3 Les critères de sélection d'un matériau électrocalorique 14
1.3.4 Les propriétés thermiques du matériau 16

1.3.5 Les propriétés électriques des matériaux 17
1.3.6 Autres contraintes pratiques et environnementales 18
1.4 Généralités sur les systèmes de mesures de l'effet électrocalorique 18
1.4.1 Mesure indirecte 18
1.4.2 Mesure directe 20
1.5 Critères de sélection de réfrigérant électrocalorique et de fluide caloporteur 24
1.6 Prototypes de réfrigérateur électrocaloriques 25
1.7 Conclusion 29

2 Modélisation thermodynamique de l'effet électrocalorique 30
2.1 Application de l'effet électrocalorique à la production du froid 30
2.1.1 Cycles thermodynamiques 30
2.1.2 Approche thermodynamique 35
2.2 Etudes et simulation de l'effet électrocalorique dans des couches minces de polymère P(VDF) 38
2.2.1 Etude thermodynamique par mesure indirecte 40
2.3 Conclusion 42

3 Application des nanofluides pour la réfrigération électrocalorique 43
3.1 Utilisation des nanofluides dans le domaine du froid 43
3.2 Préparation des nanofluides et méthodes de mesures 45
3.3 Performance des nanofluides 46
3.4 Caractéristiques thermophysiques des nanofluides. 49
3.4.1 La Masse volumique 49
3.4.2 La chaleur spécifique 50
3.4.3 Coefficient d'expansion thermique 51
3.4.4 La viscosité dynamique 51
3.4.5 Conductivité thermique des nanofluides 53
3.5 Conclusion 55

4 Résultats et discussions, Etude théorique 56
4.1 L'apport de la thèse 56
4.1.1 COMSOL Multiphysics 56
4.1.2 L'utilisation des nanofluides 57
4.1.3 La modélisation 2D 57
4.1.4 Le champ des vitesses et des pressions 58
4.1.5 L'implémentation de l'EEC comme terme source 58

4.2 Régénérateur Electrocalorique active AER 58
4.2.1 Les caractéristiques du régénérateur solide 59
4.2.2 Les échangeurs de chaleur 60
4.2.3 Les caractéristiques du fluide caloporteur 60
4.2.4 La source de champ électrique 62
4.3 Phénomènes physiques mis en jeu et équations caractéristiques 63
4.3.1 Les équations caractéristiques 64
4.4 La configuration du système et sa discrétisation numérique 66
4.4.1 Les hypothèses et les conditions aux limites du modèle 70
4.5 Mise en œuvre et analyse du modèle numérique 72
4.6 Le maillage 75
4.7 Analyse quantitative du système 76
4.7.1 Les caractéristiques thermiques du système 76
4.8 L'influence des paramètres constructifs du système 88
4.8.1 L'influence d'épaisseur des plaques du matériau électrocalorique . . 88
4.8.2 L'influence de la hauteur des microcanaux du fluide caloporteur . . 89
4.8.3 L'influence de l'intensité du champ électrique 91
4.8.4 Le coefficient de performance et la puissance frigorifique du système 94
4.9 Étude comparative entre les réfrigérateurs à plaques parallèles, à cylindres et à plaques perforées 96
4.9.1 L'évolution des températures pour les trois configurations à plaques parallèles,à cylindres et à plaques perforées 97
4.9.2 Calcul la puissance frigorifique et évaluation du COP 99
4.10 Réfrigerateur électrocalorique P(VDF) 101
4.10.1 L'influence des paramètres thermophysiques 101
4.10.2 Calcul de la puissance froide du système 104
4.11 Matériaux multicaloriques: Les nouvelles stratégies de réfrigération 105
4.11.1 Principe 105
4.11.2 La réfrigération des matériaux caloriques à l'état solide 105
4.11.3 Comparaison des solutions de réfrigération des matériaux caloriques à l'état solide 107
4.11.4 Approche thermodynamique 108
4.11.5 Caractéristiques des échanges thermiques 111
4.11.6 Application à l'ACR 112
4.11.7 Simulation numérique de l'ACR 114
4.11.8 Conclusion de la comparaison 119

Conclusion générale et perspectives 120

Annexes 122

Bibliographie 131

Liste des figures

1 Schéma de fonctionnement d'un système de réfrigération conventionnelle . 4
2 Schéma récapitulatif des différents systèmes de réfrigération existants . . . 5
3 Comparaison entre réfrigérateur électrocalorique et conventionnel. 6
4 L'évolution du nombre des travaux liés à l'électrocalorique 8
5 Cycle d'hystérésis dans un matériau ferroélectrique. 9
6 Comparaison entre une transition du premier et du second ordre. 10
7 Représentations schématiques de courbes d'hystérésis : (A) pour un matériau ferroélectrique conventionnel, (B) pour un matériau ferroélectrique relaxeur 11
8 Extrait d'un article rédigé par Mischenko,en 2006 13
9 Evolution de ΔE et ΔT en fonction de la température de travail pour les différents matériaux électrocaloriques (données de la littérature). 15
10 Les méthodes de mesures de l'effet électrocalorique (en 2016). 19
11 Schéma représentatif des méthodes de mesures directes et indirectes.. . . . 20
12 système de mesure directe développé par Wiseman et Kukbler. 22
13 Schéma du système directe développé par l'équipe de Zhang. 23
14 Schéma du système de mesure directe par calorimétrie différentielle. . . . 23
15 Schéma du système de mesure développé par Lu S.G. et son équipe. . . . 24
16 Classification des réfrigérateurs électrocaloriques. 26
17 Répartition des prototypes électrocaloriques dans le monde 27

18 Cycle de Carnot 31
19 Cycle d'Ericsson 32
20 Cycle de Brayton 33
21 Cycle d'une machine de réfrigération 34
22 Polarisation des films minces de polymère sous une variation de champ de 10 à 40 MV/m 40

23 Entropie des films minces de polymère sous une variation de champ de 10 à 40 MV/m 40

24 Permittivité des films minces de polymère sous une variation de champ de 10 à 40 MV/m 41

25 Les couleurs de deux nanofluides avec seulement 1% de nanoparticules. . . 57

26 Différentes configurations des géométries de régénérateurs. a) géométrie à plaques parallèles, b) géométrie à plaques perforées c)géométrie constituée de poudres des MEC, et d) géométrie à cylindres. 59

27 Variation adiabatique de la température et variation de l'entropie du $BaTiO_3$ pour des différentes valeurs de températures 60

28 Réfrigerateur électerocalorique. 68

29 La géométrie 3D et les conditions aux limites 68

30 La représentation de la fonction analytique de variation de la vitesse d'écoulement du fluide en fonction de la période du mouvement. 73

31 Représentation schématique des principaux paramètres d'entrée-sortie du modèle numérique. 74

32 Le maillage du modèle numérique 75

33 Convergence du modèle numérique 75

34 La capacité thermique du $BaTiO_3$ en fonction de la température 76

35 L'évolution de la température du régénérateur au cours d'un cycle 77

36 La distribution 2D des températures du système avec Al_2O_3. 78

37 L'évolution de la température finale du système en fonction du temps pour les deux échangeurs. 79

38 L'évolution de l'effet électrocalorique en fonction de la température 80

39 L'évolution de la température du régénérateur en fonction de la longueur du régénérateur pour plusieurs pas de temps 82

40 La distribution 2D de champ des vitesses pour un microcanal 82

41 L'évolution des pertes de charge dans un seul microcanal en fonction de la longueur du régénérateur pour plusieurs valeurs de vitesse d'écoulement du fluide 84

42 L'évolution des pertes de charge dans un seul microcanal en fonction de la longueur du régénérateur pour plusieurs valeurs de la hauteur du microcanal 85

43 L'évolution du coefficient de convection en fonction de la hauteur des microcanaux pour plusieurs valeurs de la vitesse d'écoulement du fluide 87

44 L'évolution de l'effet électrocalorique en fonction de l'épaisseur des plaques de solide 89

45 L'évolution de l'effet électrocalorique en fonction de la hauteur des microcanaux 90

46 L'évolution de l'effet électrocalorique en fonction de la température 92
47 L'évolution de l'effet électrocalorique en fonction du champ électrique . . . 92
48 L'évolution de l'effet électrocalorique en fonction de la température et du champ électrique 93
49 Le coefficient de performance en fonction de la différence de température. 95
50 Le coefficient de performance en fonction de la différence du temps. 95
51 La puissance froide en fonction de la température. 95
52 Les trois géométrie de regénérateur. 96
53 La distribution 2D des températures du système (Hot blow) 97
54 La distribution 2D des températures du système (Cold blow) 98
55 L'évolution de l'effet électrocalorique en fonction du temps pour l'échangeur froid. 99
56 Le coefficient de performance en fonction du temps. 99
57 Le coefficient de performance en fonction de la différence de température. 99
58 La puissance frigorifique en fonction de la différence de température. . . . 100
59 La puissance frigorifique en fonction du temps. 100
60 L'évolution de l'effet électrocalorique en fonction de la fréquence du cycle pour (PVDF) 103
61 L'évolution de l'effet électrocalorique et le coefficient de performance en fonction de la température pour (PVDF) 103
62 La puissance froide en fonction du temps pour plusieurs valeurs du f . . . 104
63 La puissance froide en fonction en fonction du champ électrique pour plusieurs valeurs du f. 104
64 La relation entre les matériaux électrocaloriques, magnétocaloriques et mechanocaloriques. 107
65 Modèle de la réfrigération calorique à régénération active ACR. 112
66 Schéma du modèle ACR (2D). 112
67 La distribution 2D de champ des vitesses 115
68 La distribution 2D des températures du système (Cold blow), t= 30 s. . . 117
69 L'évolution de l'effet électrocalorique en fonction de la température pour différents matériaux caloriques. 118
70 La puissance froide en fonction du temps pour les quatres matériaux caloriques. 118
71 Le coefficient de performance en fonction du temps pour les quatres matériaux caloriques. 118
72 Instabilité et turbulence en mécanique des fuides 123
73 Écoulements laminaires et turbulents avec le logiciel COMSOL 125

Liste des tableaux

1 Phénomènes physiques sous-jacents à l'effet électrocalorique. 7

2 Tableau récapitulatif des données physiques. 39

3 Récapitulatif des nanofluides employés. 46

4 Avantages et inconvénients des nanofluides. 48

5 Les propriétés physiques d'aluminium 60

6 Les propriétés Thermophysiques du fluide caloporteur 61

7 Caractéristiques géométriques de système électrocalorique. 69

8 Comparaison entre les résultats de Al_2O_3;CuO et $L'eau$,implémenté sur COMSOL multiphisics 80

9 Les différents variables utilisés dans les matériaux calorique. 109

10 Caractéristiques géométriques de l'ACR. 113

11 Les propriétés Thermophysiques du matériaux caloriques. 114

12 Effet électrocalorique dans du matériaux en vrac 126

13 Effet électrocalorique dans les couches minces 127

14 Effet électrocalorique dans les films épais de structures multicouches 128

Nomenclature

Liste des symboles Latins

D	Induction électrique [$C \cdot m^{-2}$]	Q	Quantité de chaleur / Enthalpie [J]
c	Chaleur spécifiques / Capacité thermique [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]	W	Travail [J]
F	Energie libre [J]	S	Entropie spécifique [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]
f	Fréquence du cycle [Hz]	s	Surface [m^2]
G	Energie de Gibbs / Enthalpie libre [J]	T	Température [K] ou [°C]
H	Champ électrique [$A \cdot m^{-1}$]	t	Temps [s]
h	Hauteur / Epaisseur [m]	U	Energie interne [J]
h	Coefficient de transfert thermique [$W \cdot m^{2} \cdot K^{-1}$]	u	Vitesse de fluide [$m \cdot s^{-1}$]
J	Moment cinétique total [-]	V	Volume [m^3]
L	Longueur d'AER [m]	P	Puissance [W]
P	Polarisation [$C \cdot m^{-2}$]	Pr	Nombre de Prandtl
V	Volume [m^3]	Nu	Nombre de Nusselt
N	Nombre des unités cinétiques [-]	Pe	Nombre de Péclet
p	Pression [Pa]	Re	Nombre de Reynolds

Liste des symboles Grecs

α	Coefficient d'expansion thermique [-]	μ	Viscosité dynamique [Pa·s]
Δ	Différence, variation	Π	Période de mouvement [s]
δ	Incertitude [-]	ϱ	Masse volumique [$kg \cdot m^{-3}$]
ε	Porosité [-]	λ	Conductivité thermique [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]
η	Rendement [-]		

Liste des indices et exposants

0	Initial, tendant vers zéro	i	Initial
ad	Adiabatique	int	Intérieur/ Entrant
blow	Relatif au mouvement du fluide	w	Profondeur
hot	Relatif à la source chaude	éle	électrique
cold	Relatif à la source froide	maill	Relatif au maillage
cold blow	Mouvement du CHEX au HHEX	rel	Relatif
hot blow	Mouvement du HHEX au CHEX	s	Relatif au solide
dt	dérivée par rapport au temps	T	Température
e	Electronique	t	Temps
ex	Relatif à l'échangeur	tot	Totale
f	Final / Fluide	nf	Nanofluide
E	Relatif au champ électrique		

Abréviations

REA	Régénérateur Electrocalorique Actif
RE	Réfrigération Electrocalorique
EEC	Effet Electrocalorique
MEC	Matériau Electrocalorique
CHEX	Echangeur de chaleur froide
HHEX	Echangeur de chaleur chaude
COP	Coefficient de Performance

Introduction et contexte de la thèse

La réfrigération occupe une place très importante dans notre vie quotidienne. Il est utilisé dans de nombreuses applications telles que la réfrigération industrielle ou domestique, la conservation agroalimentaire et médicale, etc. Sa production s'appuie aujourd'hui essentiellement sur des techniques classiques de compression et de détente de gaz comme les chlorofluorocarbones (CFC), les hydrofluorocarbones (HFC) et les hydrochlorofluorocarbones (HCFC). Ces derniers, sont malheureusement, des gaz à effet de serre, qui contribuent au réchauffement climatique. Des travaux sont menés aujourd'hui pour palier ce problème en suivant deux voies parallèles. Dans la première, on cherche à maintenir la technologie conventionnelle et à trouver des nouveaux fluides frigorifiques moins polluants comme le gaz carbonique, le propane, le butane, etc. La deuxième consiste à réaliser une rupture technologique et à trouver des nouveaux moyens permettant de réaliser des systèmes à haute efficacité énergétique tout en ayant un impact environnemental faible. C'est le cas de la réfrigération électrocalorique autour de la température ambiante qui fait l'objet de cette étude.

La réfrigération électrocalorique est une technologie prometteuse pour la production du froid. L'élément principal d'un système de réfrigération électrocalorique est le Régénérateur Electrocalorique Actif (AER) constitué des matériaux électrocaloriques et le fluide caloporteur. Par ailleurs, le fonctionnement d'un système de régénération électrocalorique et trés compliqué à cause des couplage des phénomènes thermo-fluide

et électrique . L'objectif de ce travail est de développer un modèle numérique 2D de Réfrigérateur Electrocalorique on utilisant un outil de CFD tel que le logiciel COMSOL multiphysics en vue d'optimiser le fonctionnement d'un système de réfrigération électrocalorique près de la température ambiante avec et sans nanofluides. L'utilisation des nanofluides à base de particules métalliques présente une meilleure conductivité thermique et coefficient de transfert de chaleur convectif par rapport au fluide de base. Cette technique est certainement la solution la plus prometteuse dans le domaine d'amélioration des transferts thermiques et la performance du système.

Le présent manuscrit de thèse est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre de ce manuscrit pose les bases générales de systèmes de réfrigération, et plus particulièrement de ceux basés sur l'effet électrocalorique .

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté le modèle mathématique gouvernant le problème physique et la méthode de résolution numérique adoptée.

Dans le troisième chapitre, nous avons rassemblé les différents articles d'équipes scientifiques sur les caractérisant les nanofluides, et confronter leurs conclusions afin de savoir quelles expériences pourraient nous permettre de faire progresser l'usage des nanofluides dans le monde de la réfrigération. Une fois cette prise de connaissances effectuée, on procédera à une simulation numérique sous COMSOL multiphysics afin de pouvoir évaluer et comparer les performances des nanofluides par rapport au fluide de base dans un réfrigérateur électrocalorique opérant autour de latempérature ambiante.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenu avec le logiciel COMSOL multiphysics. Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui synthétise les différents résultats obtenus.

Chapter 1

Procédés de réfrigération : Etat de l'art

1.1 Positionnement des systèmes de refroidissement caloriques

Le système de réfrigération conventionnel est basé sur le principe de compression-détente de fluides frigorigène comme le montre la Figure 1. La nature même de ce système et de ces fluides engendre un certain nombre de problèmes techniques mais aussi environnementaux: vibrations importantes et nuisances sonores venant du compresseur mécanique ($\approx$ 30.5 dB)[1], consommation énergétique importante, normes contraignantes pour l'utilisation et le recyclage de ces fluides qui sont sources de gaz à effet de serre, bien que ce système possède un rendement énergétique important ($COP = 2.59$)[1]. Dans ce système, le fluide subit dans un premier temps une compression, ce qui a pour conséquence d'augmenter sa température. Dans un second temps, il y a un rejet de chaleur , ce qui permet au fluide de retrouver sa température initiale. La décompression du fluide a alors pour conséquence de faire diminuer sa température et s'accompagne également d'une absorption de chaleur. La combinaison d'étapes de compression et de détente crée ainsi un cycle de réfrigération.

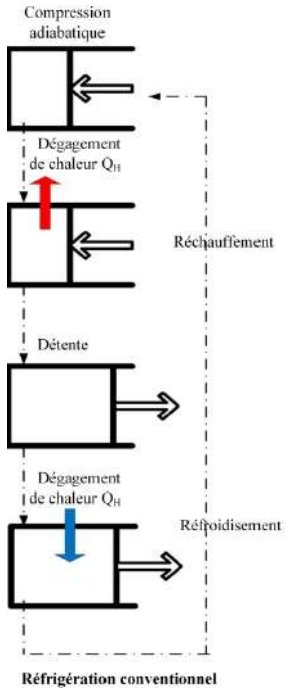


Figure 1. Schéma de fonctionnement d'un système de réfrigération conventionnelle.

Face à ces problèmes techniques, de nombreuses solutions ont été envisagées, comme le montre la Figure 2, afin d'obtenir de nouveaux systèmes de réfrigération moins polluants, plus efficaces et économiquement plus abordables pour un plus grand nombre d'utilisateurs. Certains de ces systèmes présentent un plus fort intérêt pour une application à température ambiante. Parmi les plus prometteurs, on peut évoquer les réfrigérations thermoélectriques (Effet Peltier), thermiques (par absorption de gaz, très proche du système actuel), mécaniques (moteur Stirling), acoustiques et les systèmes électrocalorique et magnétocalorique [1.2.3].

Au vu des différents systèmes de réfrigération existants, les réfrigérations magnéto et électrocaloriques sont une alternative sérieuse au système actuel de compression-décompression de fluides frigorigènes [2.3.4]. En effet, ils ne nécessitent pas l'utilisation d'un compresseur mécanique qui est substitué par l'application d'un champ électrique ou d'un champ magnétique. Ils n'utilisent pas de fluides sources de gaz à effet de serre mais sont susceptibles d'utiliser des fluides plus «propres» (eau, silicone).Ces systèmes découlent d'une propriété intrinsèque de certains types de matériaux (effet magnéto et électrocaloriques) [5.6].

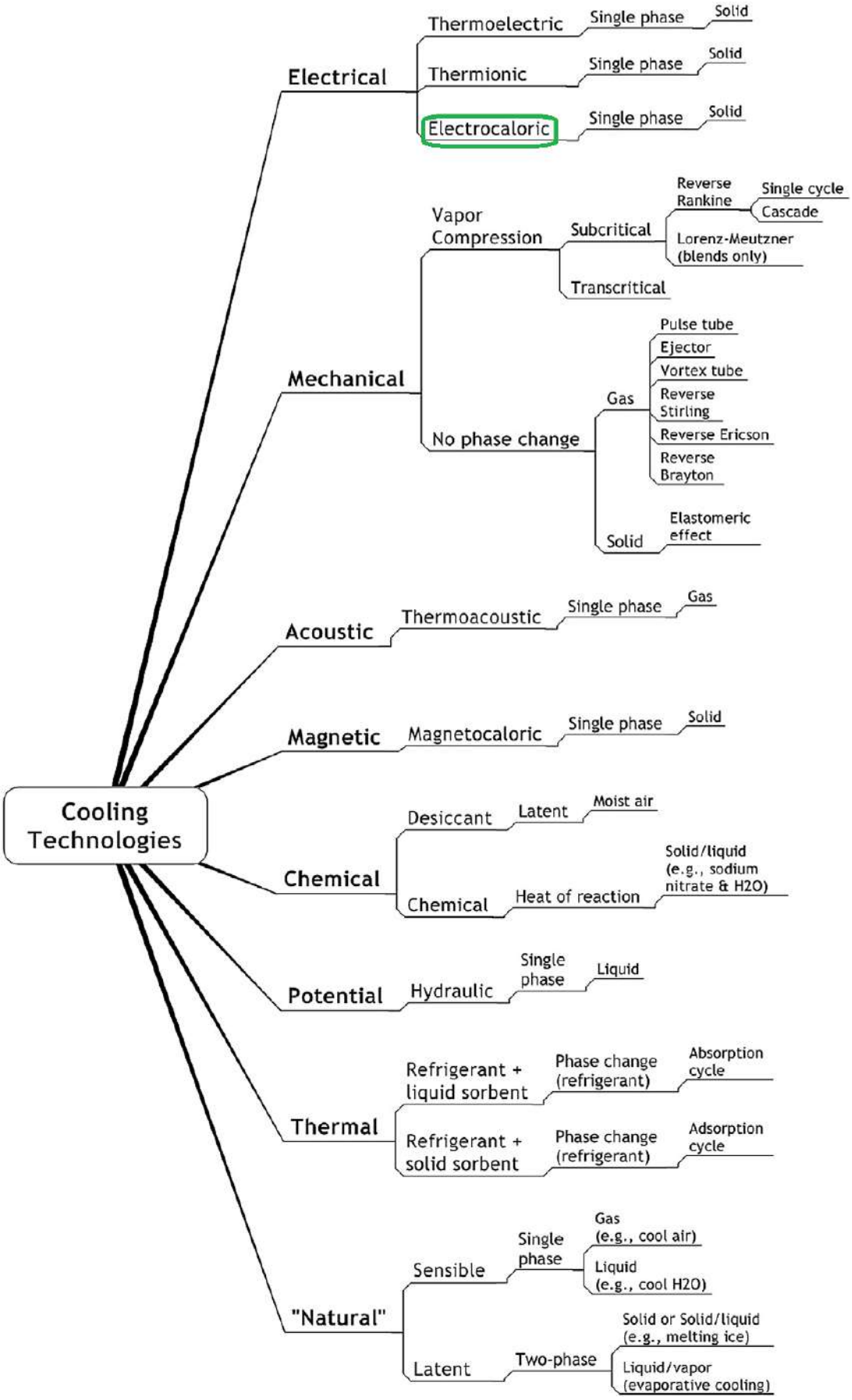


Figure 2. Schéma récapitulatif des différents systèmes de réfrigération existants [16-21].

1.2 L'effet électrocalorique et l'effet magnétocalorique

1.2.1 Principe des effets

Dans la suite de cette étude, la description du principe des effets électrocalorique et magnétocalorique, ainsi que leurs modélisations thermodynamiques seront exposées pour l'effet électrocalorique seulement. Cependant, ces dernières restent valables pour l'effet magnétocalorique et nécessite seulement la substitution du champ électrique E par le champ magnétique $\mu_0 H$ ($B = \mu_0 H$) et de la polarisation électrique P par l'aimantation magnétique M. Le principe de l'effet électrocalorique repose sur une polarisation/dépolarisation adiabatique et réversible des dipôles électriques sous l'action d'un champ électrique [6.7]. Ainsi, l'application et l'arrêt du champ électrique induit un cycle de réfrigération électrocalorique composé de quatre étapes illustrées sur la Figure 3. Ces différentes étapes sont décrites dans le Tableau 1 selon le mouvement des dipôles électriques, qui est représenté d'un point de vue thermodynamique par la variation d'entropie ΔS, ou par la variation de la température du matériau T.

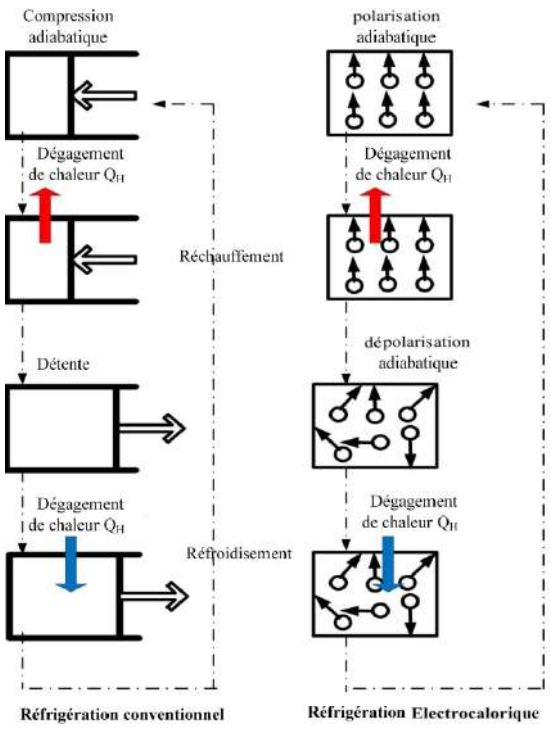


Figure 3. Comparaison entre réfrigérateur électrocalorique et conventionnel.

Table 1. Phénomènes physiques sous-jacents à l'effet électrocalorique.

Action	E	ΔS	T^o	Description
-	0	ΔS_0	T_0	Système en état d'équilibre
Application du champ électrique	$\neq 0$	$\Delta S_1 < \Delta S_0$	$T_1 > T_0$	Augmentation de la température (Polarisation)
Maintien du champ électrique	$\neq 0$	ΔS_1	T_0	Retour à la température d'équilibre
Elimination du champ électrique	0	$\Delta S_2 > \Delta S_1$ $\Delta S_2 = \Delta S_0$	$T_2 < T_0$	Diminution de la température (Dépolarisation)
-	0	ΔS_0	T_0	Retour à l'état d'équilibre

1.2.2 Historique

L'effet électrocalorique (EEC) correspond à la variation de température d'un matériau lors de l'application ou la suppression d'un champ électrique. La découverte de cet effet, dans des sels de Seignette ou sels de Rochelle, est attribuée à Kobeco et Kurtschatov en 1930, qui recherchaient un effet électrique analogue à l'effet magnétocalorique déjà connu à cette époque [1.5.7].

Cette découverte n'a ensuite suscité que très peu d'intérêt, il faut attendre l'année 1950 pour trouver la communication d'une mesure indirecte de l'effet électrocalorique, de l'ordre de 1K pour un échantillon d'hydrogénophosphate de potassium (KDP) [9]. Par la suite, plusieurs caractérisations de l'EEC ont été reportées pour différents types de matériau : des pérovskites ($SrTiO_3$ [51], $BaTiO_3$ [10] et PZT [11]). Les effets dans ces matériaux restaient cependant trop faibles et leurs exploitations étaient réservées à des domaines très spécifiques tels que la cryogénie. Dans les années 80, des effets électrocaloriques plus grands (jusqu'à 2 K) ont pu être observés dans des céramiques à base de plomb [56] mais les effets étaient toujours insuffisants pour pouvoir envisager des applications dans le domaine de la réfrigération.

L'année 2006 marqua une étape importante dans le domaine de la réfrigération électrocalorique grâce à la découverte d'un effet géant (12 K) par Mischenko et al. dans des films minces de PZT [11.12.13]. Dès lors, les travaux sur l'étude de l'effet électrocalorique et de son exploitation pour la réfrigération ont connu une progression considérable (Figure. 4). Ces travaux concernent autant le développement de technique de caractérisation de l'EEC que la synthèse de nouveaux matériaux électrocaloriques et le développement de prototypes de réfrigération électrocalorique [14].

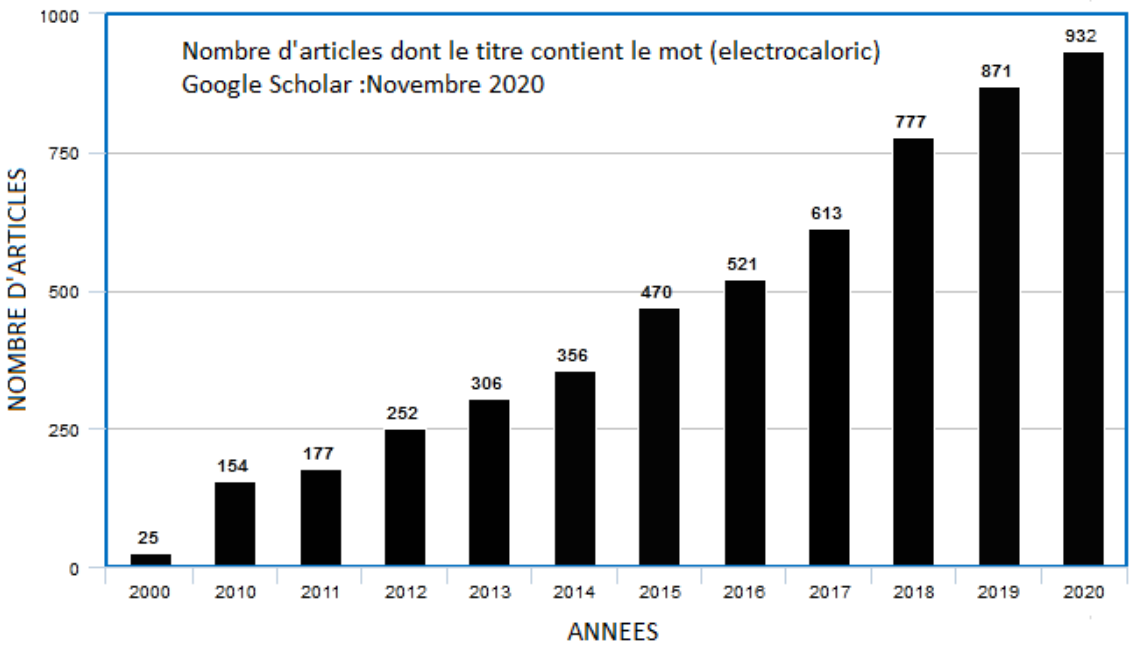


Figure 4. L'évolution du nombre des travaux liés à l'électrocalorique .

1.3 Matériaux électrocaloriques

1.3.1 Nature des matériaux électrocaloriques

L'effet électrocalorique est une propriété intrinsèque à certains matériaux ayant la particularité d'être ferroélectrique (céramiques, monocristaux et polymères). Ce phénomène, et tous les autres qui en découlent, seront exposés pour le cas des céramiques où la littérature est largement plus développée.

La ferroélectricité est une propriété physique qui décrit le comportement de la polarisation électrique sous l'application d'un champ électrique externe. Cette dernière est la représentation macroscopique de l'organisation des dipôles électriques présents dans le matériau. Ainsi la ferroélectricité permet de décrire l'évolution de ces dipôles sous l'action d'un champ électrique (schématisation des dipôles par des flèches - Figure 5). Cette propriété est illustrée par un cycle d'hystérésis qui décrit l'évolution de la polarisation électrique P en fonction du champ électrique appliqué E . Ces cycles de $P(E)$ sont décrits par plusieurs grandeurs comme l'illustre la Figure 5: une polarisation de saturation P_s, une polarisation rémanente P_r à champ nul et un champ coercitif E_c, champ nécessaire pour modifier cette polarisation, grandeurs propres à chaque matériau [16]. Les cycles d'hystérésis sont associés à des pertes diélectriques.

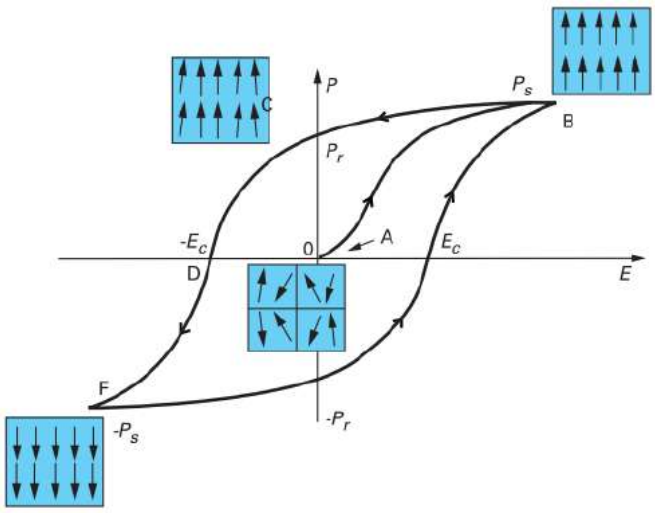


Figure 5. Cycle d'hystérésis dans un matériau ferroélectrique [21].

On distingue deux types de transitions : du premier ordre ou second ordre. Comme illustré dans la figure 6, une transition du premier ordre est associée à une variation brutale de la polarisation et une chaleur latente contribuant à une grande variation d'entropie et donc un grand ΔT sur un intervalle limité de température autour de la transition. Pour une transition du second ordre, la variation est plus progressive et l'effet électrocalorique est généralement plus faible mais peut être obtenu sur un plus large domaine de température autour de la transition.

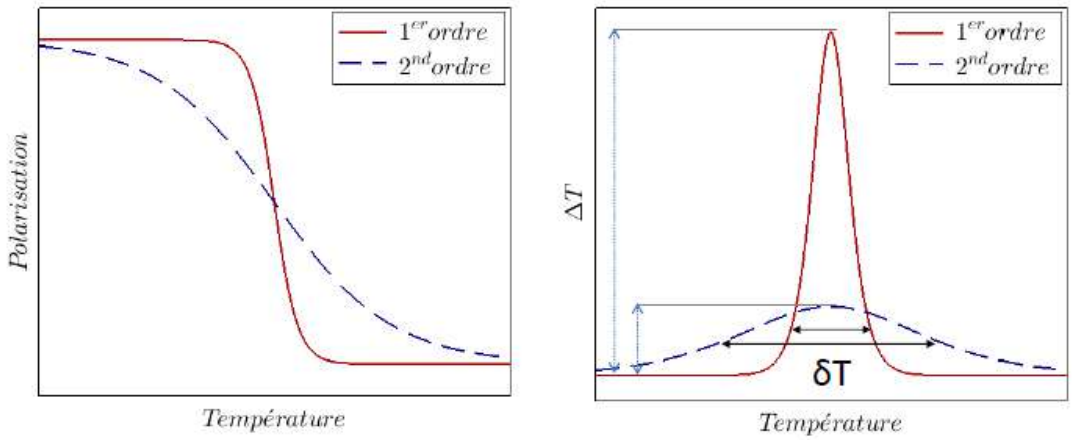


Figure 6. Comparaison entre une transition du premier et du second ordre [20].

La ferroélectricité correspond à différents états physiques d'organisation des dipôles, et donc des polarisations macroscopiques différentes à champ nul. On parle alors d'état ou de phase : ferroélectrique, paraélectrique et antiferroélectrique.

- Un matériau qui est dans un état ferroélectrique est caractérisé par la présence de dipôles dans les différents domaines cristallins, s'ordonnant ensemble pour former ainsi une polarisation macroscopique spontanée à champ nul.

- Un matériau paraélectrique est caractérisé par la présence de dipôles alignés dans une maille cristalline (présence d'une polarisation microscopique) mais sans avoir de polarisation macroscopique spontanée, car il possède un centre de symétrie dans leur structure qui annule la polarisation microscopique entre les domaines cristallins.

- Un matériau antiferroélectrique est caractérisé par la présence de dipôles alignés en sens opposés dans une maille cristalline, ce qui ne lui permet pas d'avoir une polarisation microscopique ni une polarisation macroscopique spontanée.

Ces états ne sont pas figés et sont fortement dépendants de la température. Un matériau ferroélectrique peut présenter une transition de phase entre ces différents états à une température donnée. Cette transition de phase s'accompagne le plus souvent d'une perte de la polarisation macroscopique spontanée à champ nul. Cette perte de polarisation spontanée présente une allure différente selon la nature de la transition de phase (transition du premier ordre ou second ordre d'un point de vue thermodynamique). Elle est très

brutale pour une transition du premier ordre (discontinuité des fonctions d'état) et plus douce pour une transition du second ordre (fonctions d'état continues). Ce comportement influence également l'effet électrocalorique, qui est présent sur une gamme de température plus large dans le cas d'un matériau ayant une transition du second ordre [17]. De plus, une transition du premier ordre présente des hystérésis thermiques, contrairement à une transition du second ordre [18, 19].

Il existe un état ferroélectrique particulier qui est encore mal identifié : l'état ferroélectrique relaxeur. Cet état possède des propriétés spécifiques qui sont attribuées à la présence de nano-domaines polaires [13, 20]; une polarisation à champ électrique nul qui devient importante sous champ, une dépendance en fréquence de la constante diélectrique, de faibles hystérésis thermiques, une transition ordre-désordre et une faible hystérésis sur des cycles de polarisation comme l'illustre la Figure 7

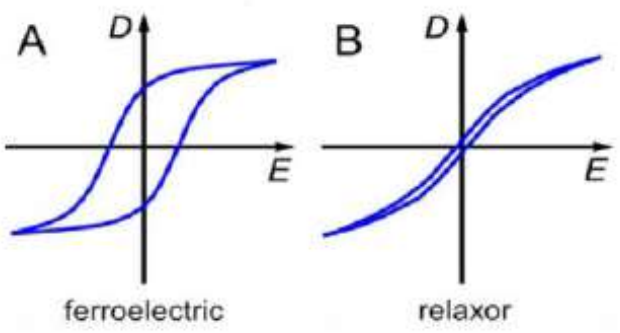


Figure 7. Représentations schématiques de courbes d'hystérésis : (A) pour un matériau ferroélectrique conventionnel, (B) pour un matériau ferroélectrique relaxeur [21].

Dans le cas des matériaux inorganiques (monocristaux, céramiques), la transition entre les phases ferroélectrique et paraélectrique se produit à la température de Curie, notée T_C. Cette transition de phase est associée à une déformation structurelle de la maille cristalline [11, 21]. Dans ces matériaux, les dipôles électriques sont issus de différences entre les barycentres des cations et des anions de la structure cristalline et à la température de Curie, il se produit une élongation/compression de ces liaisons [11, 12, 20].

Dans le cas des matériaux organiques, et plus particulièrement dans le cas des polymères fluorés, polymères semi-cristallins, les dipôles sont dus à la présence de liaisons

covalentes polarisées carbone-fluor [17, 22, 23]. La nature de cette transition de phase n'est donc pas la même que dans les matériaux inorganiques. En effet, dans les polymères, cette transition est associée à des modifications des configurations des chaînes polymère et non à des modifications de l'organisation cristalline [20, 24, 25].

Les céramiques ferroélectriques relaxeurs permettant de classer en plusieurs catégories selon l'attribution de cette nature ferroélectrique dans le matériau [17].

Il est reconnu que l'effet électrocalorique est important au voisinage de la transition de la phase ordonnée (ou phase ferroélectrique) à la phase désordonnée (ou phase paraélectrique) [15, 26]. Cette transition qui se manifeste en température comme la température de Curie ou température ordre-désordre dans les matériaux ferroélectriques [4, 12].

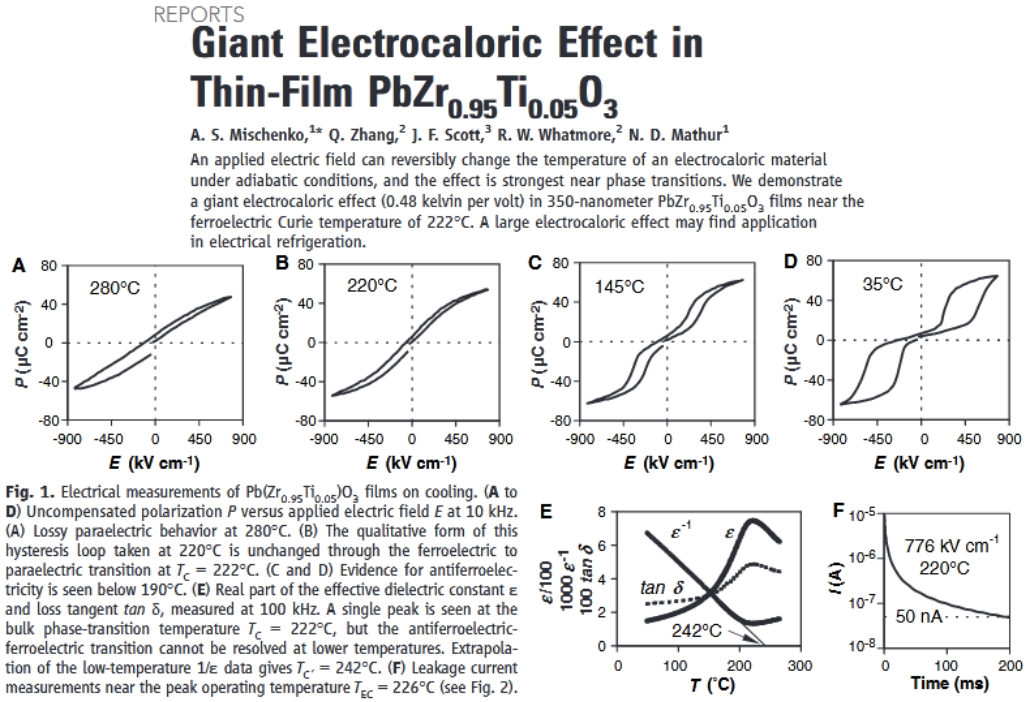
1.3.2 Les grandes familles de matériaux électrocaloriques

L'effet électrocalorique a été découvert en 1930 dans un cristal de sel de Rochelle (sel de Seignette ou tartrate double de sodium et de potassium;($KNaC_4H_4O_6, 4H_2O$) par Kobeko et Kurtschatov [27]. Cependant, il faut attendre 1963 pour que Wiseman et Kukbler poursuivent ces investigations (dans un cristal de sel de Rochelle) en élaborant un système de mesure et publient des valeurs [27].

Devant son fort potentiel d'innovation, de nombreuses études suivirent portant dans un premier temps sur de nombreux matériaux inorganiques (monocristaux et céramiques) [4, 12, 17, 28-34], puis organiques (polymères fluorés) à partir des années 2000 [15, 19, 33, 35, 36]. Toutes ces études ont soulevé de nombreux points de divergence sur la gamme de température présentant un effet électrocalorique (au-dessous et/ou au-dessus de la température ordre-désordre/Curie), sujet qui fait toujours débat.

En 1981, l'effet électrocalorique a été qualifié de « géant » dans des céramiques de $PbNb(ZrSnTi)O_3(PNZST)$ [4, 7, 26]. En effet ce fût la première fois que la variation de température adiabatique dépassait 1 K.

En 2006, une avancée majeure fût faite par Mischenko qui mit en évidence le fort intérêt de ces matériaux céramiques sous forme de couches minces de $PbZrTiO_3(PZT)$ avec une épaisseur de 350 nm (Figure 8) [12]. Cette mise en forme permet d'appliquer un champ électrique plus important (de 0,2 pour le sel de Rochelle à 48 $MV.m^{-1}$ pour ces couches minces) [4, 7, 12]. Au cours de cette étude, Mischenko a également renforcé le fait que l'effet électrocalorique est plus important à proximité de la température associée à la transition de Curie du matériau [4, 12].


REPORTS

Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film $PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$

A. S. Mischenko,[1*] Q. Zhang,[2] J. F. Scott,[3] R. W. Whatmore,[2] N. D. Mathur[1]

An applied electric field can reversibly change the temperature of an electrocaloric material under adiabatic conditions, and the effect is strongest near phase transitions. We demonstrate a giant electrocaloric effect (0.48 kelvin per volt) in 350-nanometer $PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ films near the ferroelectric Curie temperature of 222°C. A large electrocaloric effect may find application in electrical refrigeration.

Fig. 1. Electrical measurements of $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ films on cooling. (**A** to **D**) Uncompensated polarization *P* versus applied electric field *E* at 10 kHz. (**A**) Lossy paraelectric behavior at 280°C. (**B**) The qualitative form of this hysteresis loop taken at 220°C is unchanged through the ferroelectric to paraelectric transition at T_c = 222°C. (C and D) Evidence for antiferroelectricity is seen below 190°C. (**E**) Real part of the effective dielectric constant ε and loss tangent *tan* δ, measured at 100 kHz. A single peak is seen at the bulk phase-transition temperature T_c = 222°C, but the antiferroelectric-ferroelectric transition cannot be resolved at lower temperatures. Extrapolation of the low-temperature 1/ε data gives $T_{c'}$ = 242°C. (**F**) Leakage current measurements near the peak operating temperature T_{EC} = 226°C (see Fig. 2).

Figure 8. Extrait d'un article rédigé par Mischenko, en 2006 .

De plus, il a également été démontré que le champ électrique utilisé et les conditions mécaniques aux limites influencent l'effet électrocalorique dans des films minces de céramiques de $BaTiO_3$ [28]. En effet, ce phénomène dépend de l'intensité du champ électrique utilisé mais aussi des conditions en compression et en tension qui altèrent la nature de la transition de phase et ont une influence sur l'effet électrocalorique.

Ainsi, les matériaux inorganiques présentant un effet électrocalorique peuvent être divisés en trois catégories selon leurs natures et mises en forme : les monocristaux, les céramiques sous forme massive et les céramiques sous forme de couche minces. Cependant, la réalisation de matériaux céramiques sous forme de couches minces est

délicate contrairement aux matériaux polymère puisque ces dernières permettent d'obtenir des films minces autosupportés. C'est pourquoi des études se sont tournées vers ces matériaux et plus particulièrement sur les polymères fluorés à base de poly(fluorure de vinylidène) $P(VDF)$ [21].

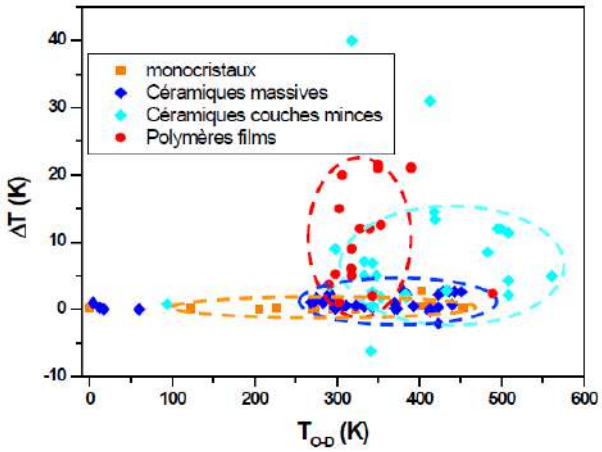
Les nombreuses études faites sur ces matériaux se sont focalisées sur les deux polymères thermoplastiques semi-cristallins suivants : le copolymère ferroélectrique poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène) $P(VDF - TrFE)$ et le terpolymère ferroélectrique relaxeur, poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène-co-chlorofluoroéthylène) $P(VDF - TrFE - CFE)$ [21].

1.3.3 Les critères de sélection d'un matériau électrocalorique

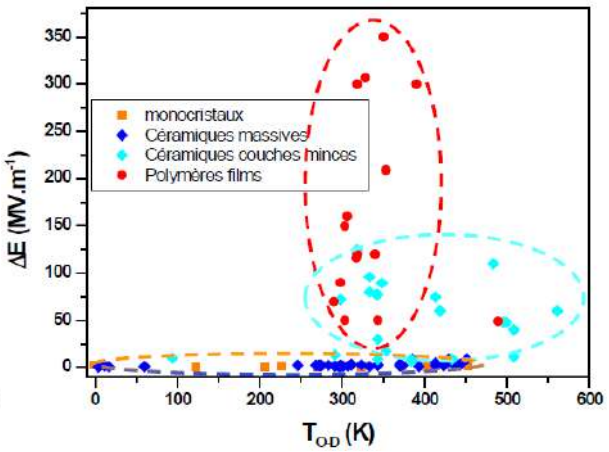
Afin de bien mettre en évidence l'effet électrocalorique dans ces matériaux de diverses natures, les différents paramètres de l'effet électrocalorique ont été représentés sur plusieurs graphiques récapitulatifs (Figure 9, réalisées à partir des données de la littérature [4, 7, 37, 38]). Ce type de représentation permet d'avoir une vision synthétique de l'effet électrocalorique.

L'observation de la variation adiabatique de température en fonction de la température de transition, selon les différentes natures de matériaux, permet de mettre en évidence la catégorie de matériaux présentant la plus intéressante capacité de réfrigération à température ambiante (300K) en vue d'une application dans un système de réfrigération. En effet, comme le montre la Figure 9-a, les films de polymères présentent un ΔT_{ad} plus important que les autres catégories de matériaux à proximité de la température ambiante, ce qui permet de considérer les films polymère comme des matériaux prometteurs pour une application à température ambiante.

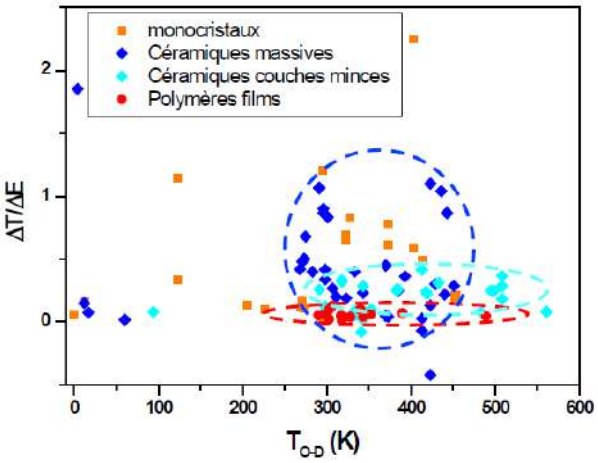
Pour compléter cette observation, l'évolution du champ électrique en fonction de la température ordre-désordre a été utilisée pour mettre en évidence le type de matériau susceptible de supporter un champ électrique important à proximité de la température ambiante, ces observations sont à corroborer avec des études de claquages.



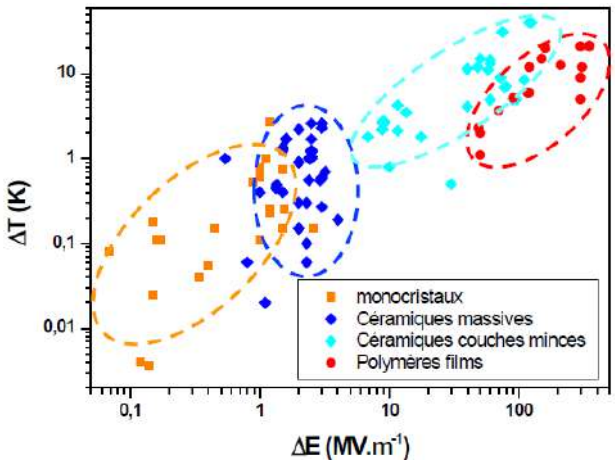
(a) Evolution de ΔT en fonction de la température



(b) Evolution de ΔE en fonction de la température



(c) Evolution de ΔTad normalisée par ΔE en fonction de la température



(d) Evolution de ΔT en fonction de champ électrique appliquée

Figure 9. Evolution de ΔT et ΔE en fonction de la température de travail pour les différents matériaux électrocaloriques (données de la littérature)[21].

Ainsi, sur la Figure 9-a, il apparaît clairement que les films polymère permettent d'atteindre des valeurs de champ électrique bien plus importantes que les autres matériaux, en atteignant jusqu'à $350 MV.m^{-1}$. Ces champs électriques sont relativement faibles pour les matériaux massifs ($< 25 MV.m^{-1}$) en comparaison de ceux utilisés pour les couches minces de céramiques (entre 10 et $125 MV.m^{-1}$), bien que leur température de travail soit supérieure à la température ambiante [20.21]..

L'utilisation de la normalisation de ΔT par ΔE permet de s'affranchir de l'intensité du champ électrique utilisé. Ainsi la Figure 9-c met en évidence un rapport $\Delta T/\Delta E$ très faible pour les films polymère, proche de zéro et un peu moins bas pour les céramiques sous

forme de couches minces, les matériaux massifs ayant des rapports les plus élevés. Cela indique que la variation adiabatique de température générée par l'effet électrocalorique est dépendante de l'intensité du champ électrique appliqué.

Enfin, la représentation de la variation adiabatique de température en fonction du champ appliqué, selon une échelle logarithmique comme l'illustre la Figure 9-d, permet d'observer une variation de bien plus importante dans le cas des films polymère et des céramiques sous forme de couches minces. Or le problème que présentent ces matériaux céramiques est la présence d'un substrat en contact intime avec les couches minces actives, ce qui peut induire des erreurs de mesures. Les polymères sont quant à eux, capables d'être mis en forme comme films autosupportés.

Ainsi les films polymère apparaissent comme des matériaux prometteurs pour une utilisation dans un système de réfrigération à température ambiante. Néanmoins, une importante limitation de l'effet électrocalorique dans les matériaux polymère provient de l'intensité maximale du champ électrique appliqué, qui est dépendant de l'intimité du contact film-électrode et des impuretés potentielles résultantes de la synthèse du polymère [4.17.37].

On peut alors évaluer la performance d'un matériau électrocalorique à l'aide d'un paramètre équivalent à celui qui a été proposé dans le cadre de la réfrigération magnétocalorique [21,22]. Ce paramètre, appelé la capacité réfrigérante RC, correspond à la quantité de chaleur transferée entre les sources chaude et froide lors d'un cycle idéal. RC dépend non seulement de la valeur maximale de ΔS_{max} mais également de l'intervalle de température dT considérée pour un cycle de réfrigération donné : ($dT = T_{chaude} - T_{froiode}$) :$RC = \Delta S_{max}.dT$ [4.17.21.37].

1.3.4 Les propriétés thermiques du matériau

Nous avons déjà vu que la nature et la température de la transition de phase polaire/non polaire jouent un rôle fondamentale dans la performance du matériau électrocalorique. Il faut noter que cette transition de phase doit pouvoir être reproductible au cours

des nombreux cycles de réfrigération, autrement dit que le matériau ne subisse pas un vieillissement trop important.

D'autres propriétés thermiques sont également importantes :

- La quantité de chaleur associée à l'effet électrocalorique est reliée à la variation de température adiabatique via la capacité calorifique : $Q_{ECE} = c.\Delta T$. Si l'on veut pouvoir échanger facilement de la chaleur avec l'extérieur, il faut que le ΔT soit le plus grand possible et donc que la capacité calorifique soit la plus petite possible.

- L'autre paramètre important pour pouvoir évacuer la chaleur est la conductivité thermique du matériau. La chaleur étant produite dans tout le volume, son évacuation vers l'extérieur sera d'autant plus importante que la conductivité thermique k est élevée ou que l'échantillon est de petite taille (faible épaisseur), mais dans ce dernier cas, c'est la quantité de chaleur qui est réduite. Ces paramètres (capacité calorifique et conductivité thermique) sont particulièrement important si l'on souhaite élaborer des matériaux multicouches.

1.3.5 Les propriétés électriques des matériaux

Il a été mis en évidence précédemment que, pour avoir des ΔT élevées, il faut appliquer des champs électrique relativement forts. La tension à appliquer dépend de l'épaisseur du matériau. Pour obtenir des champs élevés sur des matériaux massifs ou films épais, il est alors nécessaire d'appliquer des tensions élevées. Au-delà des contraintes pratiques que cela impose, il existe pour chaque matériau une tension maximale au-delà de laquelle il se produit un phénomène de claquage. L'arc électrique produit lors de ce claquage altère définitivement les propriétés isolantes du matériau électrocalorique. Cette tension de claquage varie selon la nature du matériau. Les polymères peuvent par exemple supporter des champs électriques élevés.

Dans les matériaux électrocalorique des variations de température sont induites par application d'un champ électrique. Si le matériau n'est pas parfaitement isolant, l'application de ce champ donne naissance à un courant électrique qui sera responsable d'un échauffement par effet joule. La variation de la température lors de la dépolarisation

sera alors réduite, ainsi que globalement l'efficacité du cycle réfrigérateur. Par conséquent la conductivité électrique du matériau électrocalorique doit être la plus faible possible.

1.3.6 Autres contraintes pratiques et environnementales

La commercialisation d'une machine de réfrigération basée sur l'effet életrocalorique implique d'autres contraintes. D'une part, le coût des éléments de base et des procédés de synthèse doivent être faibles pour que la machine soit compétitives par rapport à d'autres systèmes de réfrigération. Par ailleurs, le matériau doit être stable chimiquement et résister à la corrosion. Enfin, l'accroissement des exigences et des normes environnementales impliquent l'utilisation de matériaux non polluants. La directive RoHS (Reduction of Hazardous Substances) implique le remplacement progressif de nombreuses substances dangereuses (plomb, cadmium, etc) dans les dispositifs électroniques.

1.4 Généralités sur les systèmes de mesures de l'effet électrocalorique

L'effet électrocalorique est caractérisé par une variation isotherme d'entropie et une variation adiabatique de température. Afin d'évaluer ces effets, ce sont les évolutions de ces grandeurs qui sont observées avec la température. Il existe deux types de méthodes de détection de ces effets (figure 10) : la méthode directe et la méthode indirecte, qui ont chacune leurs spécificités et leurs limites de validité.

1.4.1 Mesure indirecte

Cette détermination nécessite une modélisation thermodynamique des phénomènes comme l'illustre la Figure 11.

Elle s'effectue en deux étapes : la première consiste en la mesure de cycles de polarisation en fonction du champ électrique pour différentes températures. Ces

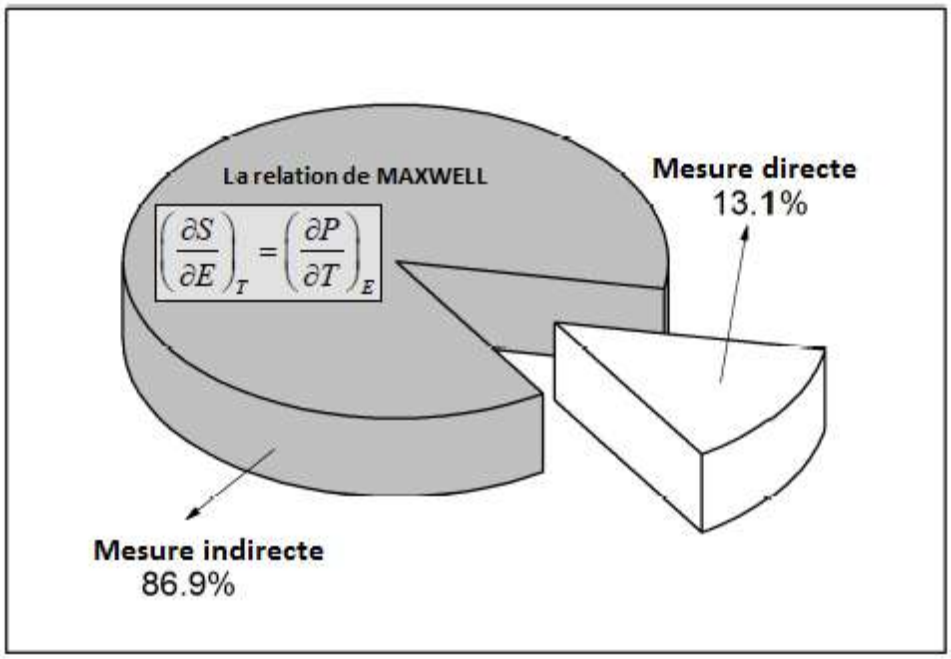


Figure 10. Les méthodes de mesures de l'effet électrocalorique (en 2016).

isothermes P(E,T) est traitée numériquement (ajustement , puis utilisées pour calculer la variation d'entropie en s'appuyant sur les relations de Maxwell

La mesure des cycles de P(E) se fait le plus généralement en utilisant un circuit de Sawyer–Tower (le plus souvent à 1 kHz) dans une enceinte thermorégulée et ne nécessite pas l'adaptation d'appareils de mesure

Cependant, cette méthode est dépendante de l'ordre thermodynamique de la transition ordre-désordre du matériau . En effet, la dérivée de la polarisation $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$ tend l'infini dans le cas d'une transition thermodynamique du premier ordre car celle-ci est discontinue. Ainsi, l'utilisation stricte des relations de Maxwell pour une transition du premier ordre est incorrecte.

De plus, certaines hypothèses thermodynamiques doivent être soumises à vérification avant l'utilisation de cette méthode. En effet, d'une part, l'effet électrocalorique est décrit par ces relations comme un phénomène réversible, alors que la mesure de cycles P(E) de nos matériaux met en évidence la présence d'hystérésis traduisant une certaine part d'irréversibilité.

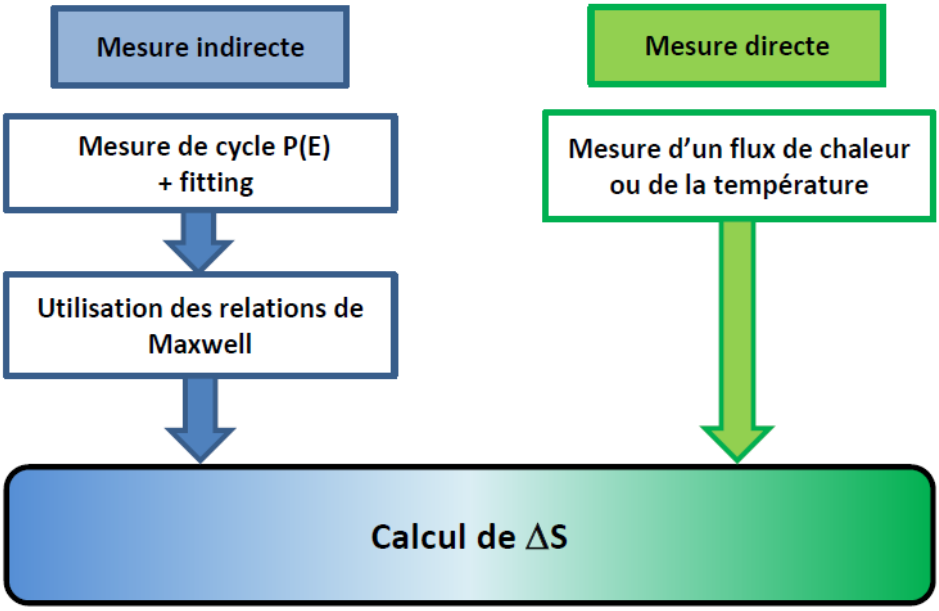


Figure 11. Schéma représentatif des méthodes de mesures directes et indirectes [21].

D'autre part, le système est considéré comme isochore. Cependant, aucun contrôle du volume de l'échantillon n'est réalisé au cours des essais, or les matériaux ferroélectriques peuvent être également considérés comme piézoélectriques (comportement réversible lié à la polarisation du matériau par l'application d'une contrainte mécanique, réciproquement de se déformer sous l'action d'un champ électrique). Ainsi, ces matériaux pourraient présenter une variation de leur volume sous un champ électrique, source éventuelle d'erreurs lors de la détermination de l'effet électrocalorique.

Pour les matériaux ferroélectriques relaxeurs, l'utilisation de cette méthode de mesure de l'effet électrocalorique soulève des interrogations quant à la validité de certaines hypothèses thermodynamiques [30]. En effet, cette nature ferroélectrique relaxeur n'est pas encore clairement identifiée avant la transition d'un point de vue thermodynamique et l'utilisation de la mesure indirecte est pour le moment propre à chaque matériau.

1.4.2 Mesure directe

Ce type de mesure est considéré comme une lecture directe des variations thermiques présentes dans le matériau sous l'action d'un champ électrique, puis au calcul de la

variation isotherme d'entropie et/ou de la variation adiabatique de la température, comme l'illustre la Figure 11.

1.4.2.1 Principe

La lecture directe des variations thermiques consiste en la mesure de la variation de la température en conditions adiabatiques en utilisant divers instruments (thermocouples ou détecteurs/caméra infrarouge) ou du flux de chaleur au sein de l'échantillon.

Les différentes équipes qui étudient ces effets ont donc développé divers appareillages : calorimètre (différentiel) adiabatique, lecture directe de la température à la surface de l'échantillon avec des capteurs de températures (thermocouples, capteurs infra rouge IR, caméra infra rouge IR…).

1.4.2.2 Systèmes de mesure directe de l'effet électrocalorique

Les systèmes de mesure directe de l'effet électrocalorique peuvent être classés en deux catégories : les mesures de flux de chaleur et les mesures de température de l'échantillon.

La différence entre ces deux types de systèmes réside dans le fait que les mesures de variation de flux de chaleur sont faites pour la totalité de l'échantillon, alors que les systèmes de mesure de température de l'échantillon relèvent la température de l'échantillon à la surface de l'échantillon.

1-Les systèmes de mesures de flux de chaleur:

La mise en évidence en 1963 de l'effet électrocalorique dans le sel de Rochelle par Wiseman et Kuebler a été réalisée en utilisant un système fonctionnant sur le même principe qu'un calorimètre, comme le montre la Figure 12. Ce type de mesure permet de quantifier la chaleur libérée durant l'application d'un champ électrique par un échantillon placé dans une enceinte adiabatique thermostatée à température contrôlée. La mesure de la chaleur produite se fait à l'aide de deux thermocouples de cuivre-constantan à la surface de la chambre contenant l'échantillon et non en contact avec ce dernier.

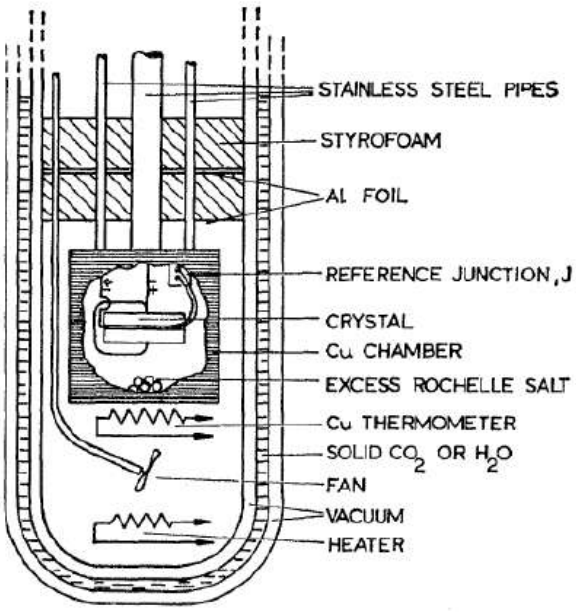


Figure 12. système de mesure directe développé par Wiseman et Kukbler [21.57].

Plus récemment, l'équipe de Q.M. Zhang de l'Université de PennState a développé un système de mesure directe par calorimétrie utilisant un détecteur de flux de chaleur (model RdF P/N 27134-3), comme l'illustre la Figure 13-a). La mesure de flux se fait directement sur la plaque de chauffage de référence, en supposant que cela est l'image de ce qui se passe dans l'échantillon.

Dans ce système, la chaleur générée par l'échantillon sous l'application du champ électrique, ainsi que la chaleur absorbée lors de l'arrêt du champ est directement mesurée (Figure 13-b)). Le flux de chaleur Q est directement lié à la variation d'entropie par la relation suivante : $Q = T.\Delta S$, ainsi la variation isotherme d'entropie est directement déduite à partir du flux de chaleur mesuré .

Lors de l'application du champ électrique, la référence de chaleur produit de l'effet Joule, qui est mesuré par le détecteur et est soustrait de la mesure de l'échantillon. Lors de la mesure, il se produit également un effet de conduction électrique qui génère de l'effet Joule, comme le montre la Figure 62-b). Une correction est ainsi réalisée en déterminant la valeur de cet effet en la soustrayant à la valeur initiale du flux de chaleur.

Un autre type de système calorimétrique a été développé. Il repose sur un principe de détection différentielle utilisant un appareil DSC (Differential Scanning Calorimetry)

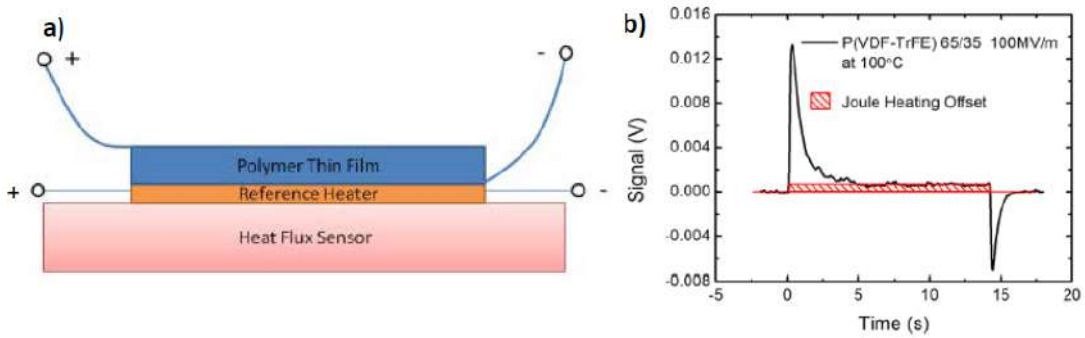


Figure 13. Schéma du système directe développé par l'équipe de Zhang [32].

modifié pour y appliquer un champ électrique externe, comme représenté sur la Figure 14-a). Les détecteurs enregistrent une différence de flux de chaleur entre l'échantillon et une référence. Pour éviter le claquage électrique de l'échantillon lors des mesures, il est possible de l'immerger dans de l'huile silicone.

Les signaux obtenus sont représentés sur la Figure 14-b). Les pics exothermiques correspondent à l'effet électrocalorique. La variation de température peut être obtenue à partir de l'intensité des pics, et ainsi l'effet électrocalorique peut être calculé en intégrant directement ceux-ci.

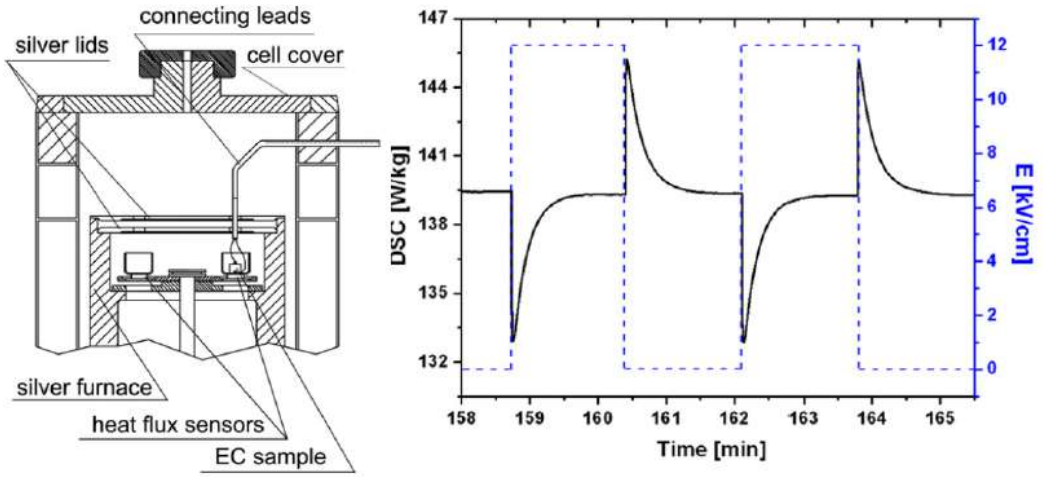


Figure 14. Schéma du système de mesure directe par calorimétrie différentielle [57]..

2-Les systèmes de mesures de température de l'échantillon:

Ce type de système de mesure repose sur la lecture directe de l'évolution de la température durant l'application du champ électrique externe, en utilisant des thermocouples , des détecteurs ou des caméras opérant dans l'infrarouge . Dans le cas de

ces dernières mesures, cette mesure n'est pas considérée comme totalement adiabatique de par sa configuration.

En 2010, Lu et son équipe ont utilisé un système de mesure utilisant un détecteur infrarouge, comme le montre la Figure 15 . Dans ce système, la mesure de température est comparée à celle obtenue avec une résistance de référence.

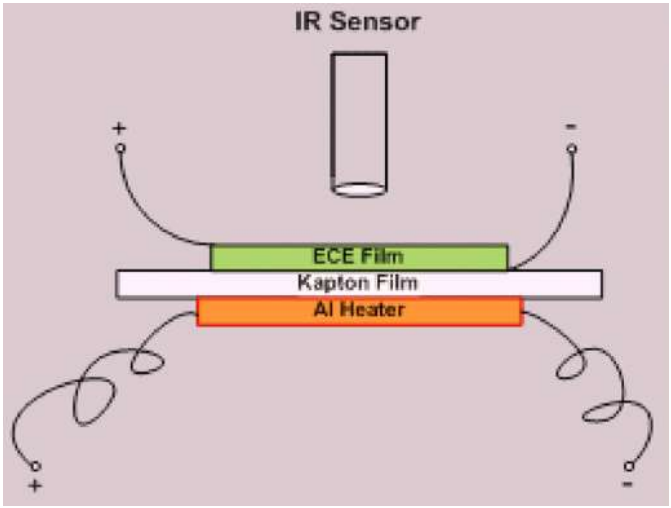


Figure 15. Schéma du système de mesure développé par Lu S.G. et son équipe[32]..

L'équipe de Guo [38] et l'équipe de Sebald [14] ont développé des systèmes de mesures utilisant l'imagerie infrarouge afin de suivre l'évolution de la température au cours de l'application du champ électrique,

L'équipe de Sebald utilise une caméra infrarouge (10 Hz) à la surface de l'échantillon électrodé suivi d'un traitement de ces images par Matlab®.

1.5 Critères de sélection de réfrigérant électrocalorique et de fluide caloporteur

La performance d'un système de réfrigération électrocalorique dépend du fluide caloporteur, du réfrigérant, du type de cycle et de la source de champ électrique. Pour avoir un réfrigérateur électrocalorique rentable et efficace, certaines conditions et critères sont requis :

- Grandes valeurs de changement d'entropie et de température adiabatique.
- La température de transition appropriée doit être comprise dans l'intervalle de fonctionnement du réfrigérateur.
- Un coût réduit du réfrigérant solide.
- Une bonne stabilité chimique.
- Absence de l'hystérésis et de corrosion.
- Faible impact sur l'environnement.
- Bonnes propriétés mécaniques.
- Haute résistance électrique afin d'éviter des courants de Foucault dans les processus de changement rapide dans le champ électrique.
- Une faible viscosité du fluide pour minimiser les pertes de charge.
- Non toxique et non corrosif.
- Une bonne stabilité chimique.

1.6 Prototypes de réfrigérateur électrocaloriques

L'efficacité d'un système de réfrigération basé sur l'effet électrocalorique dépend non seulement de la performance du matériau électrocalorique (ΔT élevée) mais également des principes et méthodes retenus pour sa mise en oeuvre. Comme précisé dans la section précédente, l'efficacité du dispositif dépendra notamment de la qualité des transferts de chaleur avec les sources chaude et froide. Le principe retenu pour faciliter ce transfert avec le matériau électrocalorique permet de définir le type de réfrigérateur. Blumenthal et Raatz ont récemment recensé les différentes possibilités et ont permis une classification des dispositifs qui pourraient être réalisés [64].

Cette classification peut être réalisée à partir de quatre critères (Figure 16) :

- Le premier critère concerne le processus d'amplification (le ΔT_{ECE} est insuffisant pour la plupart des applications). Il y a deux possibilités pour augmenter l'écart de température entre les deux réservoirs chaud et froid : l'utilisation d'un régénérateur ou d'un "effet cascade".

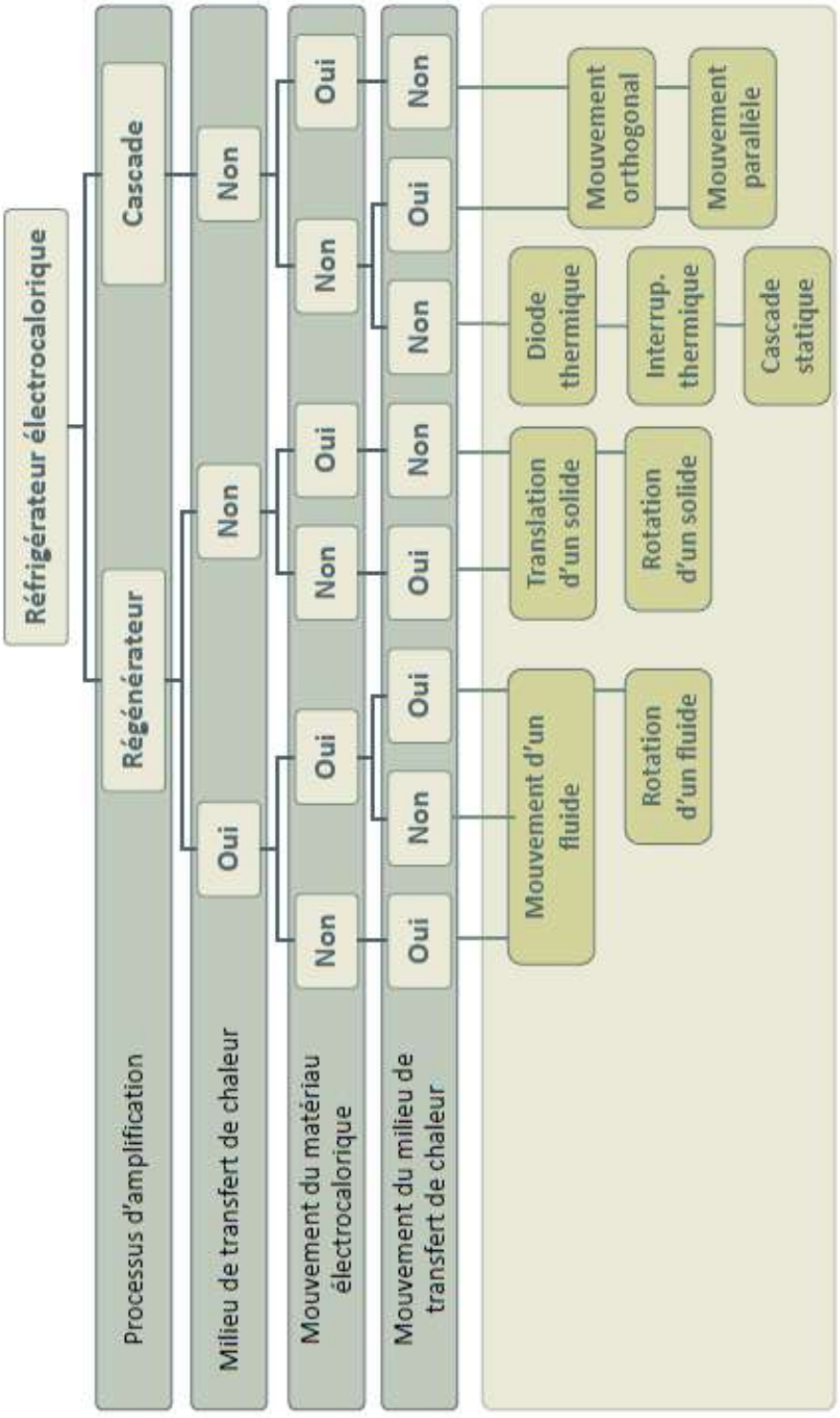


Figure 16. Classification des réfrigérateurs électrocaloriques [20].

- On peut ensuite classer les systèmes selon la nature du milieu utilisé pour les transferts de chaleur dans le réfrigérateur électrocalorique. Dans un système cascade on utilisera un solide tandis que dans les systèmes avec régénérateur on pourra utiliser un fluide ou un solide.

- Les deux derniers critères concernent la nécessité ou non d'avoir un déplacement du matériau électrocalorique et/ou du milieu de transfert de chaleur.

Sur la base de cette classification, on peut dénombrer 9 prototypes de réfrigération électrocalorique à travers le monde (Figure 17).



Figure 17. Répartition des prototypes électrocaloriques dans le monde (9 prototypes) [20].

Les prototypes exploitant un effet cascade sont rares et peuvent être considérés comme fonctionnant sur le principe d'une pompe à chaleur. On dénombre en effet deux prototypes à ce jour, l'un exploitant le mouvement d'un film de $BaTiO_3$ entre une source chaude et un thermostat [44], l'autre utilisant des modules Peltier comme "diodes thermiques" [39]. Il existe cependant plusieurs travaux de modélisation de systèmes exploitant l'effet cascade et l'utilisation d'interrupteurs thermiques notamment ceux réalisés par Epstein et al. [37].

Les autres démonstrateurs utilisent un régénérateur fluide ou solide. La réalisation d'un premier démonstrateur de la réfrigération électrocalorique est à mettre à l'actif de Sinyavsky et al. [40] qui dès 1992 ont réussi à obtenir un écart de température de 5K en faisant circuler périodiquement un fluide entre un empilement de plaques de $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$. En 2013,W. Sato propose d'utiliser l'évaporation d'un fluide pour le transport de chaleur (principe du caloduc). Il utilise un matériau électrocalorique commercial et de l'acétone comme fluide de transfert [39]. En 2015, Plaznik et al. [40] ont utilisé le même principe que Sinyavsky, c'est à dire la circulation oscillante d'un fluide, mais sur des systèmes plus petits, en utilisant un empilement de couches de $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)0.9(PbTiO_3)0.1(PMN-10PT)$ et ont obtenu un écart de température de 3,3 K. Blumenthal et al. ont proposé un dispositif équivalent en 2016 [21].

Une autre possibilité consiste à déplacer le matériau électrocalorique. Sette et al. a proposé en 2016 un prototype dans lequel un matériau électrocalorique commercial à base de Titanate de Barium était déplacé dans le fluide (huile de silicone) [19]. Le matériau électrocalorique peut également être déplacé sur un support solide. Gu et al. ont proposé deux prototypes exploitant ce principe : dans le premier le matériau électrocalorique (polymère ferroélectrique) réalise un mouvement de translation oscillant [20] tandis que dans le second il s'agit d'un mouvement de rotation [20]. Ils ont réussi à atteindre une différence de température de 2,4 K.

Très récemment, Ma et al. ont proposé d'utiliser un effet électrostatique pour générer le mouvement d'un film électrocalorique entre la source chaude et la source froide [22].

Bien que les prototypes utilisant un régénérateur sont les plus nombreux, les dispositifs exploitant des interrupteurs thermiques semblent très prometteurs. Epstein et al. [17] ont proposé l'utilisation de cristaux liquides pour contrôler de manière dynamique les flux de chaleur, mais la faible anisotropie thermique intrinsèque des cristaux liquides constitue une contrainte majeure. L'utilisation d'interrupteur thermique sous la forme d'une membrane mise en mouvement grâce à des forces électrostatique semble une solution intéressante. Elle permettrait d'avoir des différences importantes de conductance thermique entre les deux états (ON et OFF) et pourrait fonctionner à des fréquences élevées [16].

1.7 Conclusion

Les matériaux électrocaloriques présentent un fort intérêt, tant économique, qu'environnemental, dans l'optique d'une substitution du système actuel, permettant ainsi de s'affranchir de l'utilisation des fluides frigorigènes, sources de gaz à effet de serre, des vibrations et du bruit venant de l'utilisation d'un compresseur mécanique.

Ce chapitre a posé les bases des effets électrocalorique, en détaillant leur principe, mais aussi leur méthode de mesure. La position stratégique des matériaux céramiques et polymères parmi tous les matériaux électrocaloriques existants a également été exposée, ainsi que l'intérêt de réaliser des composites électrocaloriques en vue d'une possible optimisation des systèmes de réfrigération électrocalorique existants.

Chapter 2

Modélisation thermodynamique de l'effet électrocalorique

2.1 Application de l'effet électrocalorique à la production du froid

La réponse d'un matériau électrocalorique à un champ électrique (Polarisation / Dépolarisation) est similaire à la réponse d'un gaz à une compression ou une détention. Une analogie entre la réfrigération à compression conventionnelle et la réfrigération électrocalorique est décrite par la figure 3. Afin d'extraire de la chaleur de la source froide et de la céder à la source chaude on utilise un cycle thermodynamique.

2.1.1 Cycles thermodynamiques

Les principaux cycles utilisés pour la réfrigération électrocalorique sont:

1-Le cycle de Carnot:

Le cycle de Carnot appliqué à un matériau électrocalorique comporte quatre étapes (deux adiabatiques et deux isothermes); Figure 18. Le cycle débute en A, où le champ électrique est nul. Le champ électrique est progressivement appliqué dans des conditions adiabatiques, l'entropie reste constante et la température augmente (processus AB). A partir du point B, le matériau est placé dans des conditions isothermes : le champ électrique augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale au point C. Le champ est ensuite

réduit dans des conditions adiabatiques, la température diminue (processus CD). Puis de nouveau dans des conditions isothermes, le champ continue à diminuer jusqu'à atteindre la valeur nulle au point A. Dans ce cycle, le matériau absorbe de la chaleur au cours du processus isotherme DA et la cède au cours du processus isotherme BC. Théoriquement, ce cycle permet d'atteindre l'efficacité la plus élevée. Il n'est cependant pas facile à réaliser en pratique [1.2.3].

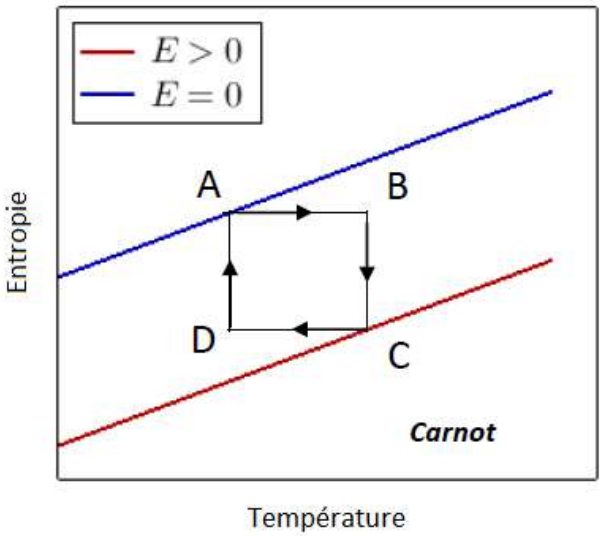


Figure 18. Cycle de Carnot.

2-Le cycle d'Ericsson:

Le cycle d'Ericsson est formé de quatre étapes : deux isothermes et deux isochamps. Au cours du processus isotherme AB le champ électrique est progressivement appliqué, passant de 0 à Emax. L'entropie diminue et le matériau cède de la chaleur à la source chaude. Dans le processus isochamp BC, le matériau cède la chaleur au régénérateur. Dans le processus isotherme CD le champ diminue de Emax à 0 et le matériau absorbe de la chaleur de la source froide. Puis dans le processus isochamp DA le matériau absorbe de la chaleur du regénérateur [2.3.4].

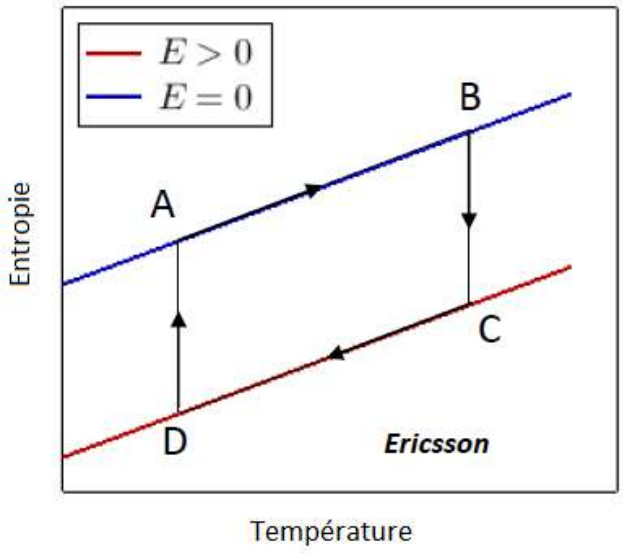


Figure 19. Cycle d'Ericsson.

3-Le cycle de Brayton:

Le cycle de Brayton est constitué de deux processus isochamps et deux autres adiabatiques. Au cours du processus AB le champ est appliqué, passant de 0 à Emax, la température du matériau EC augmente. Dans le processus isochamp BC, la matériau cède la chaleur à la source chaude puis au régénérateur. La suppression adiabatique du champ dans la troisième étape CD entraine une diminution de la température du matériau. Dans la dernière étape à champ nul, la matériau absorbe de la chaleur dans un premier temps de la source froide puis dans le régénérateur. L'application ou la suppression d'un champ externe entraine un chauffage ou un refroidissement du matériau calorique. Ce processus est réalisé sans échange de chaleur entre le matériau et le fluide durant les transformations adiabatiques [3.4.5.6].

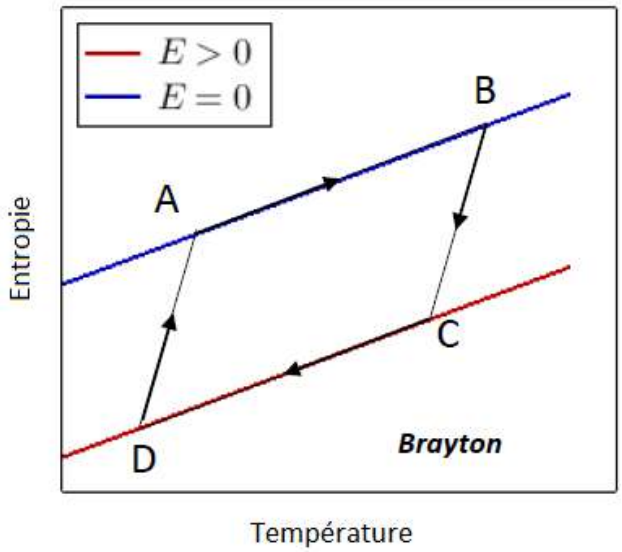


Figure 20. Cycle de Brayton.

Le cycles de Ericsson et de Brayton nécessite l'emploi d'un régénérateur. Il sont en théorie moins efficace que le cycle de Carnot mais plus facile à réaliser. Le cycle d'Ericsson présente le défaut d'être long, notamment à cause des processus AB et CD où la conductivité finie du matériau électrocalorique nécessite des durées de cycle longue. Ce défaut est éliminé dans le cycle de Brayton où l'application rapide d'un champ dans des conditions adiabatiques est plus facile à réaliser.

D'une manière générale, l'efficacité d'un réfrigérateur est caractérisée par la quantité de chaleur que le système peut extraire par rapport à la quantité de travail qu'il faut fournir (Figure. 15).Cette valeur est appelée coefficient de performance, COP [1.2.3] :

$$COP = \frac{Q_{extraite}}{W_{fourni}} \tag{2.1}$$

Pour un cycle thermodynamique ABCD, on aura donc

$$COP = \frac{Q_{froide}}{W} = \frac{T_{froide}(S_A - S_D)}{T_{chaude}(S_B - S_C) - T_{froide}(S_A - S_D)} \tag{2.2}$$

Idéalement, la chaleur absorbée au cours du processus DA égale celle cédée au cours du processus BC. Le COP s'écrit alors

$$COP = \frac{Q_{froide}}{W} = \frac{T_{froide}}{T_{chaude} - T_{froide}} = \eta_{carnot} \tag{2.3}$$

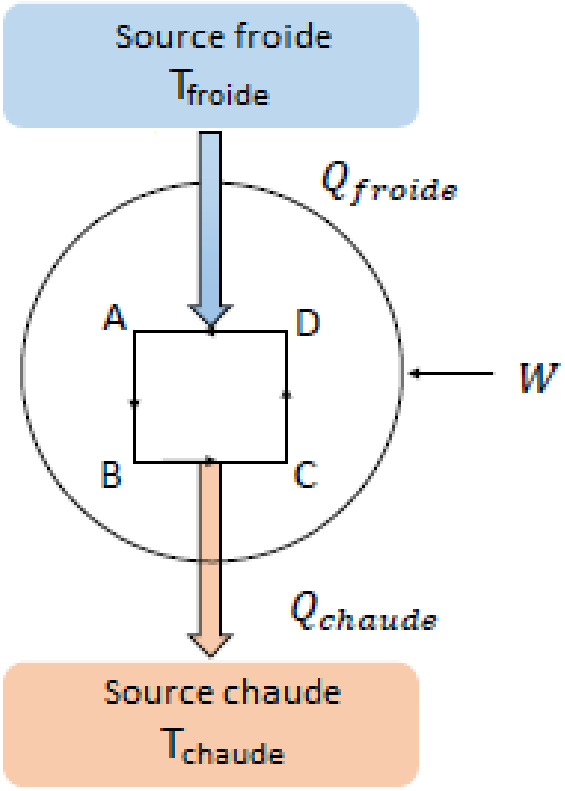


Figure 21. Cycle d'une machine de réfrigération [20]..

Dans le cadre d'une réfrigération, cette valeur correspond à une limite théorique qu'on ne peut pas dépasser.

Il est difficile de comparer les COP de différents systèmes de réfrigération dans la mesure où cela va dépendre notamment de la différence de température entre la source chaude et la source froide. Toutefois, Ozbolt et al. ont comparé les COP d'un réfrigérateur magnétocalorique et électrocalorique et ont montré que les réfrigérateurs électrocaloriques pouvaient atteindre théoriquement des COP plus élevés [38]. Ces COP dépendent notamment des fréquences du cycle et de la viscosité du fluide utilisé dans le régénérateur

2.1.2 Approche thermodynamique

L'effet électrocalorique peut être décrit à partir des équations de la thermodynamique.

Pour une transformation réversible, la différentielle de l'énergie interne s'écrit [1.2.3]:

$$dU = \delta W + \delta Q \tag{2.4}$$

A volume et pression constants le travail est celui effectué par le matériau pour se polariser,$\delta W = EdD$ et la différentielle de l'énergie interne spécifique se réduit à:

$$dU = EdD + TdS \tag{2.5}$$

La relation définissant l'enthalpie H s'écrit :

$$H = U - ED \tag{2.6}$$

où E l'intensité du champ électrique appliqué, D le déplacement électrique. La différentielle de l'enthalpie H est donc [5.6.7]:

$$dH = dU - EdD - DdE \tag{2.7}$$

soit encore:

$$dH = TdS - DdE. \tag{2.8}$$

L'enthalpie libre G sera donnée par:

$$G = H - TS \tag{2.9}$$

et sa différentielle s'écrit :

$$dG = dH - TdS - SdT \tag{2.10}$$

ou encore:

$$dG = -DdE - SdT \tag{2.11}$$

La différentielle totale dG est exacte nous avons alors d'après le théorème de Schwartz (relation de Maxwell)[1.2.3.4] :

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T \tag{2.12}$$

Maintenant voyons une relation qui nous sera utile en mesure électrocalorique. Comme dS et dH sont des différentielles exactes, nous pouvons l'écrire en fonction des paramètres de température et du champ électrique seuls :

$$dS\left(T,E\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E dT + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T dE \tag{2.13}$$

$$dH\left(T,E\right) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_E dT + \left(\frac{\partial H}{\partial E}\right)_T dE \tag{2.14}$$

En introduisant la relation (2.13) dans l'expression (2.8) on obtient la variation d'enthalpie en fonction de la température et du champ électrique :

$$dH = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E dT + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T - D\right] dE \tag{2.15}$$

Pour un champ électrique constant, on a:

$$dH = dQ = TdS \tag{2.16}$$

et on peut définir la capacité calorifique à champ constant:

$$c_E = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_E = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E \tag{2.17}$$

La différentielle de l'entropie peut alors s'écrire:

$$dS\left(T,E\right) = c_E\frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T dE \tag{2.18}$$

ou, en utilisant la relation de la Maxwell (Eq. (2.12)) :

$$dS\left(T,E\right) = c_E\frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E dE \tag{2.19}$$

Pour une polarisation/dépolarisation isentropique (adiabatique et réversible) on peut écrire:

$$dS\left(T,E\right) = 0 \tag{2.20}$$

D'après la relation (2.20) on en déduit:

$$c_E\frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E dE = 0 \tag{2.21}$$

et la variation de température adiabatique d'un matériau électrocalorique lors de sa (dé)polarisation est obtenue par la relation :

$$\Delta T = -\int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{c_E}\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E dE \tag{2.22}$$

On peut également considérer le processus isotherme où $dT = 0$ et, dans ce cas, la variation d'entropie est :

$$\Delta T = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E dE \tag{2.23}$$

Le déplacement électrique D est une combinaison du champ électrique E et de la polarisation électrique P du matériau [8.9] :

$$D = \epsilon_0 E + P \tag{2.24}$$

où ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide égale à $8,85.10^{-12} F/m$. Pour un matériau homogène et linéaire, la polarisation dépend uniquement du champ électrique appliqué :

$$D = \epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi E = \epsilon_0 E\,(1 + \chi) = \epsilon E \tag{2.25}$$

avec χ la susceptibilité électrique, ϵ la permittivité diélectrique du matériau. Expérimentalement on a accès à P, les équations (2.22) et (2.23) sont donc utilisées sous la forme :

$$\Delta T = -\int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{c} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \tag{2.26}$$

$$\Delta S = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \tag{2.27}$$

Les équations (2.26) et (2.27) permettent ainsi de calculer les deux grandeurs ΔS et ΔT, respectivement la variation de l'entropie isotherme et celle de la température adiabatique, nécessaires pour l'évaluation indirecte de l'EEC.

2.2 Etudes et simulation de l'effet électrocalorique dans des couches minces de polymère P(VDF)

Pour une application à un système de réfrigération à température ambiante,le matériau polymère électrocalorique doit être un ferroélectrique relaxeur afin d'obtenir un effet électrocalorique maximum à proximité de la température associée à la transition

ordre-désordre sur une large gamme de température.L'objectif global de cette partie du travail est la compréhension de l'effet électrocalorique et l'identification des paramètres thermiques-électriques qui le gouvernent dans des films minces d'un polymère P(VDF), dont les caractéristiques sont reportées Tableau 2 [20.32].

Table 2. Tableau récapitulatif des données physiques.

Données physiques	
Température de fusion	158°C
Intervalle de fusion	130 à 170°C
Densité	0,9 à 1 $g.cm^{-3}$

Pour cela, nous avons choisi de réaliser une étude thermiques-électriques préalable de ce polymère afin d'établir plus clairement par la suite les corrélations entre l'architecture et la morphologie du matériau avec l'effet électrocalorique qu'il présente.

Comme détaillé dans le chapitre précédent, l'effet électrocalorique a été découvert et étudié dans les matériaux inorganiques (céramiques et monocristaux), l'origine de ce phénomène ayant été attribuée principalement à l'organisation cristalline de ces matériaux.

Ce n'est que récemment, à partir des années 2000, que les matériaux organiques, c'est-à-dire les polymères semi-cristallins, présentant cet effet ont commencé à être étudiés, mettant en évidence une plus grande complexité de ce phénomène.

L'effet électrocalorique peut être détecté par deux types de mesures différentes : une mesure directe de la variation de température ou du flux de chaleur, et une mesure indirecte nécessitant une modélisation thermodynamique de cet effet. L'utilisation de l'une ou l'autre de ces méthodes de détection doit être adaptée à la nature ferroélectrique du matériau étudié.

2.2.1 Etude thermodynamique par mesure indirecte

La méthode indirecte choisie pour cette étude est la mesure de polarisation en fonction du champ appliqué pour différentes températures, suivie d'une modélisation utilisant les relations de Maxwell (2.12) ; permettant de calculer la variation d'entropie.

Ainsi, les mesures de polarisation réalisées pour cette méthode sont représentées sur la Figure 22, sous une variation de champ électrique de 10 à 40 MV/m et sur une plage de température allant de 20 à 120°C,de ce polymère. La variation d'entropie peut être calculée en utilisant l'équation (2.27); représenté dans la figure 23.

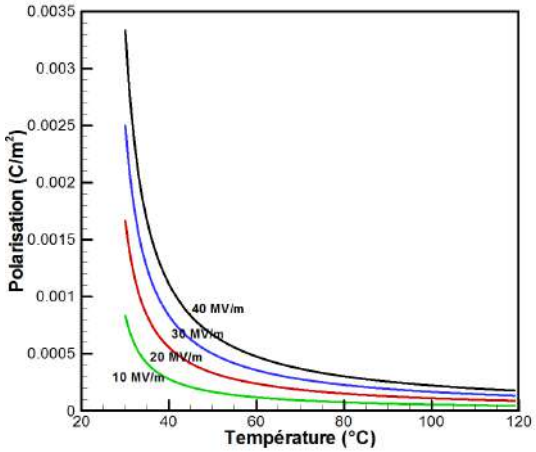


Figure 22. Polarisation des films minces de polymère sous une variation de champ de 10 à 40 MV/m .

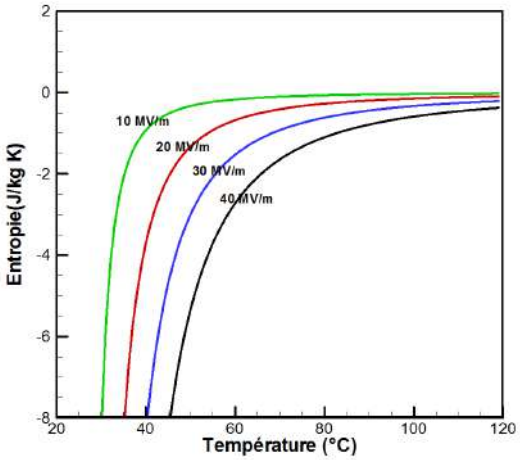


Figure 23. Entropie des films minces de polymère sous une variation de champ de 10 à 40 MV/m .

Comme décrit dans le Chapitre 1, l'effet électrocalorique est un phénomène produisant une augmentation de température lors de l'application d'un champ électrique extérieur, issue d'une orientation des dipôles selon la direction de ce champ, et associée à la diminution de l'entropie du système en conditions adiabatiques. Ainsi, l'arrêt de l'application de ce champ produit une désorientation des dipôles qui induit la diminution de la température du système associée à l'augmentation de l'entropie. Il est néanmoins physiquement impossible que l'application d'un champ électrique extérieur désoriente les dipôles contenus dans le matériau, induisant un état ayant une entropie plus importante que l'état d'équilibre du système initial pour cette transition de phase.

Le phénomène électrocalorique est thermodynamiquement décrit comme une transformation réversible, isobare et isochore. Or ce phénomène est présent dans des matériaux ferroélectriques, matériaux qui sont également piézoélectriques et donc qui présentent des variations de leurs géométries sous un champ électrique.

Ainsi, il est possible de déterminer si ce polymère est un ferroélectrique conventionnel ou relaxeur en observant l'évolution de la constante diélectrique ϵ_0 selon la température pour différents champ électrique, illustrée par la Figure 24.

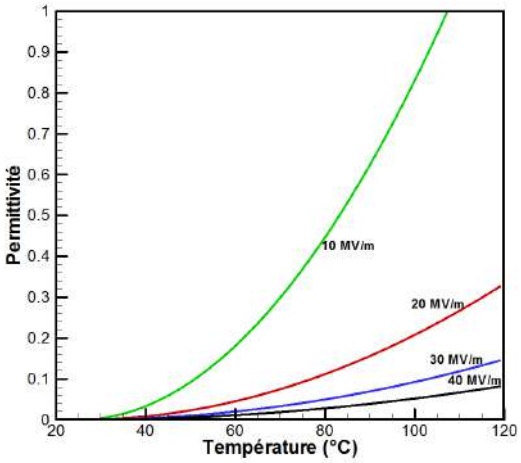


Figure 24. Permittivité des films minces de polymère sous une variation de champ de 10 à 40 MV/m .

Ainsi, sur les Figure 22,23 et 24 il apparaît clairement que les films polymère permettent d'atteindre des valeurs de champ électrique bien plus importantes que

les autres matériaux, en atteignant jusqu'à 40 MV/m. Ces champs électriques sont relativement faibles pour les matériaux massifs (< 25 MV/m) en comparaison de ceux utilisés pour les couches minces de céramiques (entre 10 et 125 MV/m), bien que leur température de travail soit supérieure à la température ambiante.

Ainsi les films polymère apparaissent comme des matériaux prometteurs pour une utilisation dans un système de réfrigération à température ambiante. Néanmoins, une importante limitation de l'effet électrocalorique dans les matériaux polymère provient de l'intensité maximale du champ électrique appliqué, qui est dépendant de l'intimité du contact film-électrode et des impuretés potentielles résultantes de la synthèse du polymère [4].

2.3 Conclusion

Les outils développés dans ce chapitre nous ont permis de révéler le comportement thermique de la réfrigération électrocalorique. On a pu vérifier le comportement physique de la réfrigération électrocalorique à cycle direct et à régénération. Par ailleurs, la prise en compte de l'effet électrocalorique comme termes sources dans les équations d'énergie , même si elle présente des problèmes numériques de convergence, nous a permis de voir l'impact de cette dernière. Dès lors, il ne reste qu'à exploiter ces outils mathématiques afin de dimensionner et d'optimiser les systèmes de réfrigération électrocalorique.

L'étude des effets électrocalorique dans des matériaux polymères permet d'apporter des solutions alternatives dans le développement de nouveaux systèmes de réfrigération. L'application de l'effet électrocalorique dans des systèmes de réfrigération à température ambiante met en évidence des caractéristiques supplémentaires nécessaires dans les matériaux utilisés, en plus de leurs propriétés physico-chimie, telles qu'une mise en forme facile, une manipulation et une préparation des échantillons aisée.

Chapter

3 Application des nanofluides pour la réfrigération électrocalorique

3.1 Utilisation des nanofluides dans le domaine du froid

Depuis quelques années un nouveau type de fluide est en train d'émerger: le nanofluide. Le nanofluide est un fluide caloporteur tel que l'eau, l'eau glycolée, l'huile à qui l'on rajoute des nanoparticules de métal (Al, Cu, Ag, Au, etc.) ou d'oxyde métallique ou nonmétallique (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2), et autre (formes allotropiques du carbone) dans des quantités relativement faibles (0.1 à 6% du volume total). Pourquoi utiliser un nanofluide? Dans notre quête de performance des systèmes énergétiques, nous devons nous pencher sur l'optimisation qu'on doit effectuer sur les acteurs principaux des transferts thermiques à savoir les fluides. Ces nanofluides permettraient donc de pouvoir évacuer plus vite la chaleur émise par une machine frigorifique ou tout type d'installation industrielle nécessitant une évacuation importante de chaleur [8.10.11].

Choi fut le premier en 1998 à poser l'idée que le nanofluide transfert mieux la chaleur que le fluide de base, ceci grâce au fait que les nanoparticules de métal ont une conductivité thermique largement supérieure à celle du fluide. Cependant, l'ajout de ces nanoparticules affecte grandement la viscosité du fluide et par conséquent augmente les pertes de charges. Les nanoparticules peuvent également s'agglomérer entre elles et former un amas plus imposant diminuant la stabilité du mélange. Pour lutter contre cette agglomération nous

utilisons un surfactant (tensioactif). On peut différencier les nanofluides par différents critères à savoir: taille et forme des nanoparticules, le type (métal ou oxyde métallique) et sa concentration, le surfactant utilisé ainsi que sa concentration dans le nanofluide, la méthode de préparation du nanofluide [10.11.12].

Nanoparticules et les fluides porteurs:

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, conduisant à un objet dont au moins l'une des dimensions est de taille nanométrique (1 à 100 nm). Les nanoparticules se situent à la frontière entre l'échelle microscopique et l'échelle atomique ou moléculaire. Elles ont un intérêt à la fois fondamental et appliqué et sont très étudiées de nos jours. De nombreux physiciens et chimistes les synthétisent, d'autres physiciens les étudient afin de comprendre la physique de ces objets nanométriques et des biologistes les utilisent comme marqueurs cellulaires.

Les nanoparticules les plus utilisées pour obtenir des nanofluides sont:

- l'oxyde d'aluminium, Al_2O_3
- l'aluminium, Al
- le cuivre Cu ,
- l'oxyde de cuivre CuO
- l'or Au ,
- l'argent Ag ,
- les nanotubes de carbone CNT ,
- silicone Si,
- le dioxyde de titane TiO_2.

Les liquides de base les plus utilisés sont:

- l'eau,
- l'éthylène-glycol;EG ,
- les huiles ,

- le Toluène.

Par ailleurs, l'agitation brownienne, liée à la taille nanométrique des particules, minimise les problèmes de sédimentation rencontrés avec des particules de plus grande dimension. Les suspensions de nanoparticules dans un fluide, souvent appelées nanofluides, ont des caractéristiques thermiques intéressantes comparées aux fluides de base traditionnels Eastman et al. [10.11] et des qualités indéniables d'amélioration du transfert thermique. La conductivité thermique des nanofluides peut être significativement plus élevée que celle des liquides purs. La mesure de la conductivité thermique des nanofluides nécessite le recours à une instrumentation originale. Les mesures disponibles de la conductivité thermique de différents nanofluides ne sont pas concordantes.

3.2 Préparation des nanofluides et méthodes de mesures

Une revue bibliographique de la littérature montre que les équipes scientifiques utilisent des nanofluides déjà préparés par des fabricants privés. Les différents types de nanofluides utilisés sont récapitulés dans le Tableau 3 en fonction de fluide porteur, et des nanoparticule utilisées. Même si les études publiées concernent les nanofluides disponibles sur le marché, leurs caractéristiques sont assez diversifiées, aussi bien sur la taille que sur la méthode de préparation. Il est à noter que toutes les nanoparticules présentées sont de formes sphériques sauf les nanotubes de carbones :

Il est difficile de comparer les différentes études sur les nanofluides car chacune a été menée pour des nanoparticules de tailles différentes et des préparations d'échantillons différentes. Comme on peut le constater, l'oxyde d'aluminium est utilisé dans onze articles et l'oxyde de cuivre quant à lui est utilisé dans neuf articles, ce qui peut s'expliquer par la facilité d'approvisionnement pour ces deux matériaux. En effet, la production de ces nanofluides est assez bien maîtrisée par rapport à d'autres comme les nanotubes de carbones CNT (problème d'agglomération).

Table 3. Récapitulatif des nanofluides employés.

Auteurs	Fluide Porteur	Nanoparticule
(Greco et al., 2019)	Eau	CuO , et Al_2O_3
(Chiba et al ., 2017)	Eau	Al_2O_3
(Aladag et al., 2012)	Eau	CNT et Al_2O_3
(Asirvatham et al., 2009)	Eau	CuO
(Duangthon gsuk ,2009)	Eau	TiO_2
(Ho et al.,2010)	Eau	Al_2O_3
(Kole and Dey, 2011)	Huile d'engrenage	CuO
(Kulkarni et al., 2007a)	Eau Glycolée (40/60)	CuO
(Kulkarni et al., 2007b)	Eau Glycolée (40/60)	CuO ,SiO_2 et Al_2O_3
(Kulkarni et al., 2009)	Eau Glycolée (40/60)	CuO ,SiO_2 et Al_2O_3
(Longo and Zilio, 2011)	Eau	TiO_2 et Al_2O_3
(Maré et al., 2011)	Eau Déminéralisée	CNT et Al_2O_3
(Namburu et al., 2007)	Eau Glycolée (40/60)	CuO
(Namburu et al., 2008)	Eau Glycolée (40/60)	CuO ,SiO_2 et Al_2O_3
(Sahoo et al., 2009)	Eau	Al_2O_3
(Zhang et al., 2007)	Toluène	Au
(Zhang et al., 2007)	Eau distillée	CuO ,TiO_2 et Al_2O_3

3.3 Performance des nanofluides

Après avoir étudié les différents résultats donnés par les différents articles d'équipes scientifiques, nous allons maintenant faire le bilan sur la viabilité ou non des nanofluides utilisés (Tableau 4). Tout d'abord, les différents auteurs sont tous d'accord sur le fait

que les nanofluides augmentent de manière considérable le transfert thermique ainsi que la viscosité. La plus importante information à retenir réside dans le fait que le nanofluide ayant pou base Al_2O_3 est pour le moment favori comme remplaçant de l'eau ou eau glycolée dans les échanges thermiques au vue des différentes conclusions et résultats observés par les auteurs.

Certes, les auteurs ont constaté également que le nanofluide à base d'Al_2O_3 n'est pas celui qui transfère mieux la chaleur. Il est de loin devancé par les nanotubes de carbones qui transfèrent deux à trois fois mieux la chaleur. Mais, l'inconvénient majeur des nanotubes est leur instabilité en suspension : des agglomérats apparaissent rapidement, ce qui augmente la viscosité entrainant ainsi une augmentation de la puissance de pompage. Les auteurs ont donc trouvé juste de sélectionner le nanofluide qui amène à la meilleure réduction de consommation d'énergie à savoir Al_2O_3 [8.10.11]..

Table 4. Avantages et inconvénients des nanofluides

Nanofluide	Avantages	Inconvénients
Al_2O_3	- Viscosité diminue en augmentant la température - Le mélange est stable - Augmente le transfert thermique - Augmente la conductivité thermique	- la viscosité augmente en baissant en température - un prix plus élevé
SiO_2	- Fabrication maitrisée - Augmente le transfert thermique - Augmente la conductivité thermique	- Augmentation des pertes de charges - La viscosité varie en fonction de la taille des nanoparticules :de plus les particules sont petites plus la viscosité est grande
TiO_2	- Ramène à des résultats presque identiques à Al_2O_3 - Augmente la conductivité thermique	- Augmente la viscosité (+ 150%)
CNT	- Augmente considérablement la conductivité thermique - Augmente le transfert thermique - Facile à produire.	- Augmente beaucoup les pertes de charges - Augmente considérablement la viscosité - Grande instabilité
CuO	- Augmente le transfert thermique conductivité thermique - Augmente le transfert thermique - Facile à produire.	- Pas de réel constat d'inconvénients - Plus la concentration en nanoparticules augmente, plus la viscosité augmente

3.4 Caractéristiques thermophysiques des nanofluides.

Les propriétés thermophysiques (la masse volumique, la chaleur spécifique, l'expansion thermique, la viscosité dynamique et la conductivité thermique) des solutions sont profondément modifiées par l'ajout des nanoparticules. De nombreux paramètres caractérisant ces nanoparticules peuvent avoir un effet notable sur les valeurs des paramètres thermophysiques du nanofluide obtenus (la nature des nanoparticules, leur taille, la fraction volumique φ, la conductivité du fluide de base et celle des nanoparticules, la température du milieu, etc.). De nombreuses recherches théoriques et expérimentales ont été menées, lors de ces deux dernières décennies, en vue de mieux caractériser les propriétés physiques des nanofluides mais cette caractérisation est encore loin d'être satisfaisante.

On supposera dans toute la suite de notre travail que les nanoparticules sont bien dispersées dans le fluide de base et qu'ils sont en état d'équilibre thermique avec ce dernier. Les propriétés thermophysiques effectives du nanofluide seront approximées par différentes relations tirées de la littérature ou que nous établirons dans la suite de ce travail.

3.4.1 La Masse volumique

Pour calculer la masse volumique d'un nanofluide que nous supposerons parfaitement homogène (bonne dispersion des nanoparticules dans le fluide) en fonction de la fraction volumique φ à une température T donnée, nous revenons à la définition de la masse volumique de ce mélange[8.9.10.11].

$$\rho_{nf} = \left(\frac{m}{V}\right)_{nf} = \frac{m_f + m_s}{V_f + V_s} = \frac{\rho_f V_f + \rho_s V_s}{V_f + V_s} \tag{3.1}$$

La fraction volumique des nanoparticules, notée φ désigne le rapport du volume des nanoparticules sur le volume total (fluide + solide).

$$\varphi = \frac{V_s}{V_s + V_f} \tag{3.2}$$

On en déduit alors la masse volumique du nanofluide :

$$\rho_{nf} = (1 - \varphi)\,\rho_f + \varphi\rho_s \tag{3.3}$$

Où

ρ_{nf}: La masse volumique du nanofluide,

ρ_f: La masse volumique du fluide de base

ρ_s: La masse volumique des nanoparticules solides

3.4.2 La chaleur spécifique

La chaleur spécifique est la capacité calorifique par unité de masse d'une substance ou d'un système homogène $c_p = dQ/mdT$. La chaleur spécifique correspond à l'apport de chaleur nécessaire pour élever la température de l'unité de substance de $1K$ lors de la transformation considérée. Pour la détermination de la chaleur spécifique d'un nanofluide, on a retrouvé suivant les auteurs l'une ou l'autre des deux relations suivantes. De nombreux auteurs dont Pak et Cho [16] ont utilisé:

$$(c_p)_{nf} = (1 - \varphi)\,(c_p)_f + \varphi\,(c_p)_s \tag{3.4}$$

Certains autres dont Xuan et Roetzel [40] ont utilisé:

$$(\rho c_p)_{nf} = (1 - \varphi)\,(\rho c_p)_f + \varphi\,(\rho c_p)_s \tag{3.5}$$

C'est cette dernière relation que nous conservons dans la suite de notre travail puisqu'elle est, contrairement à la première plus fréquemment utilisée.

3.4.3 Coefficient d'expansion thermique

Nous nous intéressons dans le cadre de notre étude aux seuls fluides porteurs incompressibles (masse volumique indépendante de la pression) mais dilatables. Cette variation de masse volumique sous l'action de la température est caractérisée par le coefficient d'expansion thermique $\beta_T = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P$; appelé également coefficient de dilatabilité.

par analogie avec la relation (3.3). On déduit l'expression suivante :

$$\beta_{nf} = (1-\varphi)\,\beta_f + \varphi\beta_s \tag{3.6}$$

β_f et β_S désignent respectivement les coefficients de dilatabilité du fluide porteur et celle des nanoparticules.

Kim et al. [34] ont supposé que le coefficient d'expansion thermique du fluide (β_f) est largement plus grand que celui des nanoparticules solides (β_S). Il ramène l'équation (3.6) à la forme simplifiée suivante :

$$\beta_{nf} = (1-\varphi)\,\beta_f \tag{3.7}$$

3.4.4 La viscosité dynamique

majorité des études qui ont traité de la viscosité des nanofluides ont eu recours, pour son calcul à partir de la viscosité du fluide de base et de la fraction volumique φ, aux relations de Stokes-Einstein ou de Brinkman. Ces relations ont été établies dans un cadre précis à savoir particules métalliques de forme sphérique, en faible concentration, parfaitement dispersées et sans interaction inter-particules. Or les nanoparticules utilisées dans les différentes expérimentations ne sont ni sphériques ni de même taille, en particulier lorsqu'il s'agit de nanofluides avec des nanotubes de carbone.

L'ajout de particules solides dans un liquide provoque une augmentation, plus ou moins importante, de la viscosité du mélange obtenu. Là encore, de nombreux facteurs peuvent être à l'origine des disparités constatées. Pour des nanoparticules identiques (nature, taille) et un même fluide de base, la qualité de la dispersion, et la température peuvent influer considérablement sur la viscosité.

Bien qu'un comportement Newtonien soit constaté pour des fluides contenant de faibles concentrations de nanoparticules, les suspensions à base de nanotubes de carbone obéissent à une loi de comportement différente. La dispersion de nanoparticules dans un fluide de base modifie notablement sa viscosité, il s'ensuit alors une modification de la structure des écoulements convectifs qui dépend fortement de la viscosité. Pour les suspensions constituées de nanoparticules sphériques, on dispose de différents modèles et de formules semi-empiriques variées décrivant l'évolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique. La viscosité relative est le rapport de la viscosité du nanofluide sur celle du fluide de base $\frac{\mu_{nf}}{\mu_f}$

La viscosité dynamique d'un nanofluide donné par Einstein [45] pour un mélange contenant des suspensions diluées de particules fines sphériques et rigides est la suivante :

$$\mu_{nf} = \mu_f \left(1 + 2.5\varphi\right) \tag{3.8}$$

μ_{nf} , μ_f désignent respectivement les viscosités dynamiques du nanofluide, du fluide de base et φ la fraction volumique des nanoparticules. Cette relation n'est valable que pour $\varphi < 0.03$.

Par contre, Brinkman [46] a étendu la formule d'Einstein pour couvrir une large plage de concentrations volumiques.

$$\mu_{nf} = \frac{\mu_f}{(1-\varphi)^{2.5}} \tag{3.9}$$

On remarque que pour les faibles fractions volumiques, la relation de Brinkman conduit exactement à celle d'Einstein. Ces relations n'intègrent pas les effets du mouvement Brownien ni ceux de la taille des particules.

En prenant en compte l'effet de l'interaction hydrodynamique entre deux nanoparticules sphériques Batchelor [47] a montré que la viscosité n'est pas seulement une fonction linéaire de φ, comme l'indique la relation d'Einstein mais une fonction non linéaire de φ avec la présence d'un terme en φ^2 :

$$\mu_{nf} = \mu_f \left(6.2\varphi^2 + 2.5\varphi + 1\right) \tag{3.10}$$

3.4.5 Conductivité thermique des nanofluides

Une grande partie des travaux traitant des nanofluides porte sur la quantification de l'augmentation de la conductivité thermique des nanofluides. L'objectif de ces travaux est de mesurer cette conductivité thermique et de choisir les nanoparticules et le fluide porteur les plus appropriés pour obtenir des rapports conductivité thermique du nanofluide sur celle du fluide porteur la plus élevée possible. Les travaux ont également porté sur la façon de prédire cette augmentation de conductivité thermique en fonction de celle des nanoparticules et du fluide porteur ainsi que de celle de la taille et la forme de ces nanoparticules en proposant différentes relations donnant ce rapport des conductivités thermiques nanofluide sur celle du fluide $\frac{k_{nf}}{k_f}$.

Les modèles décrits dans la littérature sont des outils de prédictions développés afin d'appréhender les mécanismes de transfert thermique aux seins des nanofluides. Il existe un panel important de modèles de calcul de la conductivité thermique apparente dans un nanofluide. Notre objectif étant ici de présenter succinctement quelques-uns.

3.4.5.1 Modèle de Maxwell

Maxwell fait parti des chercheurs qui se sont intéressés au calcul de la conductivité thermique d'un fluide contenant des particules sphériques en suspension. Pour aboutir

à l'estimation de cette dernière, il a supposé que le fluide renferme plusieurs particules sphériques de même diamètre D_P. Les particules sont séparées d'une distance suffisante conduisant à l'absence d'interaction mutuelle entre elles, par conséquent le milieu est fortement dilaté (pas de contact entre les particules)[8.10.11]..

La formule de Maxwell est donnée par :

$$\frac{k_{nf}}{k_f} = \frac{k_s + 2k_f + 2\left(k_s - k_f\right)\varphi}{k_s + 2k_f - \left(k_s - k_f\right)\varphi} \tag{3.11}$$

k_{nf}, k_f et k_s désignent respectivement les conductivités thermiques du nanofluide, du fluide de base et des particules solides.

3.4.5.2 Modèle de Hamilton-Crosser

Le modèle de Hamilton [62] est une extension du modèle de Maxwell. Il concerne les particules de forme quelconque. Pour prendre en compte cette diversité de forme, Hamilton introduit un facteur géométrique appelé sphéricité (ψ) faisant référence à la géométrie sphérique. Ce coefficient est définit comme étant le rapport de la surface de la sphère ayant le même volume que les nanoparticules sur la surface d'une nanoparticule[8].

La conductivité thermique apparente du milieu est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{k_{nf}}{k_s} = \frac{k_s + (1-n)\,k_f - (1-n)\left(k_f - k_s\right)\varphi}{k_s + (1-n)\,k_f + (1-n)\left(k_f - k_s\right)\varphi} \tag{3.12}$$

Où n est un facteur de forme empirique donné par : $n = \frac{3}{\psi}$

$n = 3$ pour les particules sphériques et $n = 6$ pour les particules cylindriques.

3.4.5.3 Modèle de Yu et Choi

Une autre expression pour calculer la conductivité thermique a été introduite par Yu et Choi [65]. Ils ont proposé de modéliser les nanofluides comme un liquide de base et des particules solides séparés par une couche nanométrique, cette couche agit comme un pont

thermique entre le fluide et les nanoparticules. De plus, ils ont supposé que la conductivité thermique de la couche nanométrique est plus grande que la conductivité thermique de liquide.

$$\frac{k_{nf}}{k_f} = \frac{k_s + 2k_f + 2\left(k_s - k_f\right)\left(1+\beta\right)^3 \varphi}{k_s + 2k_f - \left(k_s - k_f\right)\left(1+\beta\right)^3 \varphi} \tag{3.13}$$

Où β est le rapport de l'épaisseur de la couche nanométrique sur le rayon des particules.

3.5 Conclusion

Dans ce troisième chapitre, nous avons donné une description générale des nanofluides, et nous avons ainsi une présentation des différents modèles de leurs propriétés thermophysiques ensuite a été décrite. Une synthèse bibliographique est consacrée à une revue des différents travaux pour mieux comprendre les caractéristiques de l'écoulement et du transfert thermique et les problèmes d'évacuation de chaleur. Les chercheurs ont mené des études analytiques, numériques et expérimentales afin de résoudre le problème du réfrigération par nanofluide. L'analyse de ces travaux permet d'identifier les différents paramètres qui peuvent influencer le comportement thermique et rhéologique des nanofluides.

Dans cet objectif, le troisième chapitre expose une détermination de l'effet de certains paramètres dans le but d'améliorer le transfert de chaleur dans les systèmes de rréfrigération électrocalorique pour assurer un bon refroidissement.

Chapter 4

Etude théorique, Résultats et discussions

4.1 L'apport de la thèse

Après une analyse des modèles étudiés existants dans la littérature jusqu'à présent, nous faisons ici une synthèse des quelques avantages du modèle présenté dans cette thèse par rapport à les modèles existants :

4.1.1 COMSOL Multiphysics

Dans la construction de notre modèle numérique nous avons modélisé trois phénomènes physiques différents et leur couplage par COMSOL mutiphysics. Le régénérateur électrocalorique actif est un dispositif qui combine plusieurs phénomènes physiques, chacun à une échelle différente. Le fonctionnement simultané de trois phénomènes physiques (thermique, fluidique (CFD) et électricique), chacun à une échelle différente (micro-échelle, mini-échelle et macro-échelle), fait de ce régénérateur un dispositif complexe, dans lequel la simulation numérique nécessite des connaissances approfondies dans ces domaines ainsi que la prise en compte de leurs couplages. Cette partie sera détaillée dans le présent chapitre.

4.1.2 L'utilisation des nanofluides

Dans la modélisation du comportement d'un régénérateur électrocalorique actif nous avons utilisé deux nanofluides Al_2O_3 et CuO . Les résultats obtenus sont comparés et plusieurs analyses sont faites entre les deux nanofluides. Les différences entre les deux nanofluides en termes de différence adiabatique de température , coefficient de performance et puissance de réfrigération sont présentées dans le Paragraphe 4.2.2.

La figure 19 montre les couleurs des nanofluides d'oxyde d'aluminium (eau+Al_2O_3) et d'oxyde de cuivre (eau+ CuO).

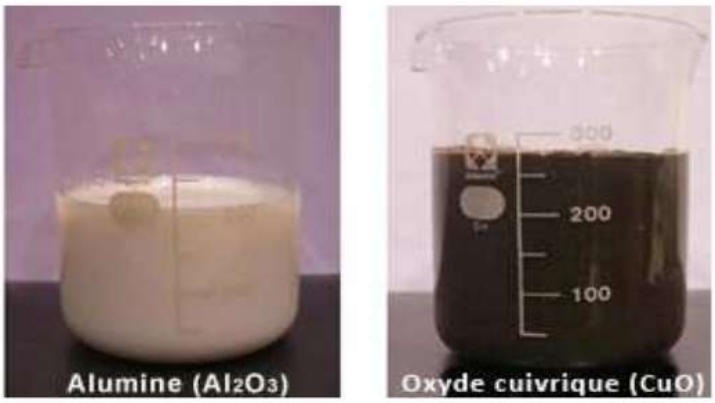


Figure 25. Les couleurs de deux nanofluides avec seulement 1% de nanoparticules [12].

4.1.3 La modélisation 2D

Le modèle numérique prend en compte la direction parallèle à l'écoulement du fluide et la direction perpendiculaire à l'écoulement du fluide pour tous les phénomènes physiques présents dans le régénérateur. La modélisation 2D d'un régénérateur électrocaloriqu actif nous permet de coupler l'équation de la chaleur dans le solide et l'équation de la chaleur dans le fluide par l'interface solide-fluide qui est considérée comme une condition limite additionnelle. Ceci est physiquement plus approprié que l'utilisation d'un coefficient de transfert de chaleur. Ça c'est particulièrement vrai parce que, dans ce cas, le résultat ne dépend pas de la précision de la corrélation pour le coefficient de transfert de chaleur.

Dans la modélisation du transfert de la chaleur dans le fluide et dans le solide la conduction thermique est prise en compte dans les deux dimensions du modèle (la direction parallèle avec l'écoulement du fluide et la direction perpendiculaire avec l'écoulement du fluide). Cet aspect nous permet d'analyser l'impact de la miniaturisation du régénérateur par la variation de l'épaisseur des plaques de solide sur la différence finale de température. La construction du modèle numérique sera détaillée dans détaillée dans le présent chapitre.

4.1.4 Le champ des vitesses et des pressions

Dans la partie fluidique du modèle numérique le champ des vitesses et des pressions du fluide est modélisé avec les équations Navier-Stokes. Cette méthode est plus réaliste que l'utilisation d'un profil parabolique imposé parce qu'elle décrit le comportement réel du fluide même dans des microcanaux où l'ordre de grandeur est submillimétrique.

4.1.5 L'implémentation de l'EEC comme terme source

Dans la modélisation de la polarisation du matériau électrocaloriqu, l'effet électrocaloriqu est introduit comme un terme source dans l'équation de la chaleur du modèle. Cette méthode est plus appropriée physiquement que l'application directe du changement adiabatique de la température dans le solide pendant la polarisation et la dépolarisation parce que le solide se comporte comme une source volumique de chaleur pendant la période de polarisation et comme un absorbant de chaleur dans la période de dépolarisation.

4.2 Régénérateur Electrocalorique active AER

Le régénérateur (La matrice solide) peut avoir différentes configurations en fonction de chaque type de prototype. Il existe des géométries constituées des poudres de matériau, des géométries à cylindres de MEC, des géométries à plaques perforées et des géométries à plaques parallèles. Ces différentes configurations sont présentées dans la Figure 20. La réalisation de ces structures est conditionnée par l'efficacité, le rapport entre la superficie

utile et le volume de matériau, les propriétés physiques du matériau, les contraintes de fabrication et aussi par le prix de fabrication.

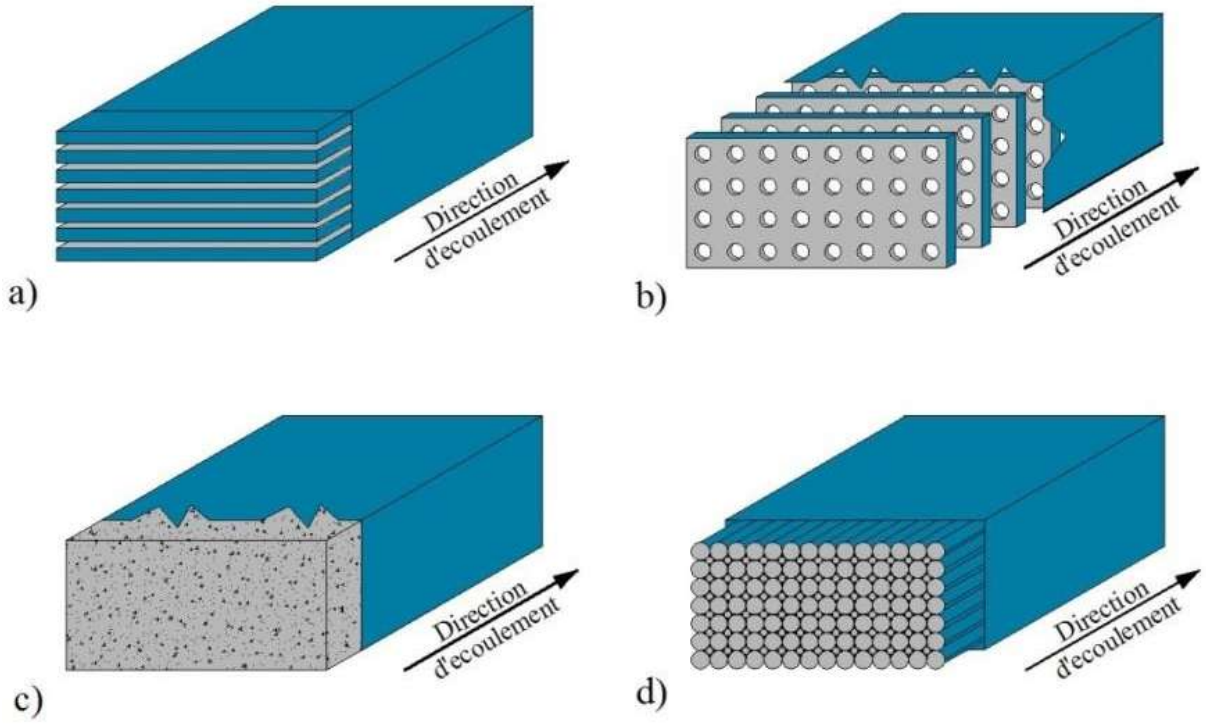


Figure 26. Différentes configurations des géométries de régénérateurs. a) géométrie à plaques parallèles, b) géométrie à plaques perforées c)géométrie constituée de poudres des MEC, et d) géométrie à cylindres [18].

4.2.1 Les caractéristiques du régénérateur solide

L'approche macro-échelle de l'AER est représentée par le transfert de chaleur dans le solide. Pour la partie solide, dans le modèle numérique présenté ici, nous allons utiliser le matériau référence en domaine, céramique de $BaTiO_3$ pour la réalisation des simulations. Il possède des propriétés physiques selon la figure suivante [9] :

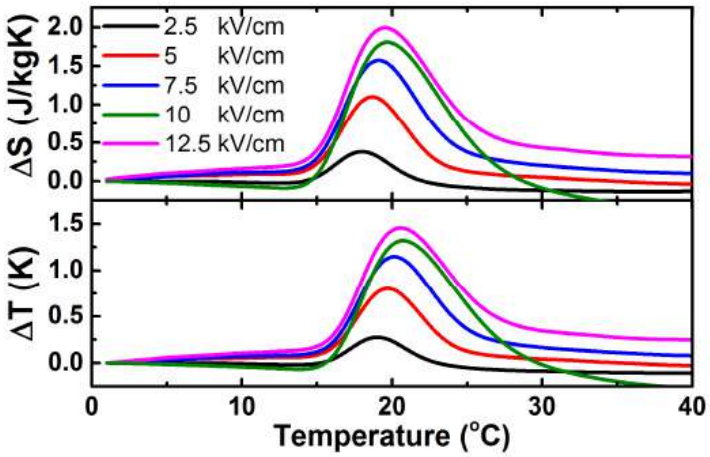


Figure 27. Variation adiabatique de la température et variation de l'entropie du $BaTiO_3$ pour des différentes valeurs de températures [9].

Les valeurs maximales de ΔT_{ad} autour de la température de Curie du $BaTiO_3$ sont d'environ 0,5 K dans un champ électrique de 5 kV/cm et d'approximatif 1,5 K dans un champ de 12 kV/cm.

4.2.2 Les échangeurs de chaleur

Pour les échangeurs de chaleur dans les deux côtes du régénérateur, échangeur de chaleur chaud (HHEX) et l'échangeur de chaleur froid (CHEX) nous avons utilisé l'aluminium comme matériau grâce à ses bonnes propriétés de transfert de la chaleur. Les valeurs sont présentées dans le tableau suivant [18].

Table 5. Les propriétés physiques d'aluminium .

	Capacité thermique J/kgK	Conductivité thermique W/mK	Masse volumique kg/m^3
Al	900	237	2700

4.2.3 Les caractéristiques du fluide caloporteur

Le type d'écoulement porte une influence significative sur le transfert de chaleur dans les systèmes de réfrigération électrocalorique. Le calcul des coefficients d'échange entre les

parois d'un solide et un fluide en mouvement est difficile car il dépend explicitement des propriétés de l'écoulement du fluide.

L'approche mini-échelle dans l'AER est représentée par la fluidique ou les caractéristiques du fluide caloporteur sont détaillées. Dans le modèle numérique en COMSOL Multiphysics, la fluidique est traitée indépendamment à travers l'utilisation des équations Navier-Stokes. Par la suite, le module dédié à l'écoulement est couplé au module transfert thermique par l'interface fluide-solide. Cette modalité de résolution numérique parallèle et le couplage des phénomènes physiques nous permettent d'avoir un modèle numérique très puissant.

Dans notre cas, nous utilisons une géométrie à plaques parallèles avec des microcanaux pour le passage du nanofluide d'un ordre submillimétrique, avec des valeurs d'hauteurs de canal comprises entre 0,3 et 0,8 mm. La vitesse du fluide dans notre système est basse, ayant des valeurs entre 0,05 et 0,3 m/s.

Le fluide caloporteur utilisé dans notre modèle est Al_2O_3 et CuO . Le Tableau 6 montre les propriétés physiques des nanofluides utilisée dans la modélisation numérique [8.10.11.12].

Table 6. Les propriétés Thermophysiques du fluide caloporteur .

	Capacité thermique J/kgK	Conductivité thermique W/mK	Masse volumique kg/m^3
Al_2O_3	765	36	3970
CuO	535	69	6350
Eau	4183	0.6	999.2

Lorsqu'on étudie un écoulement, le premier critère caractéristique à considérer c'est le nombre de Reynolds afin de déterminer le régime d'écoulement.

$$Re = \frac{\rho_f u D_h}{\mu_f} \tag{4.1}$$

avec ρ_f, u, et μ_f respectivement la masse volumique, la vitesse et la viscosité dynamique du fluide et D_h le diamètre hydraulique.

Le diamètre hydraulique D_h, qui représente la longueur caractéristique de l'écoulement est définie comme :

$$D_h = \frac{4A_c}{P} \tag{4.2}$$

avec A_c la section d'écoulement et P le périmètre mouillé.

4.2.4 La source de champ électrique

La source de champ électrique est un élément très important des systèmes de réfrigération électrocalorique parce que la puissance thermique et le COP sont directement liés à la variation du champ électrique.

. La variation adiabatique de température ΔT_{ad} et d'entropie ΔS sont approximativement proportionnelles à l'amplitude du champ électrique. Dans des faibles valeurs de champ, moins de 10 MV/m, les deux paramètres varient presque linéaire avec le champ électrique et dans des champs supérieurs à 10 MV/m le changement de ΔT_{ad} et de ΔS par unité de changement devient plus petit avec la croissance du champ électrique, à voir une pente qui s'écarte de la linéarité établie à des bas champs. En raison de cette dépendance, l'efficacité de la réfrigération électrocalorique monte avec la croissance du champ électrique. Ainsi, un champ électrique aussi grand que possible est nécessaire dans le dispositif de réfrigération électrocalorique. Cependant, il existe aussi des considérations pratiques qui doivent être prises en compte dans le choix de la source du champ électrique.

Dans le cas d'un AER le but est de maximiser l'amplitude du champ en minimisant le travail consommé. Pour ça il faut faire un équilibrage des forces d'attraction entre La source de champ électrique et le matériau électrocalorique par minimaliser les pertes de flux en dehors de l'entrefer afin de garantir un champ appliqué à l'AER qui soit minimal à l'extérieur du système. Il est également important que les temps nécessaires pour polariser

et dépolariser le matériau soient les plus réduits possibles car ils constituent un temps mort.

4.3 Phénomènes physiques mis en jeu et équations caractéristiques

La partie la plus importante dans un système électrocalorique, est constituée par l'AER. L'AER est un dispositif qui combine plusieurs phénomènes physiques, chacun à une échelle différente: micro-échelle, mini-échelle et macro- échelle. La prise en compte simultanée et couplée de ces trois phénomènes physiques: thermique, fluidique et électrique, fait de ce régénérateur un dispositif complexe, pour lequel l'écriture d'un modèle numérique nécessite des connaissances détaillées dans ces domaines respectives.

Le fonctionnement d'un AER est basé sur l'utilisation de l'effet électrocalorique qui représente la réponse thermique d'un matériau lorsqu'il est placé dans un champ électrique. Le comportement d'un AER est similaire à celui des régénérateurs passifs et les transferts thermiques sont gouvernés par les mêmes équations caractéristiques. La seule différence est dans la présence d'un terme source correspondant à l'EEC et la variation des propriétés physiques du régénérateur avec la température et le champ électrique. Afin de réaliser un cycle thermique, il est nécessaire de déplacer de façon périodique le nanofluide à l'intérieur du régénérateur solide.

Physiquement, un régénérateur est un lit poreux de matériaux électrocaloriques qui est utilisé pour le transfert de chaleur vers et à partir d'un fluide en mouvement, dans un processus cyclique, afin d'obtenir des différences plus importantes de température en sortie, vers l'extérieur de système, entre l'échangeur de chaleur froid - CHEX, et l'échangeur de chaleur chaud - HHEX. Avec la régénération thermique, où le matériau électrocalorique est capable de fonctionner à la fois comme un matériau régénérateur et comme un réfrigérant solide, l'écart de température entre les échangeurs peut être considérablement augmenté par rapport à la différence adiabatique de la température d'un cycle unique de l'effet électrocalorique.

Comme nous avons vu précédemment, le régénérateur électrocalorique actif est un dispositif qui combine plusieurs phénomènes physiques. Ces phénomènes physiques nécessitent chacun la connaissance des équations régissantes, des hypothèses d'implémentation et des conditions aux limites.

4.3.1 Les équations caractéristiques

La répartition de la température au sein du matériau électrocalorique est déterminée à partir de l'équation de la chaleur, avec l'EEC comme terme source :

$$\rho_s.c_{p,s}\frac{\partial T_s}{\partial t} + \nabla\left(-\lambda_s \nabla T_s\right) = \dot{Q}_{EEC} + \dot{Q}_{HT} \tag{4.3}$$

Le terme source dans l'équation (4.3) est représenté par le flux EEC, défini comme en équation (4.4) :

$$\dot{Q}_{EEC} = \rho_s.c_{p,s}\left(E,T\right)\frac{\Delta T_{ad}\left(E,T\right)}{\Delta t} \tag{4.4}$$

La répartition de la température au sein du fluide est déterminée à partir de l'équation de conservation de l'énergie pour un fluide incompressible :

$$\rho_f.c_{p,f}\left(\frac{\partial T_f}{\partial t} + \left(u.\nabla\right)T_f\right) + \nabla\left(-\lambda_f \nabla T_f\right) = -\dot{Q}_{HT} \tag{4.5}$$

La partie fluidique du modèle est résolue à l'aide des équations de Navier-Stokes (l'équation de continuité et l'équation de conservation de quantité de mouvement), qui nous donnent le champ des vitesses du fluide :

$$\nabla.u = 0 \tag{4.6}$$

$$\rho_f\left(\frac{\partial u}{\partial t} + \left(u.\nabla\right)u\right) - \lambda_f \nabla^2 u + \nabla p = 0 \tag{4.7}$$

La distribution des vitesses d'écoulement du fluide, déterminée par des équations (4.6) et (4.7) est utilisée comme valeur d'entrée pour la relation (4.5) pour déterminer le transfert de chaleur par convection. Les équations (4.3) et (4.5) sont liées par le terme $\dot{Q}_{HT}$

Pour évaluer les performances d'un système AERR (Réfrigération Régénérative Electrocalorique Active), les équations des puissances moyennes sur un cycle AERR en régime établi, apportées par les sources chaude et froide, sont les suivantes :

La puissance froide est calculée par :

$$\dot{Q}_{cold} = \frac{1}{\Pi} \int_0^{t_{blow}} \dot{M}.c_{p,f} \left(T_{cold} - T_f\left(t\right)\right) dt \tag{4.8}$$

La quantité de chaleur rejetée par le système est obtenue par l'équation suivante:

$$\dot{Q}_{hot} = \frac{1}{\Pi} \int_0^{t_{blow}} \dot{M}.c_{p,f} \left(T_f - T_{hot}\left(t\right)\right) dt \tag{4.9}$$

L'énergie totale requise par le système en fonctionnement au cours d'un cycle AERR se compose du travail électrique W_{ele}, nécessaire au matériau électrocalorique d'entrer et de sortir du champ électrique et du travail mécanique W_{mec}, nécessaire aux déplacements alternatifs du fluide caloporteur. Le travail total est donné par la somme de ces deux composantes [1.2.3.4]:

$$W_{tot} = W_{ele} + W_{mec} \tag{4.10}$$

Sans prendre en compte les éventuelles déperditions qui ont un impact négatif sur les puissances thermiques froide et chaude, la première loi de la thermodynamique nous permet de calculer le travail électrique comme suit :

$$W_{ele} = Q_{hot} - Q_{cold} \tag{4.11}$$

Le travail mécanique W_{mec} est exprimé par l'équation suivante, en utilisant une efficacité de pompe η :

$$W_{mec} = \frac{\dot{M}_f.\Delta p}{\rho_f.\eta} \tag{4.12}$$

Le coefficient de performance appliqué au cas d'un AERR est défini comme dans l'équation (4.13) :

$$COP = \frac{Q_{cold}}{W_{tot}} = \frac{Q_{cold}}{W_{ele} + W_{mec}} = \frac{Q_{cold}}{Q_{hot} - Q_{cold} + W_{mec}} \tag{4.13}$$

4.4 La configuration du système et sa discrétisation numérique

Comme précisé précédemment, le régénérateur de matériaux électrocalorique peut se présenter sous de nombreuses configurations géométriques.

Plusieurs équipes scientifiques, comme J.A. Barclay et al. [19] ont testé les différents configurations de régénérateurs: géométrie à poudres, géométrie à plaques perforés, etc… Le choix d'une structure en particulier est bien entendu multicritères: l'efficacité énergétique, la facilité/difficulté de réalisation, contraintes de fabrications en série, prix final/critère économique. Dans notre étude, nous avons fait le choix d'utiliser pour la modélisation de notre AER, une géométrie à plaques parallèles constitué des matériaux électrocaloriques avec des mini ou microcanaux pour le passage du nanofluide. Nous avons choisi cette géométrie, car les études et les publications scientifiques existantes, montrent que c'est la solution qui présente le meilleur compromis entre les avantages et les désavantages d'autres configurations testés.

En effet, cette configuration est celle d'un micro échangeur permettant ainsi de réaliser une structure d'échange thermique compacte. La diminution de la taille des canaux permet, dans un même volume, de maximiser la surface d'échange thermique. Ceci est d'autant plus important à mettre en évidence, que l'effet de polarisation est volumique, tant que l'effet de transfert de chaleur est surfacique.

La puissance échangée entre la surface de la lame de MEC à la température T_s et le nanofluide à une température T_f est toujours de forme:

$$P = h.S.(T_s - T_f) \tag{4.14}$$

Alors, pour un coefficient h fixé, et pour des températures imposés, le seul moyen d'augmenter la puissance échangée est d'accroître la surface d'échange S. En même temps pour des raisons d'encombrement, le volume doit rester le plus petit possible, d'où la tendance de miniaturisation, maximum de surface dans un minimum de volume, qui est actuellement recherchée pour plusieurs domaines d'applications.

L'intérêt et l'avantage d'une structure de type micro échangeur réside dans sa grande compacité; on arrive à échanger plusieurs kilowatts dans un volume de quelques cm^3. Un autre avantage c'est la masse, donc la petite quantité de matière qui est utilisée; également une faible quantité de fluide et une plus grande sécurité dans la logistique d'installation et de stockage.

Les inconvénients des micro-échangeurs résident encore dans leur conception délicate, non standardisée, et pour la partie fluidique une perte de charge plus grande que pour les systèmes classiques. Ainsi nous avons dû calculer ces pertes de charge et en tenir compte pour l'estimation de COP final.

La Figure 28 présente une vue schématique de la géométrie complète considérée dans le développement du modèle numérique. Les échangeurs de chaleur (CHEX et HHEX) sont modélisés comme des plaques, qui sont placés aux deux extrémités du régénérateur. L'espace entre le régénérateur et les échangeurs de chaleur nous montre que le transfert de chaleur vers et à partir du régénérateur se produit uniquement par le fluide. Cet écart est considéré comme étant isolé thermiquement et, par conséquent, omis de la géométrie du modèle. De même, les pistons sont également omis de la géométrie du modèle parce que la conduction de chaleur à travers les pistons est négligeable. Il est raisonnable de négliger le transfert de chaleur transversal, parce qu'un AER bien isolé a peu de pertes de chaleur vers l'environnement et donc un faible gradient de température dans la direction

Z. En négligeant les effets de bord, la conception répétitive du régénérateur permet que la géométrie totale soit réduite à une unité symétrique comme cela est illustré dans la Figure 29.

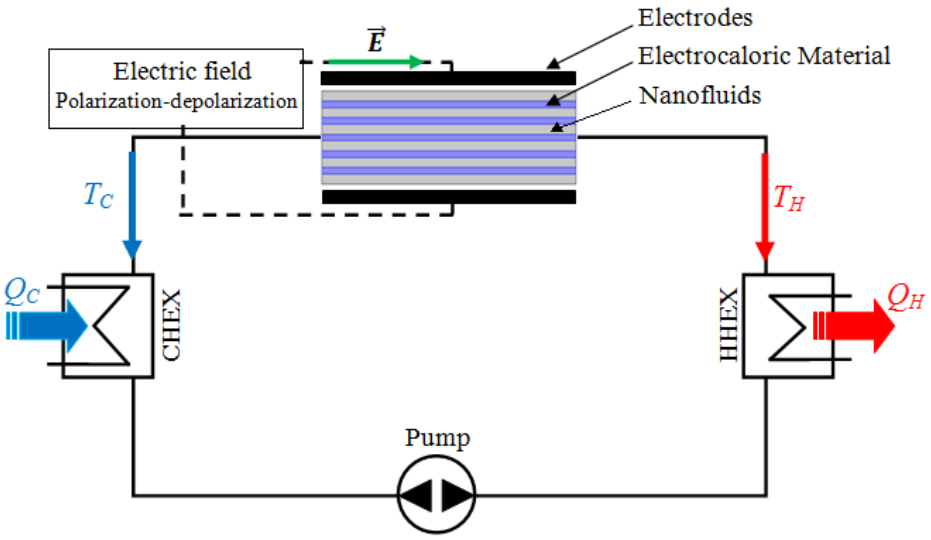


Figure 28. Réfrigerateur électerocalorique.

Toujours en négligeant les effets de bord dans le sens transversal (direction Z), l'AER peut être limité à deux dimensions pour éviter le temps extra-longs de calcul, comme indiqué dans Figure 29.

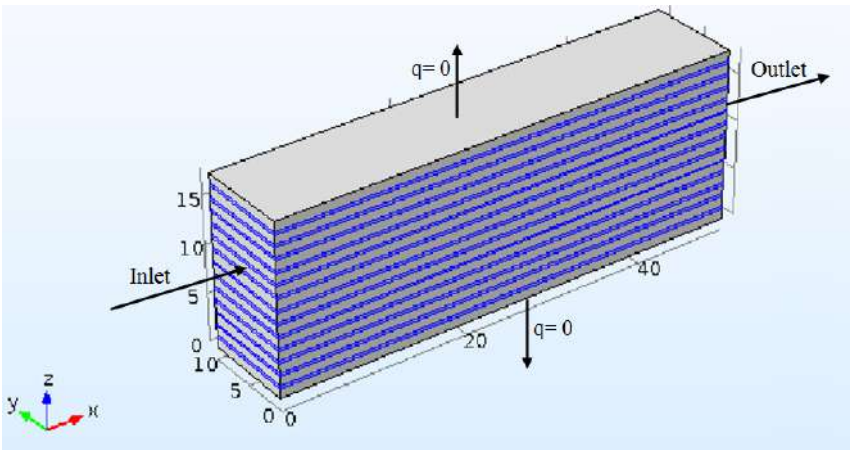


Figure 29. La géométrie 3D et les conditions aux limites.

Dans notre simulation, l'ordre de grandeur de l'épaisseur des plaques du solide et de l'épaisseur des microcanaux est submillimétrique (entre 0,2 et 1 mm).

La porosité de l'AER est définie par :

$$\epsilon = \frac{V_f}{V_{AER}} \tag{4.15}$$

Avec V_f le volume de fluide contenu dans les canaux de la matrice et V_{AER} le volume total de l'AER (solide + fluide).

Table 7. Caractéristiques géométriques de système électrocalorique.

Paramètres	Notations	Valeurs
Matériau électrocalorique	MEC	$BaTiO_3$
Nanofluides	nf	Al_2O_3 et CuO
Longueur du régénérateur AER	L [mm]	50
Longueur du canal de fluide	$L_c[mm]$	50
Longueur des échangeurs	$L_{ex}[mm]$	5
Hauteur du microcanal de fluide	$H_f[mm]$	0.3
Hauteur de la plaque de MEC	$H_s[mm]$	1
Largeur du matériau et microcanal	$W[mm]$	10
Nombre des plaques	N	14
Porosité du régénérateur	ϵ	0,218
La vitesse d'écoulement	$u[m/s]$	0.05
Temps Pol/Depol	$t_{Pol/Depol}[s]$	2
Frequence	$f[Hz]$	1
Champ électrique	$E[kV/cm]$	10; 20; 40
Température de Curie	$T_C[K]$	297
Temps initial des simulations	$t_0[s]$	0
Temps final des simulations	$t_{max}[s]$	200
Pas de temps utilisé	$dt[s]$	0.1

4.4.1 Les hypothèses et les conditions aux limites du modèle

a) Les hypothèses simplificatrices

Pour modéliser l'AER et son cycle thermique, nous considérons les hypothèses suivantes :

- La source de champ électrique n'est pas modélisée d'une manière détaillé, mais elle est prise en compte dans le calcul de l'EEC ;
- Les courants de Foucault et les pertes par hystérésis sont négligés ;
- La périodicité de l'empilement de plaques selon Y nous permet de modéliser le régénérateur avec un seul canal de fluide circulant entre deux plaques de solide ;
- Le solide est homogène et isotrope;
- Le régénérateur est parfaitement isolé du milieu environnant, par conséquent on travaille dans des conditions adiabatiques ;
- Le transfert de chaleur par rayonnement est négligé;
- Le solide et le fluide sont considérés en contact thermique parfait à l'interface solide-fluide ;
- Le fluide est considéré incompressible et monophasique, car dans notre système, le fluide caloporteur est de l'eau et (Al_2O_3 , CuO)
- L'écoulement est complètement développé et la vitesse imposée est considéré comme vitesse médiane, qui reste constante.
- L'écoulement du fluide caloporteur est laminaire.

b) Les conditions aux limites du modèle numérique

Nous avons vu précédemment que le modèle du régénérateur pouvait se réduire en 2D, on considère le domaine d'étude représenté sur la Figure 29. Les conditions aux limites dépendent de la frontière du domaine considéré.

Nous avons fait l'hypothèse que le régénérateur était parfaitement isolé du milieu environnant. Nous supposons aussi un contact thermique parfait entre le solide et le liquide, entrainant ainsi la continuité du flux définie par :

$$-\lambda_s \left(\frac{\partial T_s}{\partial y}\right) = -\lambda_f \left(\frac{\partial T_f}{\partial y}\right) \tag{4.16}$$

$$T_s = T_f \tag{4.17}$$

Le solide et le fluide sont initialement à une température constante, T_a . Les conditions aux limites sont de type Neumann sur les parois extérieurs (le flux de chaleur est nul) et de type Dirichlet à l'entrée du canal de fluide. Pour l'interface solide-liquide nous avons une condition de non-glissement. Nous avons aussi une condition de mouvement des frontières au niveau des deux extrémités du canal de fluide en fonction de la direction de déplacement.

Aux deux extrémités de l'AER se trouvent les échangeurs de chaleur du côté chaud et du côté froid. Pour l'étape de circulation du fluide de l'échangeur chaud vers l'échangeur froid (hot blow), la température du fluide est considérée comme $T_f(x = 0, t) = T_{hot}$.

Pour l'étape de circulation du fluide de l'échangeur froide vers l'échangeur chaud (cold blow) la température du fluide est considérée comme $T_f(x = L, t) = T_{cold}$. Le paramètre L représente la longueur du régénérateur.

ans les échangeurs de chaleur de chaque côté nous pouvons fixer les quantités de chaleur échangées Q_{cold} et Q_{hot}. Les températures des réservoirs chaud et froid, T_{cold} et T_{hot} peuvent être soit imposées, soit calculées. Dans le cas d'un fonctionnement à puissance nulle, ces températures se calculent en faisant la moyenne temporelle des températures de sortie du fluide au cycle précèdent :

$$T_{hot} = \frac{1}{t_{coldblow}} \int_0^{t_{coldblow}} T_f\left(x = 0, t\right) dt \tag{4.18}$$

$$T_{cold} = \frac{1}{t_{hotblow}} \int_0^{t_{hotblow}} T_f\left(x = L, t\right) dt \tag{4.19}$$

4.5 Mise en œuvre et analyse du modèle numérique

D'une manière classique, notre modèle numérique respecte les étapes successives qui sont: l'introduction des paramètres et des fonctions d'entrés, le solveur pour la résolution des équations, les paramètres de sorties, notamment les résultats de calcul. Ces étapes sont schématisées dans la figure 31.

Les deux grandes catégories de paramètres d'entrées sont: la matrice solide représentée par les matériaux mélectrocalorique et leurs caractéristiques variables dans le temps et en fonction de champ électrique et le fluide caloporteur en écoulement en contact avec la matrice solide.

D'une manière très importante, l'influence de la variation de l'intensité du champ électrique est à prendre en compte comme variable d'entrée.

L'implémentation en COMSOL de ce modèle numérique complexe est un problème de savoir coupler plusieurs phénomènes physiques dans un modèle numérique multi-échelle et multi-physique. Cette implémentation a été effectuée en plusieurs étapes :

- La première étape était l'implémentation de l'effet électrocalorique à travers la source de chaleur dans le domaine solide. Cette étape était la plus délicate parce qu'elle doit intégrer le phénomène de polarisation/dépolarisation qui n'est pas implémenté directement dans le modèle;
- La deuxième étape était l'implémentation du cycle électro-thermodynamique de travail par un schéma de synchronisation entre le déplacement alternatif du champ électrique et le mouvement de fluide) ;
- La troisième étape était la construction de la géométrie du modèle, avec la caractérisation de chaque domaine du point de vue du matériau utilisé dans la simulation ;
- La quatrième étape était représentée par l'application des deux dernières physiques (le transfert de la chaleur et la fluidique) dans deux sous-modèles numériques et le couplage de ces deux ;

- La cinquième étape était représentée par le maillage de la géométrie du système. La qualité du maillage, parmi les autres facteurs, nous donne la précision des résultats
- La sixième étape était représentée par l'analyse post-traitement du modèle numérique. Dans cette étape nous avons analysé les résultats caractéristiques et nous avons fait la représentation de ces résultats.

La synchronisation electro-fluidique de la deuxième étape étant en étroite connexion avec les équations décrivant le comportement de l'AER a été déjà présentée.

On rappelle ici que les fonctions analytiques construites pour la représentation de la vitesse de mouvement du fluide et pour la fréquence de mouvement du champ électrique, sont de la forme représenté dans la Figure 30.

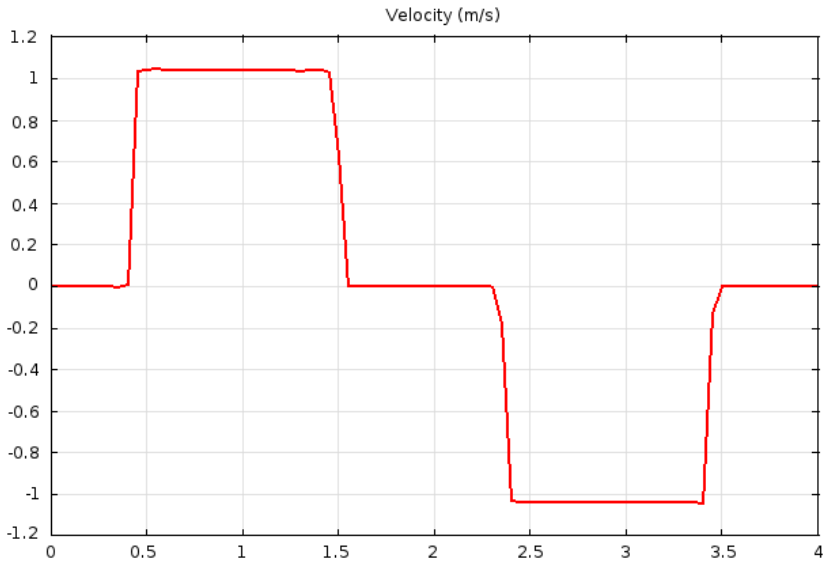


Figure 30. La représentation de la fonction analytique de variation de la vitesse d'écoulement du fluide en fonction de la période du mouvement .

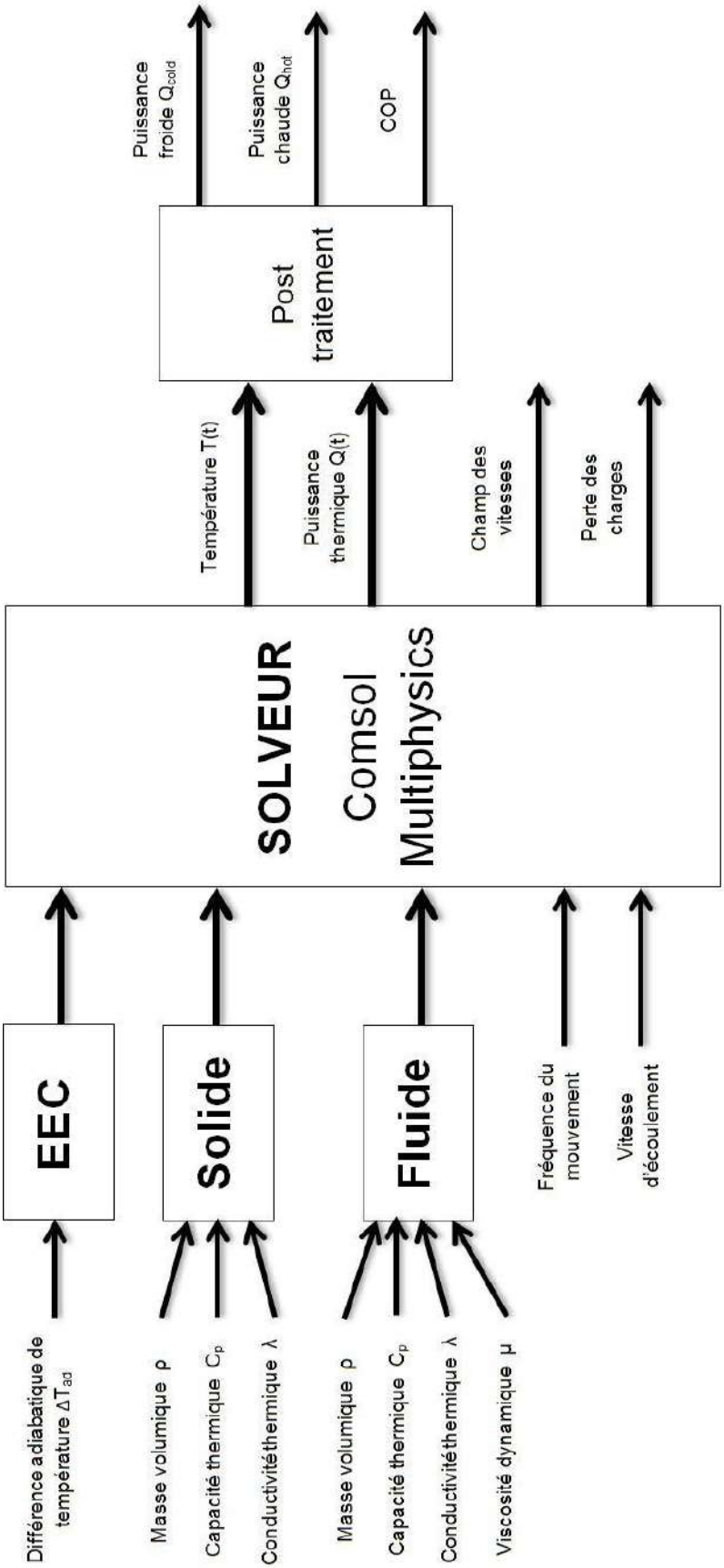


Figure 31. Représentation schématique des principaux paramètres d'entrée-sortie du modèle numérique.

4.6 Le maillage

Le maillage choisi pour le modèle numérique est un maillage non structuré composé uniquement de triangles adapté pour le transfert de chaleur et pour l'écoulement laminaire. Il consiste d'un nombre total de 25804 éléments, avec une distribution préférentielle au long du modèle numérique, plus fine pour les entités plus importantes et plus grosse pour le reste des entités.En plus de ce maillage fixe, un maillage mobile a été construit au long de la direction d'écoulement pour faciliter le mouvement. La distribution du maillage peut être observée dans la figure 32.

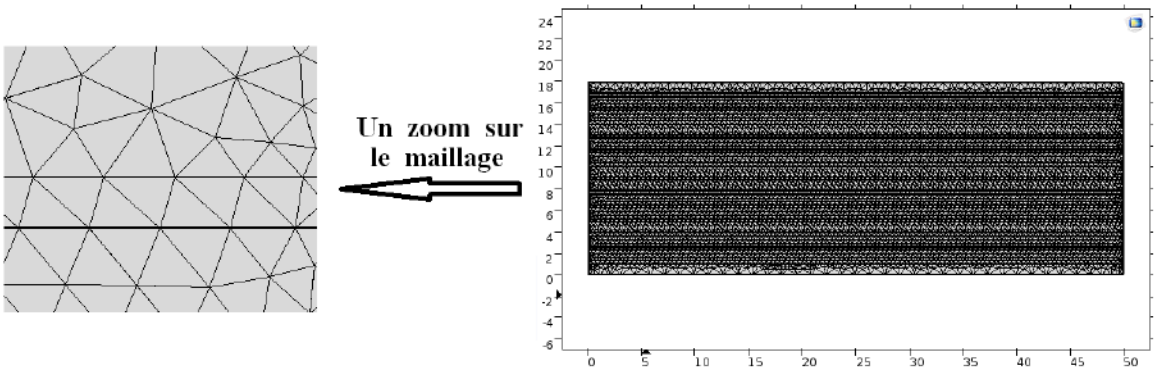


Figure 32. Le maillage du modèle numérique .

La figure 33 montre la convergence de la solution par la méthode des éléments finis

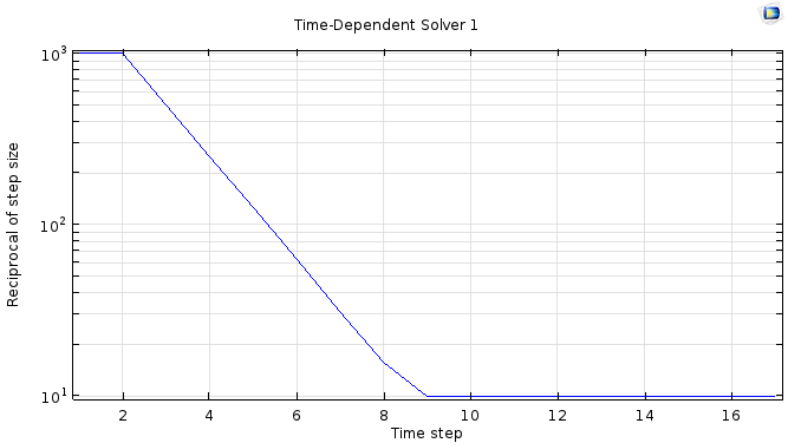


Figure 33. Convergence du modèle numérique .

4.7 Analyse quantitative du système

4.7.1 Les caractéristiques thermiques du système

Le fonctionnement d'un système AER implique un mouvement alternatif du nanofluide au sein du régénérateur qui entraîne une distribution des températures du fluide et du solide au cours d'un cycle de fonctionnement. L'enchaînement de ces cycles conduit à une réalisation d'un gradient thermique au long du régénérateur, gradient qui dépend des plusieurs facteurs comme la nature du matériau, la longueur du régénérateur, la fréquence, la vitesse d'écoulement, etc. Ce gradient thermique conduit à son tour a une évolution des températures des échangeurs chaud et froid.

4.7.1.1 La capacité thermique du $BaTiO_3$

La Figure 34 présente la capacité thermique du $BaTiO_3$ calculée avec l'équation (2.17), pour une variation de l'intensité de champ électrique de 10 kV/cm, jusqu'à une valeur maximale de l'intensité de champ électrique de 30 kV/cm.La capacité thermique totale est maximale à la température de Curie, à cause de la transition ferroélectrique à paraélectrique. Au-delà de la température de Curie, la capacité thermique diminue .

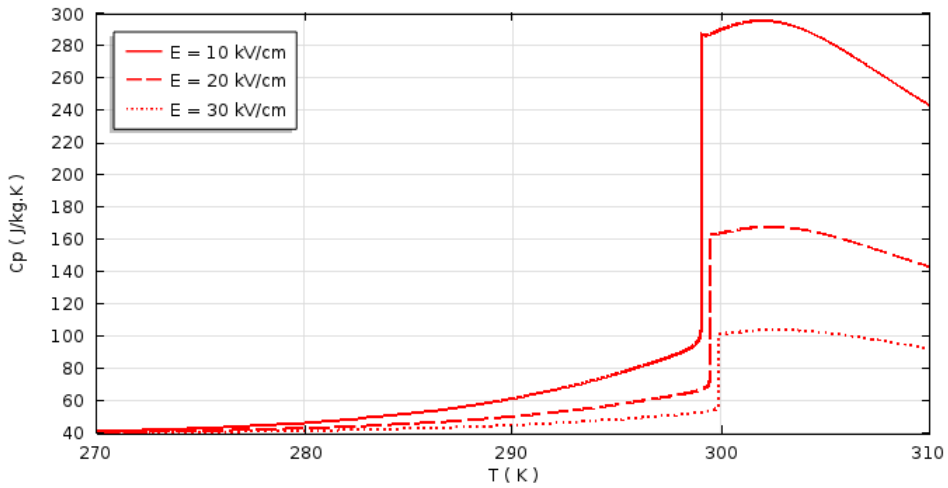


Figure 34. La capacité thermique du $BaTiO_3$ en fonction de la température.

4.7.1.2 L'évolution de la température du régénérateur au cours d'un cycle

La Figure 35 montre l'évolution de la température du régénérateur, au cours d'un cycle, qui comporte quatre phases caractéristiques. Cette évolution de température est conforme à la corrélation entre la translation du fluide caloporteur et le déplacement du champ électrique du modèle.

Au cours de la première étape, dans le processus de polarisation d'une durée de t_{Pol}, la température du régénérateur augmente à cause de l'effet électrocalorique. Après, pendant la deuxième étape le fluide s'écoule de l'échangeur froid vers l'échangeur chaud (cold blow). Dans cette étape, sur une durée de $t_{cold.blow}$, le fluide s'écoule à travers le régénérateur, en prenant une partie de la chaleur et la température du régénérateur est réduite. Dans la troisième étape, l'étape de dépolarisation, avec une durée de t_{Dpol}, la température du solide est réduite en plus à cause d'enlèvement du champ électrique. Dans la dernière étape du cycle, d'une durée $t_{hot.blow}$, l'étape d'écoulement du fluide de l'échangeur chaud vers l'échangeur froid (hot blow) le solide est régénéré par le fluide et sa température augmente.

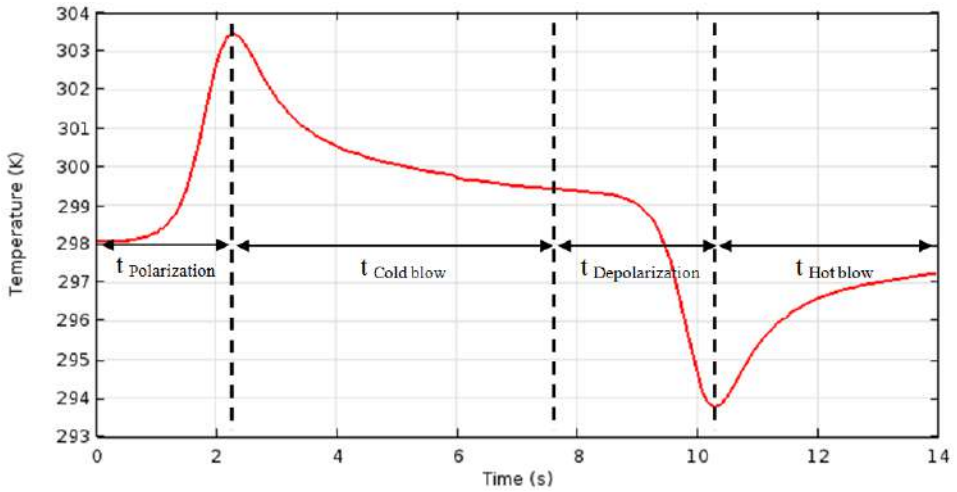
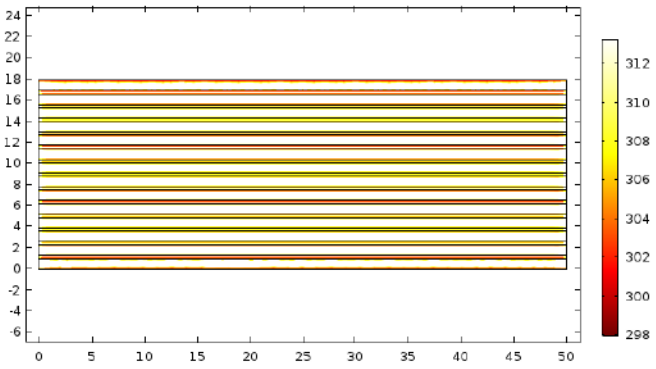


Figure 35. L'évolution de la température du régénérateur au cours d'un cycle.

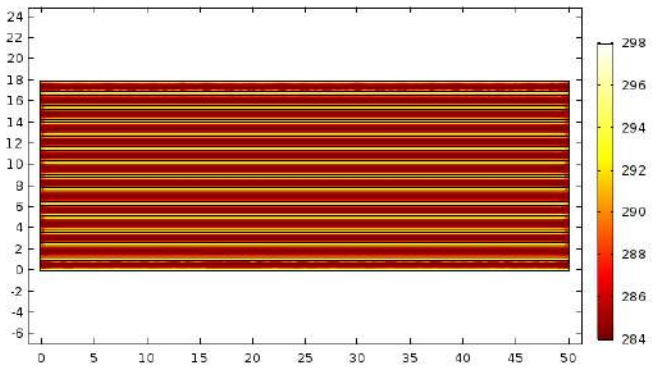
Les temps caractéristiques de fonctionnement d'un cycle sont de paramètres de fonctionnement primordiaux du système et ils doivent être imposés soigneusement. Si un temps trop court est choisi c'est possible que le transfert thermique se réalise partiellement et si le temps est trop long le gradient thermique au long du régénérateur peut diminuer.

4.7.1.3 La distribution 2D des températures du système au cours d'un cycle

La Figure 36 montre la distribution 2D des températures du système entier au cours d'un cycle électrocalorique par les quatre phases représentatives. Dans la première phase du cycle, la phase de polarisation, le matériau électrocalorique est mis sous le champ électrique et sa température augmente. La chaleur est transmise du régénérateur vers l'échangeur de chaleur chaud par le fluide dans la deuxième phase du cycle, la phase d'écoulement vers l'échangeur chaud et l'échangeur se chauffe. Ensuite, dans la troisième phase, le champ électrique est enlevé et la température du solide est réduite en plus. Dans la phase d'écoulement du fluide d'échangeur chaud vers l'échangeur froid le solide est régénéré par le fluide et sa température augmente. La différence de température est transmise vers l'échangeur froid qui se refroidi et le cycle se finit. Puis, le processus de réfrigération continue avec un nouveau cycle qui va augmenter encore la différence de température entre les deux échangeurs.



(a) $\Delta T_H = 312K$



(b) $\Delta T_C = 384K$

Figure 36. La distribution 2D des températures du système avec Al_2O_3.

4.7.1.4 L'évolution des températures caractéristiques du système

Dans la Figure 37 nous pouvons observer l'évolution des températures représentatives du système, avec la température de l'échangeur chaud en haut de la figure et la température de l'échangeur froid en bas de la figure. Durant les premières 15 secondes le profil des températures évolue rapidement et le régénérateur entre progressivement en régime permanent. On considère que l'état de régime permanent est établi quand la température du fluide à la sortie de l'AER pour deux cycles successifs ne diffère plus de max 0,01 K.

En régime permanent, la différence de température d'un cycle à l'autre ne change pas significativement et la progression est presque linéaire. Ceci est illustré par le fait que l'évolution des températures des échangeurs est de 10K pour l'eau,14K Pour CuO, et 22K pour Al_2O_3 pour les premières 15 secondes et pour les dernières 45 secondes la température change d'un cycle à l'autre d'une valeur de 0,3 K.

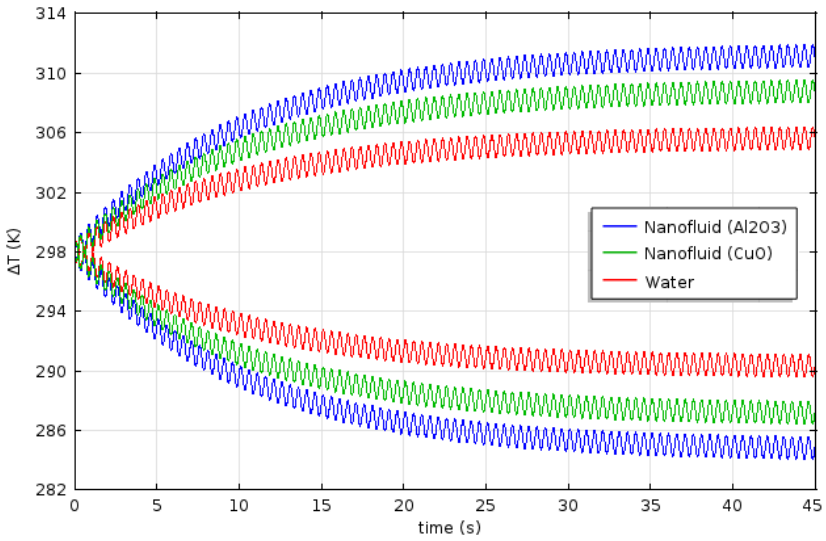


Figure 37. L'évolution de la température finale du système en fonction du temps pour les deux échangeurs.

Le profil d'évolution des températures de système de l'AER et la valeur maximale de différence de températures entre les deux échangeurs dépend des plusieurs facteurs comme les caractéristiques géométriques du système, les paramètres de fonctionnement et les propriétés thermophysiques du fluide et du solide.

Initialement le système est à une température de 297,30 K. Après plusieurs cycles, le régénérateur entre en régime permanent. Dans le cas étudié, la température maximale atteinte par l'échangeur chaud est de 306K pour l'eau,308K Pour CuO, et 312K pour Al_2O_3 et la température minimale atteinte par l'échangeur froid est de 290K pour l'eau,288K Pour CuO, et 284K pour Al_2O_3 (tableau 8) . Ces valeurs nous donnent une différence maximale de température de 16K pour l'eau,20K Pour CuO, et 28K pour Al_2O_3 , qui est plus grande que la différence adiabatique de la température du $BaTiO_3$ obtenue par l'effet électrocalorique, qui dans notre cas est de 1.5 K (figure 21).

Table 8. Comparaison entre les résultats de Al_2O_3;CuO et $L'eau$,implémenté sur COMSOL multiphisics .

	Al_2O_3	CuO	Eau
$T_H\,[K]$	312	308	306
$T_C\,[K]$	284	288	290
$\Delta T\,[K]$	28	20	16

La Figure 38 montre l'évolution de la variation de température en fonction de la température .

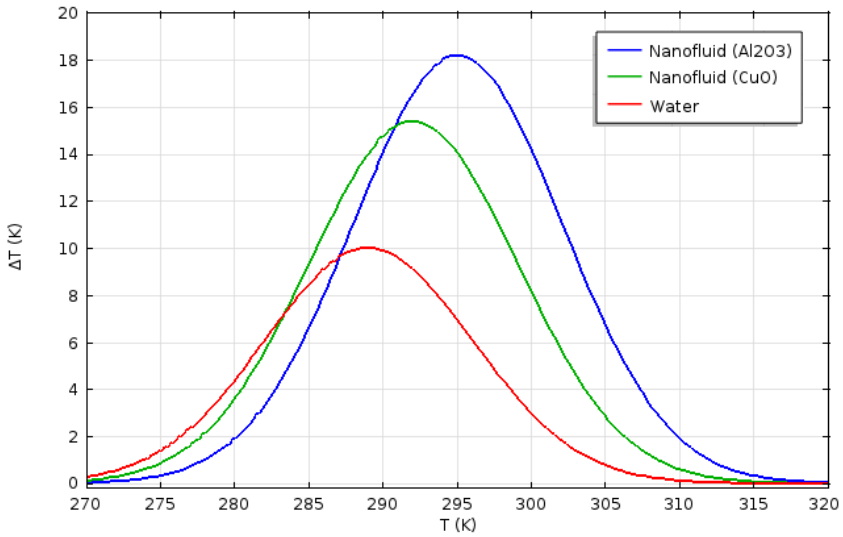


Figure 38. L'évolution de l'effet électrocalorique en fonction de la température.

Ceci montre qu'avec le principe de fonctionnement de l'AER, basé sur la régénération thermique, nous pouvons obtenir des systèmes avec des différences des températures qui sont proches de celles requises par les applications industrielles.

Le modèle numérique, grâce à des conditions adiabatiques, a une évolution idéale de la température au cours d'un cycle, ce qui permet d'observer toutes les quatre phases électro-thermiques, détaillées dans la Figure 35.

4.7.1.5 L'évolution du gradient de température au long du régénérateur

Le système fonctionne au démarrage en régime transitoire, un gradient de température est ainsi formé le long du régénérateur suite au mouvement alternatif du fluide. Ainsi, l'échangeur de chaleur chaud et l'échangeur de chaleur froid sont à des températures différentes. La Figure 39 montre l'évolution temporelle du gradient de températures dans le solide avec le système fonctionnant à charge nulle. A l'état initial, le solide est à une température initiale de 297 K. Au cours de fonctionnement, le gradient de température augmente et il s'approche d'un profile incurvé avec une différence de température qui dépend des paramètres de fonctionnement.

Dans le cas étudié, la différence finale de température entre les deux extrémités du solide est de 28 K. Cette valeur de gradient de température au long du régénérateur est la valeur maximale qui peut être obtenue avec ces paramètres géométriques, de fonctionnement et thermophysiques et s'est établie complètement quand le système entre en régime permanent.

Dans la simulation numérique, pour un temps de simulation de 200 secondes avec un pas de 0,1 secondes, nous avons obtenu 2000 lignes de gradients. Pour faciliter l'observation d'évolution de gradient dans le solide, nous avons décidé de représenter juste 10 lignes de gradient.

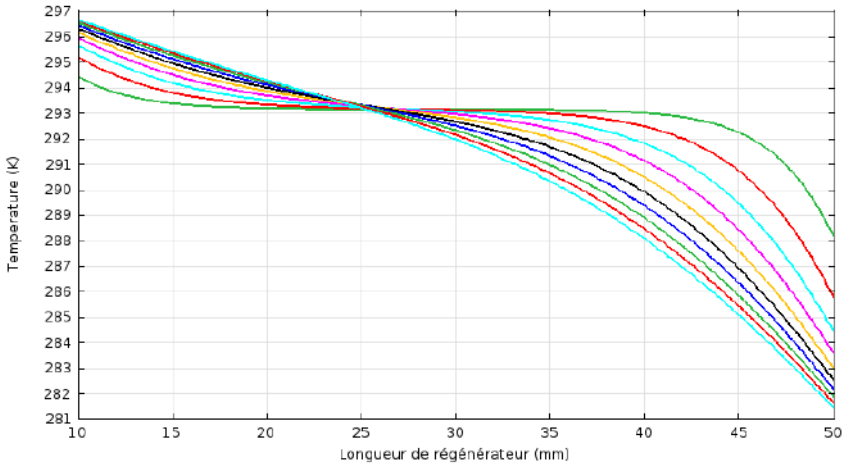


Figure 39. L'évolution de la température du régénérateur en fonction de la longueur du régénérateur pour plusieurs pas de temps.

4.7.1.6 Le 2D champ des vitesses

Dans la Figure 40 nous pouvons observer la distribution de champ des vitesses d'écoulement pour un microcanal et plusieurs vitesses d'écoulement du fluide. La géométrie étudiée est basée sur des plaques parallèles avec des microcanaux d'une hauteur de 0,3 mm.

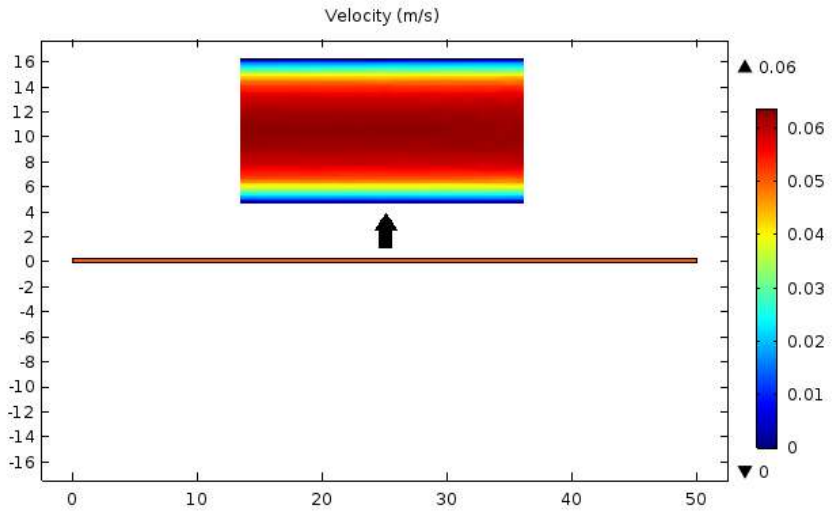


Figure 40. La distribution 2D de champ des vitesses pour un microcanal .

Pour toutes les vitesses d'écoulement étudiées, nous pouvons observer l'orientation des lignes de courant qui est parallèle à l'axe horizontale, qui confirme le type d'écoulement antérieurement mentionné, l'écoulement laminaire dans tous les cas étudiés.

La figure nous permet aussi la visualisation globale du gradient de vitesse avec des vitesses plus élevées vers le milieu du microcanal et des vitesses qui tend vers zéro à l'interface solide–liquide. On constate aussi que le profil de vitesses d'écoulement est parabolique, dans tous les cas, même dans les microcanaux, au niveau micro-échelle.

Sur une longueur totale de microcanal de 50 mm, dans le cas étudié, le profil de vitesse est complètement établi à partir de x=0,2 mm, qui valide l'hypothèse que l'écoulement est complètement développé et la vitesse imposée est considéré comme vitesse médiane, qui reste constante.

Avec cette configuration des paramètres géométriques et de fonctionnement nous avons obtenu des valeurs de nombre de Reynolds qui varie entre 7,44 (pour une vitesse de fluide de 0,025 m/s et une hauteur de canal de 0,15 mm) jusqu'à 174,75 (pour une vitesse de fluide de 0,06 m/s et une hauteur de canal de 0,3 mm). On conclut qu'avec ces valeurs très basses pour le nombre de Reynolds, l'écoulement du fluide reste toujours laminaire dans notre modèle numérique.

4.7.1.7 Les pertes de charge du régénérateur

Comme nous avons vu précédemment, le type d'écoulement est influencé principalement par deux paramètres dans notre cas, la vitesse d'écoulement du fluide et le diamètre hydraulique qui varie en fonction de la variation d'hauteur de microcanal. Du point de vue de transfert thermique, l'ordre de grandeur de vitesse du fluide doit être imposé soigneusement pour s'assurer d'une part d'extraire toute la chaleur disponible dans le solide par le fluide en mouvement au bout d'un cycle et d'autre part sans rester trop de temps en contact avec la même zone de solide pour ne pas détruire le gradient thermique du solide. Du point de vue hydraulique, une vitesse plus élevée s'est traduite par un coefficient de pertes de charge trop élevé qui influence en mode directe la puissance demandée par la pompe de circulation et le coefficient de performance du système.

L'analyse des pertes de charge pour plusieurs vitesses d'écoulement:

Dans le calcul des pertes de charge dans le modèle numérique nous avons utilisé l'expression de Nielsen et al. [52]

$$\Delta p = \frac{96}{R_e} . \rho_f . \frac{L_f}{D_H} . \frac{u^2}{2} \tag{4.20}$$

La Figure 41 montre les pertes de charges dans un seul microcanal en fonction de la longueur de microcanal, pour plusieurs vitesses du fluide.

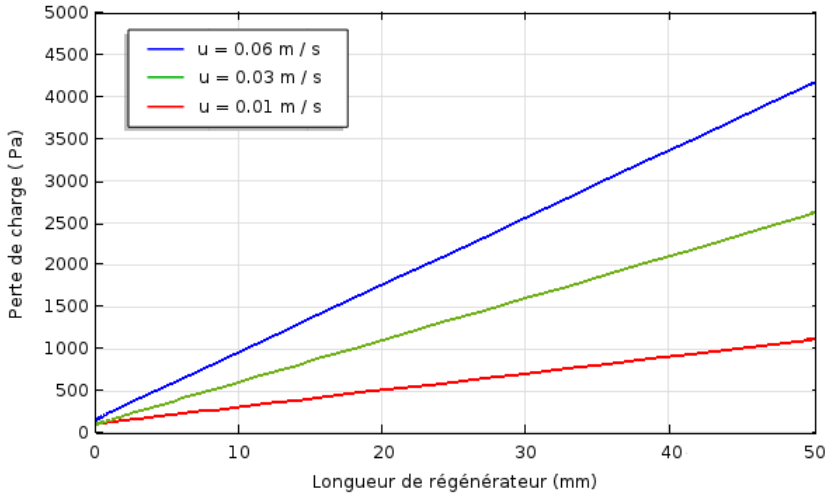


Figure 41. L'évolution des pertes de charge dans un seul microcanal en fonction de la longueur du régénérateur pour plusieurs valeurs de vitesse d'écoulement du fluide .

Les pertes de charge sont directement influencées par la vitesse d'écoulement du fluide et sont directement proportionnelles avec la longueur du microcanal. La valeur la plus petite des pertes de charges à la sortie du microcanal (500 Pa) est obtenue avec la valeur la plus petite de vitesse d'écoulement (0,01 m/s). La valeur la plus grande des pertes de charges à la sortie du microcanal (4000 Pa) est obtenue avec la valeur la plus grande de vitesse d'écoulement (0,06 m/s).

Pour les autres valeurs intermédiaires de la vitesse d'écoulement, l'évolution des pertes de charges est linéaire et monte avec la croissance de la vitesse du fluide.

L'analyse des pertes de charge pour plusieurs hauteurs de microcanal:

Un autre paramètre important qui compte dans l'évolution des pertes de charge du système est la configuration des microcanaux et, plus particulièrement, dans notre système de réfrigération magnétique, la hauteur des microcanaux, un paramètre qui tiens de la géométrie du système.

Du point de vue de transfert thermique, la miniaturisation des microcanaux peut augmenter l'efficacité volumique du fluide dans le régénérateur parce que pour la même quantité de fluide il y aura une surface de transfert thermique plus élevée.

Du point de vue hydraulique, la miniaturisation des microcanaux peut entrainer des pertes des charges plus élevées qui doivent être compensées par un travail supplémentaire de la pompe de circulation du fluide et ce travail donnera des influences négatives dans le calcul final du coefficient de performance du système.

Dans la Figure 42 nous pouvons observer les pertes de charge pour un seul microcanal, en fonction de la longueur du microcanal pour plusieurs valeurs de la hauteur du microcanal.

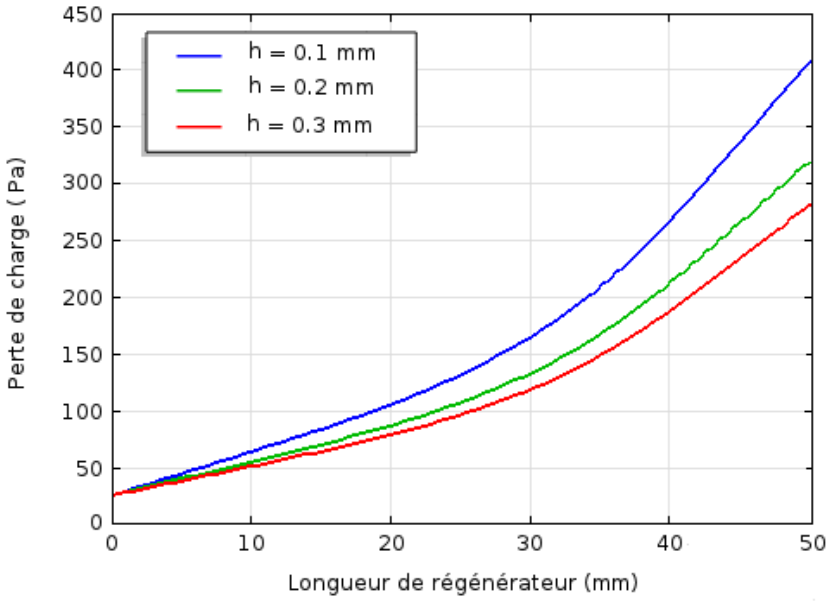


Figure 42. L'évolution des pertes de charge dans un seul microcanal en fonction de la longueur du régénérateur pour plusieurs valeurs de la hauteur du microcanal .

Les pertes de charge sont directement influencées par la hauteur du microcanal du fluide et sont directement proportionnelles avec la longueur du microcanal. La valeur la plus petite des pertes de charges à la sortie du microcanal (50 Pa) est obtenue avec la valeur la plus grande de hauteur de microcanal (0,3 mm). La valeur la plus grande des pertes de charges à la sortie du microcanal (400 Pa) est obtenue avec la valeur la plus petite de hauteur de microcanal (0,1 mm). Pour les autres valeurs intermédiaires de la hauteur de microcanal, l'évolution des pertes de charges est linéaire et montre avec la décroissance de la hauteur de microcanal du fluide.

Un autre aspect de qui on doit tenir compte dans l'analyse des pertes de charge en fonction de la hauteur de microcanal est aussi la contrainte de fabrication parce que les configurations des systèmes ayant une hauteur de microcanaux égale ou bien inférieure à 0,3 mm sont très difficiles à réaliser et à exploiter dans des conditions normales.

4.7.1.8 Le coefficient de convection thermique

Dans notre système de réfrigération magnétique, à l'intérieur des microcanaux, nous avons un fluide en écoulement laminaire qui entraine une quantité de chaleur échangé par convection forcée. Dans le calcul du coefficient de convection thermique nous avons utilisé l'expression de diamètre hydraulique D_h de l'équation (4.2) et la formule pour calculer le nombre de Reynolds de l'équation (4.1). Le nombre de Prandtl qui représente le rapport de la viscosité à la conductivité thermique est calculé selon l'équation suivante :

$$P_r = \frac{\rho_f . c_{p,f} . \vartheta}{\lambda_f} \tag{4.21}$$

La valeur de coefficient de convection thermique et extraite de l'expression de nombre de Nusselt, qui représente le rapport de la quantité de chaleur échangée par convection à la quantité de chaleur échangée par conduction, calculé selon l'équation suivante :

$$Nu = \frac{h.D_h}{\lambda_f} \tag{4.22}$$

La valeur de nombre de Nusselt est calculée pour un écoulement laminaire a l'intérieur d'un tube rectangulaire, conformément à la corrélation Sieder et Tate [65], selon l'équation suivante :

$$Nu = 1.86.\,(Re.Pr)^{\frac{1}{3}}\,.\left(\frac{D_h}{L}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{4.23}$$

La Figure 43 montre l'évolution du coefficient de convection en fonction de la hauteur des microcanaux pour plusieurs valeurs de la vitesse d'écoulement du fluide.

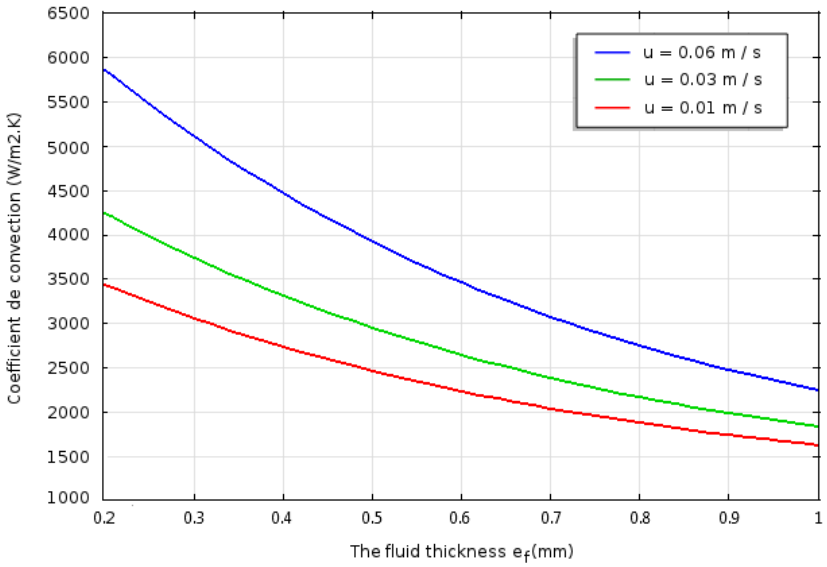


Figure 43. L'évolution du coefficient de convection en fonction de la hauteur des microcanaux pour plusieurs valeurs de la vitesse d'écoulement du fluide .

Dans la Figure 43, nous pouvons observer les directions d'augmentation de la valeur du coefficient de convection qui monte avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement et avec la miniaturisation des canaux de fluide.

4.8 L'influence des paramètres constructifs du système

Le dimensionnement d'un régénérateur pour la réfrigération électrocalorique doit être réalisé soigneusement pour obtenir à la fois des valeurs élevées du coefficient transfert thermique entre le solide et le fluide caloporteur mais aussi de limiter les consommations de matériaux et de miniaturiser le régénérateur pour obtenir une puissance volumique maximale. En même temps, pour obtenir des valeurs élevées du coefficient de performance, les dimensions des microcanaux du system jouent un rôle très important dans le calcul des pertes des charges. Dans le fonctionnement d'un régénérateur, plusieurs paramètres constructifs doivent être analysés afin d'observer leur contribution sur la différence finale de température. Ensuite, nous allons analyser l'impact des paramètres géométriques comme l'épaisseur des plaques du matériau électrocalorique, et la hauteur des microcanaux du fluide caloporteur du régénérateur et de paramètres non-géométriques comme l'intensité du champ électrique appliqué.

4.8.1 L'influence d'épaisseur des plaques du matériau électrocalorique

La variation d'épaisseur des lames de matériau électrocalorique porte une influence sur la quantité de chaleur rendue disponible par le matériau pour chaque microcanal, par l'intermédiaire de la conduction thermique perpendiculaire au plan des lames de solide. Les matériaux électrocalorique étudiés, avec une valeur du coefficient de la conductivité thermique beaucoup plus basse que la valeur de coefficient d'autres matériaux conducteurs de la chaleur (cuivre, aluminium, etc.) donnent une inertie thermique dans le régénérateur, inertie qui est directement proportionnelle avec l'épaisseur des lames. Cette inertie thermique donne un effet de décalage thermique entre le moment où le champ électrique est maximal et le moment où le transfert thermique a l'interface solide-fluide commence. A cause de ce décalage, l'effet d'inertie thermique doit être pris en compte dans l'imposition de paramètres constructifs du système et aussi dans le choix des paramètres de fonctionnement du système.

La Figure 44 montre les courbes de différence de température obtenues pour plusieurs nanofluides, en fonction de l'épaisseur des plaques de solide. Nous pouvons observer une évolution linéaire de la température finale du system, qui diminue lorsque l'épaisseur des lames de solide augmente, pour toutes les trois valeurs du . Les meilleures performances sont obtenues avec la valeur de l'épaisseur des plaques de solide de 1 mm, avec une température maximale de 20K pour la fréquence de 2,5 Hz.

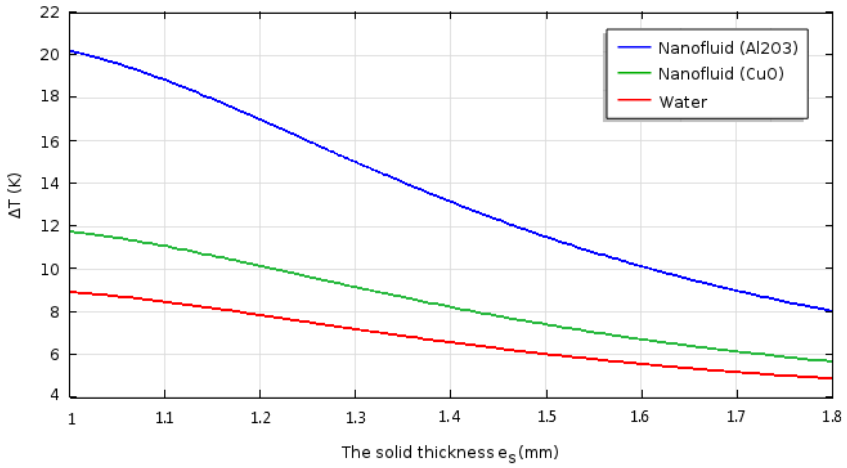


Figure 44. La différence finale de température du système en fonction de l'épaisseur des plaques de solide .

Pour des valeurs basses de l'épaisseur des plaques, la fréquence du cycle a un impact plus grand sur la différence de température du système, qui donne des valeurs différentes de la température en fonction de la fréquence. A des valeurs élevées de l'épaisseur, l'impact de la fréquence du cycle sur la température finale du système est réduit jusqu'à la valeur de l'épaisseur maximale étudiée, de 1,8 mm où les différences de température pour plusieurs fréquences du cycle sont presque inexistantes.

4.8.2 L'influence de la hauteur des microcanaux du fluide caloporteur

La variation de la hauteur des microcanaux du fluide conditionne le flux de transfert thermique par convection forcée et le transport de chaleur par fluide. La convection thermique au sein de l'AER donne un impact positif sur la réactivité thermique du régénérateur, contrairement à l'inertie thermique des plaques de solide. La Figure 45

montre l'influence de la variation de la hauteur des microcanaux du fluide sur la différence finale de température entre les échangeurs du système.

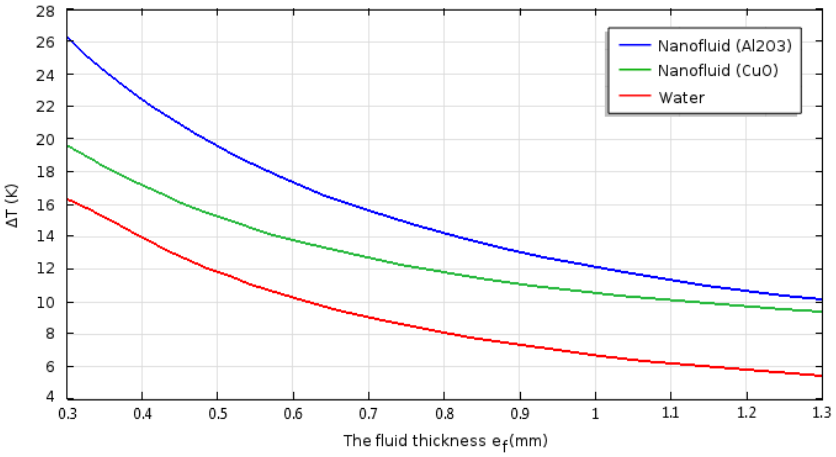


Figure 45. La différence finale de température du système en fonction de la hauteur des microcanaux .

Nous pouvons observer comme la maximisation de la hauteur des microcanaux de fluide conduit à une diminution de la différence finale de température entre les deux échangeurs, pour tous les trois cas étudiés. La valeur maximale de la température, de 26 K est obtenue avec la hauteur des microcanaux la plus basse, de 0,3 mm et pour une épaisseur de plaque de solide de 1 mm. En-dessus, la différence de température finale obtenue entre les échangeurs du système varie de façon linéaire avec l'augmentation de la hauteur des microcanaux jusqu'à une valeur minimale, de 10K, obtenue pour une hauteur de microcanaux de 1,3 mm et une épaisseur des plaques de 1 mm.

Nous constatons que le transport de chaleur par le fluide vers les échangeurs peut être mis en rapport avec la quantité de chaleur rendue disponible par l'effet électrocalorique dans le volume de matériau. Le comportement de l'AER est ainsi dépendant de manière fondamentale des interactions entre la hauteur des microcanaux de fluide et l'épaisseur de lames de solide. En effet, l'effet de la miniaturisation du régénérateur permet de maximiser l'écart de température, dans les mêmes valeurs des paramètres de fonctionnement. Cette miniaturisation de l'AER peut s'effectuer sans modifier la valeur de la porosité du régénérateur, en gardant le même rapport entre la masse du solide et la masse du fluide à l'intérieur du régénérateur.

Il existe un équilibre entre la quantité de chaleur rendue disponible par l'EEC dans le matériau et la quantité de fluide qui circule dans chaque canal au cours d'un demi-cycle AER, qui en réalité dépend aussi des paramètres de fonctionnement du système comme la fréquence du cycle et la vitesse d'écoulement du fluide, à cause de l'inertie thermique des matériaux électrocaloriques qui limite la réactivité du système.

Dans l'étude effectuée sur l'impact de la hauteur des microcanaux et de l'épaisseur des lames de matériaux électrocaloriques sur la différence de température obtenue nous avons pris en compte aussi les limites imposées par les contraignes de fabrication des microcanaux et plaques de solide en terme de finesse. Les matériaux électrocaloriques étudiés ont des faibles valeurs de résistance mécanique et ils sont aussi très sensibles à la corrosion et alors il est difficile de produire des lames de matériaux électrocaloriques qui soient à la fois très fines et qui aient une bonne tenue dans le temps malgré les contraintes mécaniques appliquées de façon répétée par les mouvements du fluide. A nos connaissances, l'épaisseur minimale des lames de solide actuellement envisageable est de l'ordre de 0,5 mm et la hauteur minimale de microcanal qui peut résister aux effets de corrosion et les éventuels dépôts est de 0,2 mm. A cause de ces limitations, dans nos analyses précédentes, nous avons utilisé ces valeurs comme valeurs minimales.

Comme nous avons déjà vu que la miniaturisation de régénérateurs conduit à des meilleures valeurs en terme d'écart final de température entre les échangeurs du système, la fabrication des régénérateurs ayant des finesses accrues est donc un enjeu pour améliorer sensiblement les performances des systèmes de réfrigération électrocalorique à température ambiante.

4.8.3 L'influence de l'intensité du champ électrique

Dans le chapitre 1 nous avons étudié plusieurs modèles numériques existantes dans la littérature, chacun avec sa configuration, ses paramètres et son efficacité énergétique. Les modèles présentés montrent que l'effet électrocalorique est quasi proportionnel à l'intensité de champ électrique appliqué. L'écart maximal de température du système

est une caractéristique qui dépend de plusieurs paramètres dans le fonctionnement d'un AER et ses valeurs ne suivent forcement une variation linéaire avec la variation d'intensité de champ électrique.

La Figure 46, 47 et 48 présente des résultats d'écarts de température atteints en régime adiabatique en fonction de la variation de champ électrique applique à l'AER pour Al_2O_3;CuO et $L'eau$.

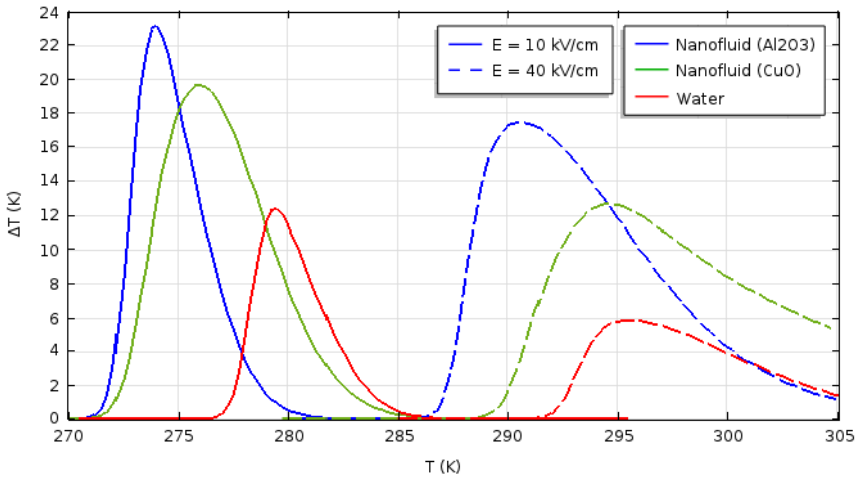


Figure 46. L'évolution de l'effet électrocalorique en fonction de la température .

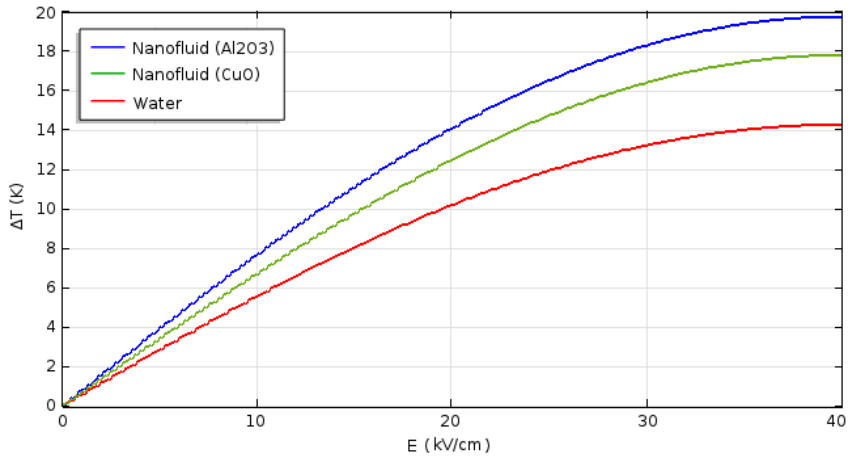


Figure 47. L'évolution de l'effet électrocalorique en fonction du champ électrique .

Nous avons étudié la différence maximale de température pour 4 valeurs d'intensité de champ électrique de 10 kV/cm, 20 kV/cm, 30 kV/cm et 40 kV/cm et pour trois fluides caloporteurs ; Al_2O_3;CuO et $L'eau$. avec une vitesse d'écoulement de 0.05 m/s, correspondant à une fréquences de cycle de 2,5 Hz.

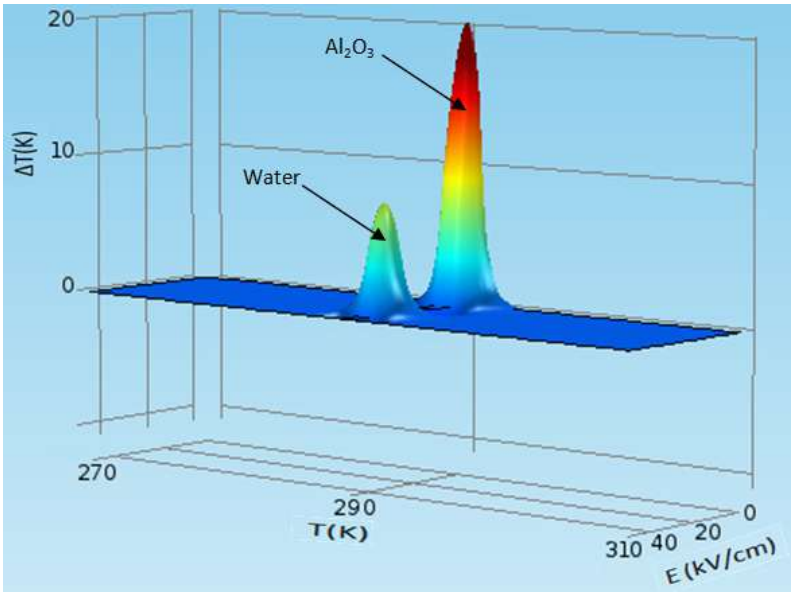


Figure 48. L'évolution de l'effet électrocalorique en fonction de la température et du champ électrique .

On constate tout d'abord que l'évolution de l'écart de température entre les premières deux valeurs est linéaire pour tous les nanofluides étudiés. A partir de la valeur 20 kV/cm, les profils s'éloignées et la fréquence a une influence plus importante. La plus grande valeur, de 20 K est obtenue avec l'intensité maximale étudiée de 20 kV/cm à une vitesse d'écoulement de 0.05 m/s. Les valeurs les plus faibles sont obtenues avec la valeur de champ électrique de 10 kV/cm. Les différences de température entre les systèmes qui fonctionnent avec la même valeur de champ électrique mais avec des valeurs différentes de fréquence sont faibles pour des valeurs de champ électrique basses. Au-delà de la valeur de 20 kV/cm, parce que le système commence à fonctionner à des températures éloignées de la température de Curie du matériau électrocalorique, la fréquence commence à avoir une influence plus importante par le temps de transfert de la chaleur.

Nous constatons ainsi que l'intensité de champ électrique est un paramètre primordial dans les systèmes de réfrigération électrocalorique, plus important que les autres paramètres géométriques, avec des impacts essentiels sur leurs performances finales. Cependant, des grandes valeurs de l'intensité de champ électrique sont presque impossibles à être obtenues avec des prototypes simple à cause de leur indisponibilité et par

à être obtenues avec des prototypes simple à cause de leur indisponibilité et par conséquence la quasi-totalité de systèmes de réfrigération électrocalorique utilisent de valeurs de champ électrique autour de 30 kV/cm.

4.8.4 Le coefficient de performance et la puissance frigorifique du système

Les paramètres de fonctionnement d'un système de réfrigération électrocalorique, aussi appelées les paramètres de pilotage du système ont une influence significative sur ses performances en termes de la différence finale de température entre les échangeurs, de la puissance thermique ou du COP. Les valeurs de la vitesse d'écoulement du fluide, la fréquence de mouvement ou le champ électrique doivent être corrélées entre elles et aussi avec les valeurs géométriques pour un bon fonctionnement du système.

L'énergie totale requise par le système en fonctionnement au cours d'un cycle AERR se compose du travail électrique, nécessaire au matériau électrocalorique d'entrer et de sortir du champ électrique et du travail mécanique Wmec, nécessaire aux déplacements alternatifs du fluide caloporteur. Le travail total est donné par la somme de ces deux composantes est défini comme dans l'équation (4.10); et en utilisant une efficacité de pompe $\eta = 0.8$.

Le COP appliqué au cas d'un système d'AERR est défini comme dans l'équation (2.2)

Les Figures 49, 50 montre le coefficient de performance en fonction de la différence de température entre les échangeurs et en fonction du temps. Les meilleures performances sont obtenues à t= [20-25]s qui correspond à une différence finale de température du systèm de 20 K.

La Figure 51 montre la puissance froide en fonction de la température entre les échangeurs de chaleur pour trois fluides caloporteurs ;Al_2O_3;CuO et $L'eau$.

Les meilleures performances sont obtenues, dans notre cas à la température T entre [297-310]K, qui correspond à la température de transition de phase.

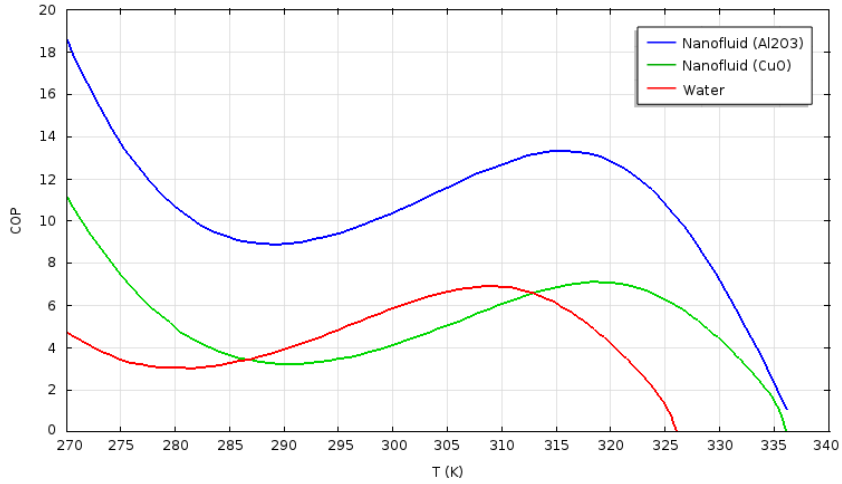


Figure 49. Le coefficient de performance en fonction de la différence de température.

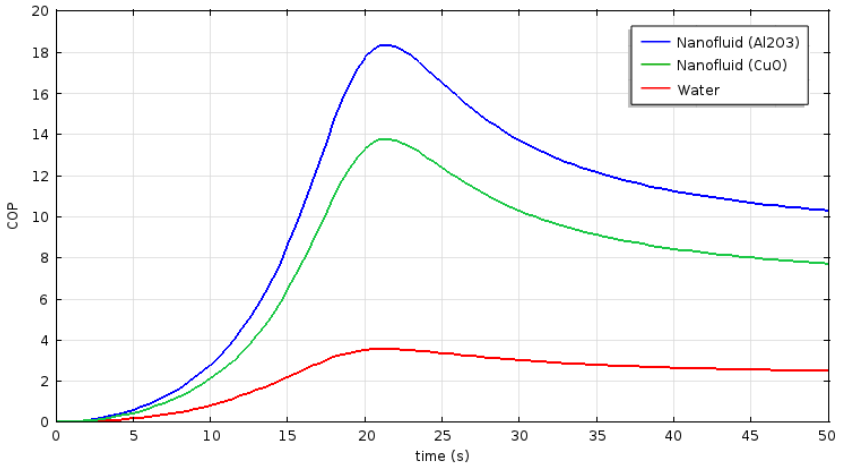


Figure 50. Le coefficient de performance en fonction du temps.

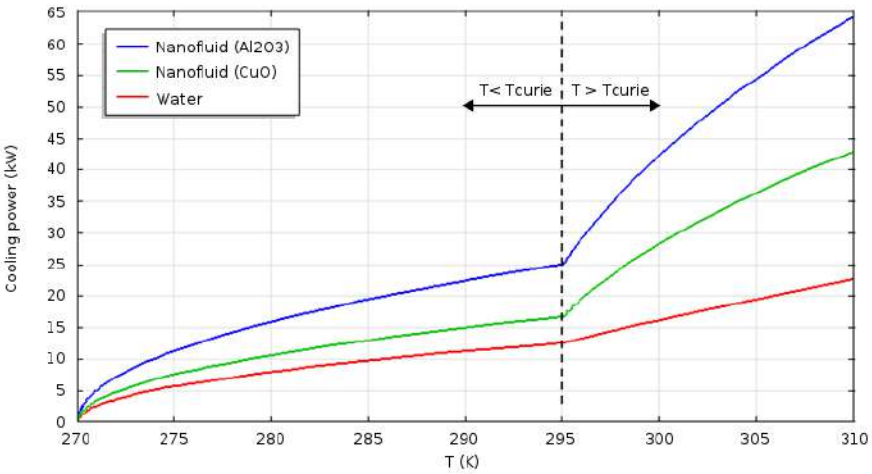
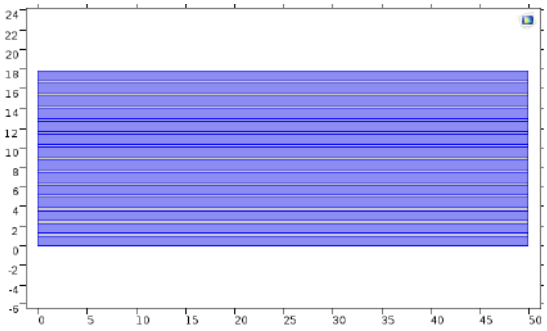


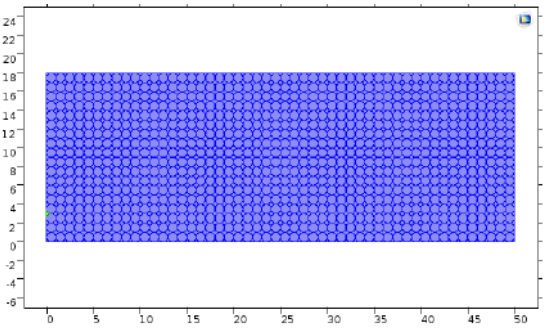
Figure 51. La puissance froide en fonction de la température.

4.9 Étude comparative entre les réfrigérateurs à plaques parallèles, à cylindres et à plaques perforées

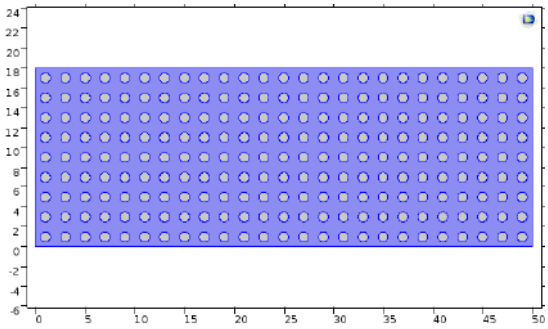
Pour effectuer une comparaison entre les réfrigérateurs à plaques parallèles, à cylindres et à plaques perforées les mêmes conditions (Matériau électrocalorique, nanofluides, température initiale , champ électrique, la vitesse d'écoulement, et frequence de cycles thermodynamiques) ont été adoptées. La figure 52 représente les trois configurations à plaques parallèles,à cylindres et à plaques perforées.



(a) géométrie à plaques parallèles



(b) géométrie à cylindres

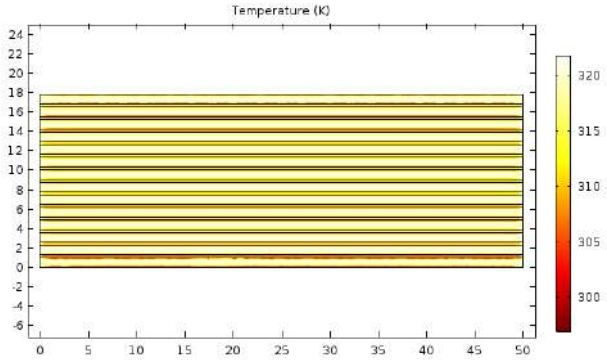


(c) géométrie à plaques perforéess

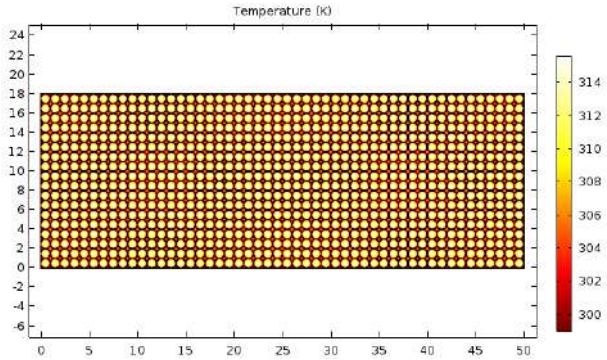
Figure 52. Les trois géométrie de regénérateur.

4.9.1 L'évolution des températures pour les trois configurations à plaques parallèles,à cylindres et à plaques perforées

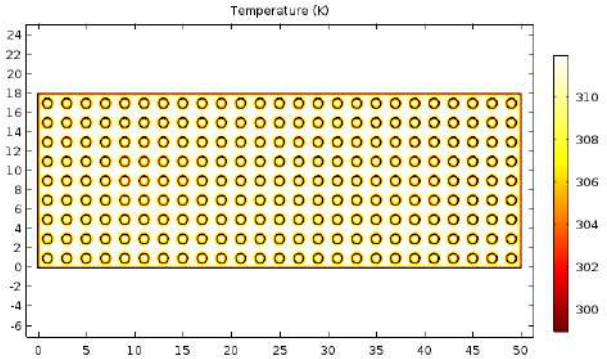
Les figures 53 et 54 représente l'évolution de la température pour les trois configurations à plaques parallèles, à cylindres et à plaques perforées de réfrigérateur (chaud et froid) du matériau électrocalorique. Nous remarquons bien que le ΔT final obtenu est supérieur à l'EEC initial. A partir de cette distribution des températures du système entier au cours d'un cycle électrocalorique nous pouvons extraire l'évolution de la puissance et du COP.



(a) géométrie à plaques parallèles

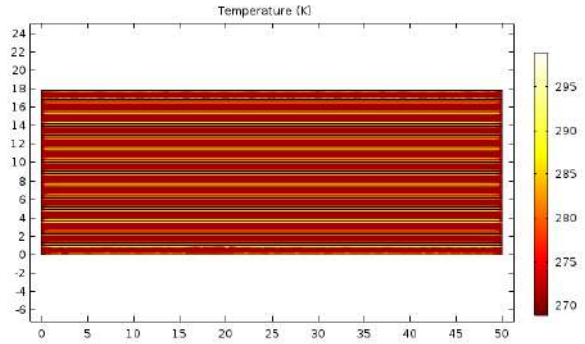


(b) géométrie à cylindres

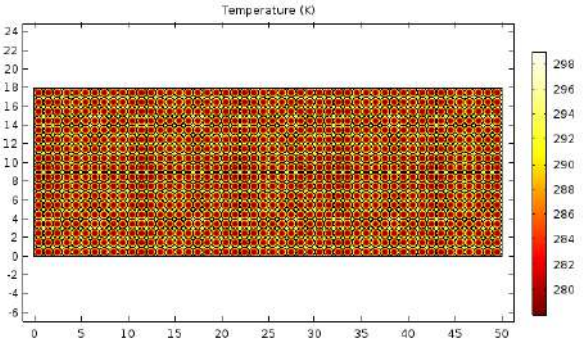


(c) géométrie à plaques perforéess

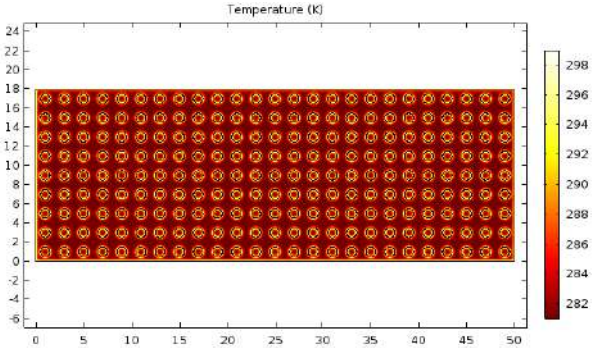
Figure 53. La distribution 2D des températures du système (Hot blow) .



(a) géométrie à plaques parallèles



(b) géométrie à cylindres



(c) géométrie à plaques perforéess

Figure 54. La distribution 2D des températures du système (Cold blow) .

Dans la Figure 55 nous pouvons observer l'évolution des températures représentatives du système (la température de l'échangeur froid) pour les trois configurations à plaques parallèles,à cylindres et à plaques perforées . Durant les premières 15 secondes le profil des températures évolue rapidement et le régénérateur entre progressivement en régime permanent. On considère que l'état de régime permanent est établi quand la température du fluide à la sortie de l'AER pour deux cycles successifs ne diffère plus de max 0,01 K.

En régime permanent, la différence de température d'un cycle à l'autre ne change pas significativement et la progression est presque linéaire.

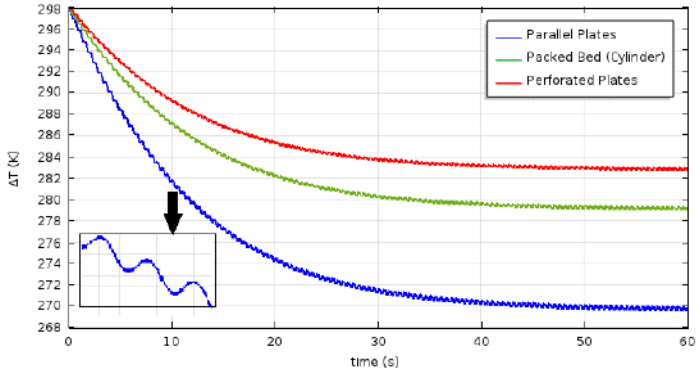


Figure 55. L'évolution de la température finale du système en fonction du temps pour l'échangeur froid.

4.9.2 Calcul la puissance frigorifique et évaluation du COP

Les figure 56 et 57 montre l'évolution du COP en fonction du temps et de la température du générateur où il peut être remarqué que la chute du COP la plus accentuée est obtenue dans le cas du réfrigérateurs à plaques perforées, ce qui influe sur la puissance de ce dernier en causant une diminution du COP (figure 56 et 57) .

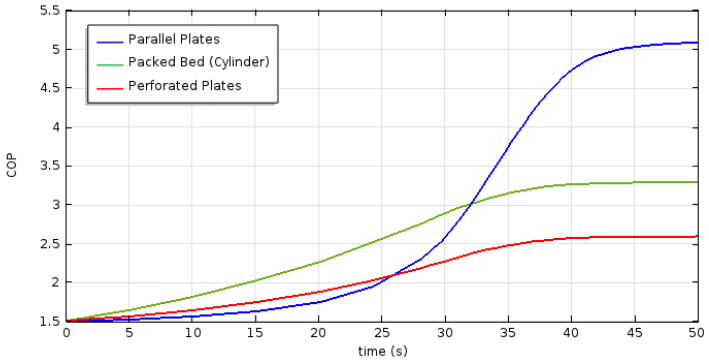


Figure 56. Le coefficient de performance en fonction du temps.

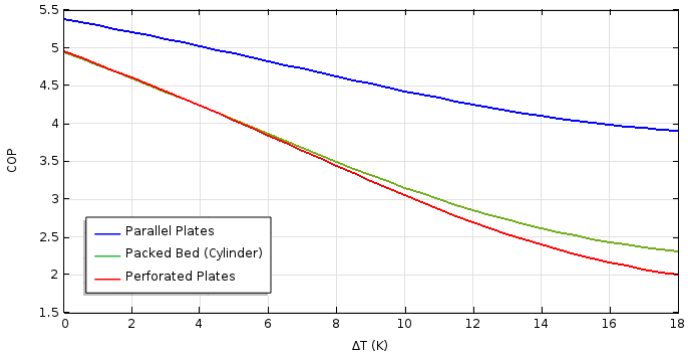


Figure 57. Le coefficient de performanc en fonction de la différence de température.

Cette justification s'appuie sur l'analogie avec le cycle thermodynamique où l'un des principaux inconvénients dans les réfrigérateurs à plaques perforées est dû au fait que le travail produit contient une quantité faible d'énergie , ce qui conduit à une réduction de la puissance frigorifique et par conséquent à celle du COP.

peut être expliqué par le comportement de ces systèmes, en particulier dans les régénérateurs où il a été déjà conclu que les deux systèmes à plaques parallèles, et cylindres sont très volatiles par rapport aux deux autres; géométrie constituée de poudresdes MEC et à plaques perforées (Figure 58 et 59).

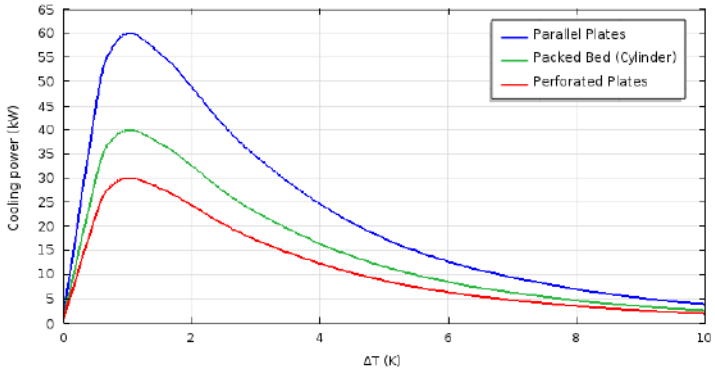


Figure 58. La puissance frigorifique en fonction de la différence de température.

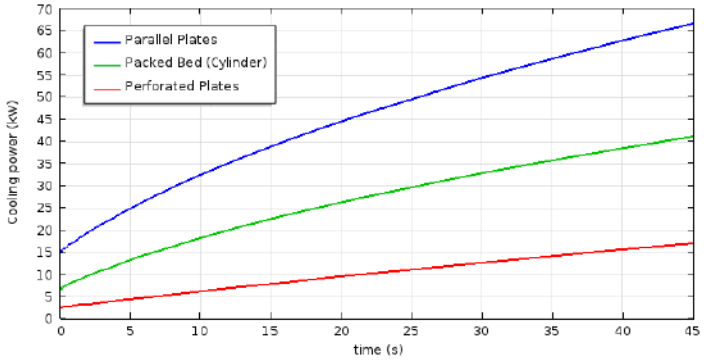


Figure 59. La puissance frigorifique en fonction du temps.

A cet égard ces systèmes de réfrigeration électrocalorique peuvent être jugés, à priori, comme adéquats pour être utilisés dans cette nouvelle configuration à plaques parallèles, cependant les résultats obtenus restent prédictifs et il faut les valider par une étude expérimentale.

Il faut noter que l'origine de chaque courbe de la figure 53 et 54 indique la température du générateur au-dessus de laquelle le cycle n'est pas opérationnel.

4.10 Réfrigerateur électrocalorique P(VDF)

De plus, comme détaillé dans les chapitres précédents, l'effet électrocalorique a été découvert et étudié dans les matériaux inorganiques (céramiques et monocristaux), l'origine de ce phénomène ayant été attribuée principalement à l'organisation cristalline de ces matériaux.

Ce n'est que récemment, à partir des années 2000, que les matériaux organiques, c'est-à-dire les polymères, présentant cet effet ont commencé à être étudiés, mettant en évidence une plus grande complexité de ce phénomène.

La méthode indirecte choisie pour cette étude est la mesure de cycle de polarisation en fonction du champ appliqué pour différentes températures, suivie d'une modélisation utilisant les relations de Maxwell permettant de calculer la variation d'entropie.

Comme décrit dans le Chapitre 1, l'effet électrocalorique est un phénomène produisant une augmentation de température lors de l'application d'un champ électrique extérieur, issue d'une orientation des dipôles selon la direction de ce champ, et associée à la diminution de l'entropie du système en conditions adiabatiques. Ainsi, l'arrêt de l'application de ce champ produit une désorientation des dipôles qui induit la diminution de la température du système associée à l'augmentation de l'entropie. Il est néanmoins physiquement impossible que l'application d'un champ électrique extérieur désoriente les dipôles contenus dans le matériau, induisant un état ayant une entropie plus importante que l'état d'équilibre du système initial pour cette transition de phase.

4.10.1 L'influence des paramètres thermophysiques

Comme nous avons précédemment vu, les matériaux électrocaloriques sont les éléments actifs d'un système de réfrigération élecreocalorique, éléments qui font à la fois la production de la chaleur ou le stockage de la chaleur, en fonction de chaque étape du cycle AERR. L'intérêt porté sur ces matériaux reste sur la variation de la température ΔT et d'entropie ΔS qui doivent être aussi grand que possible pour des valeurs bases de

l'intensité de champ électrique, mais aussi sur d'autres aspects comme une température de Curie proche de la température d'utilisation, une plage large de variation d'entropie et de température, des valeurs très faibles ou nulles de hystérésis thermique et électrique, une conductivité thermique adaptée pour assurer un gradient thermique au sein du régénérateur et une résistivité électrique élevée pour limiter les courants de Foucault. A part de ces aspects qualitative des matériaux, dans la conception d'un système de réfrigération électrocalorique, il existe aussi d'autres aspects d'ont on doit tenir compte comme les caractéristiques de fabrication et fonctionnement (malléabilité, ductilité, résistance à la corrosion, non-toxicité, durabilité mécanique, etc.) et les caractéristiques technico-économiques (coût de fabrication bas, abondance et disponibilité, etc.).

La plupart des prototypes de réfrigération électrocalorique d'aujourd'hui utilisent comme matériau électrocalorique des Polymères ou des céramiques, comme $BaTiO_3$ et $SriO_3$. A cause de sa disponibilité limitée et de son comportement corrosif dans les milieux aquatiques, la recherche s'oriente aujourd'hui vers les matériaux avec des propriétés thermiques élevées mais aussi qui doivent être disponibles, abondants, facilement recyclables et leur extraction ainsi que leur production devront se faire avec des couts environnementaux et énergétiques réduits, comme les matériaux polymères P(VDF)

Vu ces aspects, nous analysons dans notre étude les propriétés thermophysiques d'un nouveau matériau (PVDF), pour la réfrigération électrocalorique.

Les Figures 60;61, montre l'influence de la fréquence du cycle sur la différence finale de température du système de réfrigeration électrocalorique pour (PVDF).

Dans l'analyse de la différence de température , nous pouvons observer l'évolution proportionnelle de la différence de température qui augmente avec la croissance de la fréquence du cycle jusqu'à la valeur de 2,5 Hz. Au-delà de cette valeur, pour la fréquence de [3; 4 et 5]Hz, la différence obtenue est plus petite. La valeur la plus grande de différence de température, de 22K, a la fréquence du cycle de 2,5 Hz.

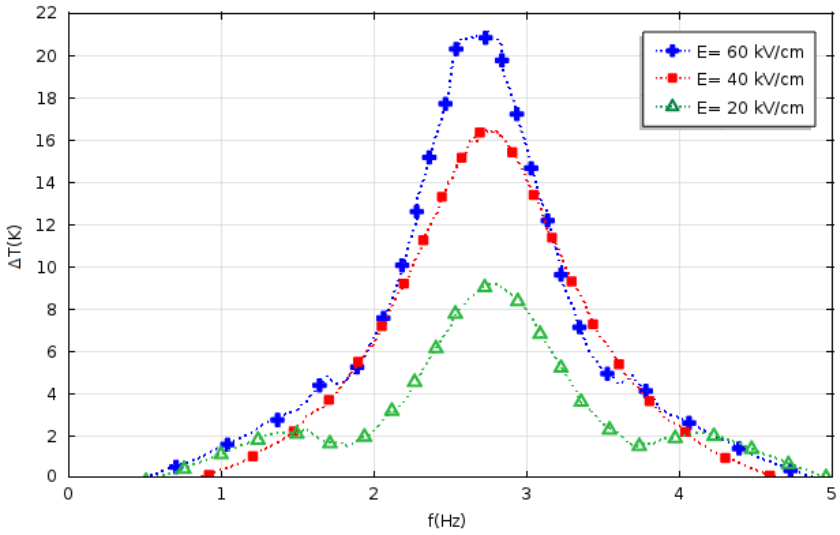


Figure 60. L'évolution de l'effet électrocalorique en fonction de la fréquence du cycle pour (PVDF).

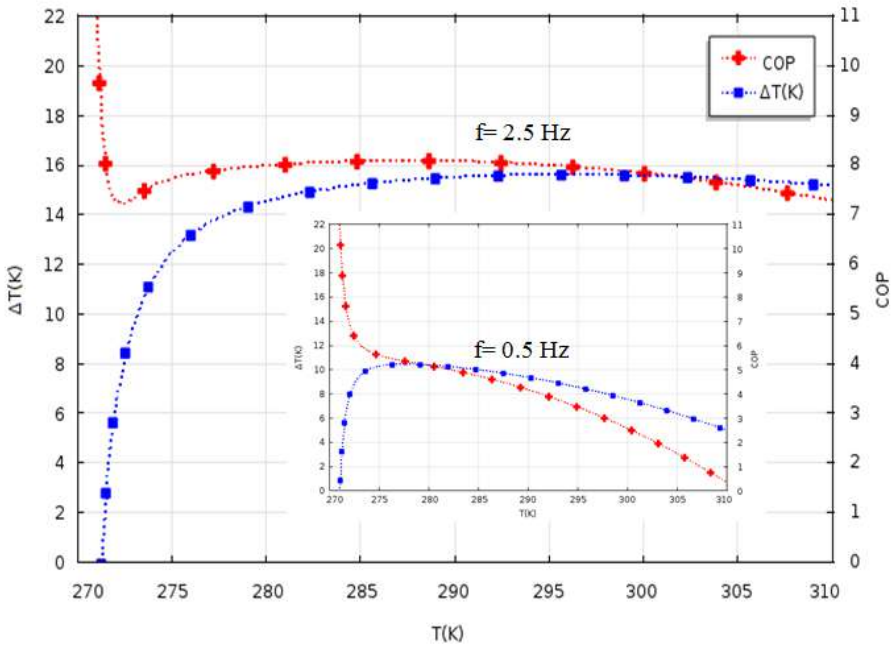


Figure 61. L'évolution de l'effet électrocalorique et le coefficient de performance en fonction de la température pour (PVDF).

La Figure 61 montre le coefficient de performance en fonction de la différence de température entre les échangeurs. Les meilleures performances sont obtenues quand le système fonctionne à une fréquence de 2,5 Hz.

4.10.2 Calcul de la puissance froide du système

La Figure 62 et 63 montre la puissance froide en fonction du temps dans un system ayant une vitesse d'écoulement de fluide de 0,05 m/s pour plusieurs valeurs de la fréquance

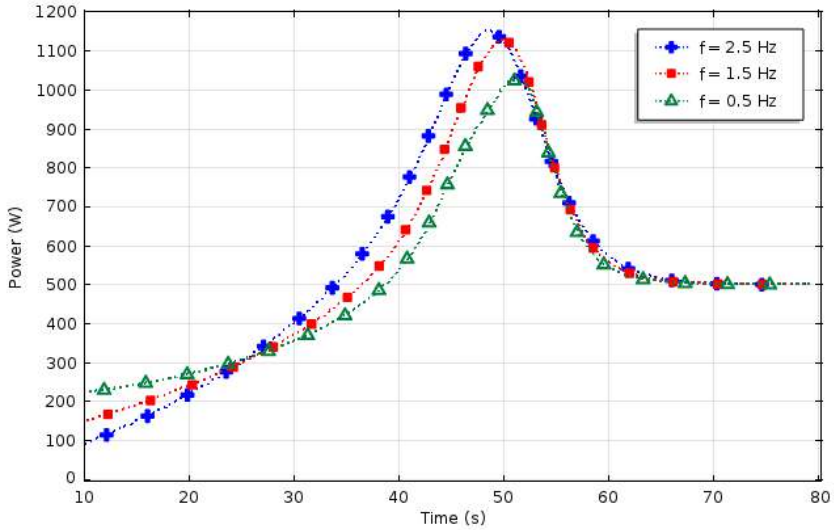


Figure 62. La puissance froide en fonction du temps pour plusieurs valeurs du f .

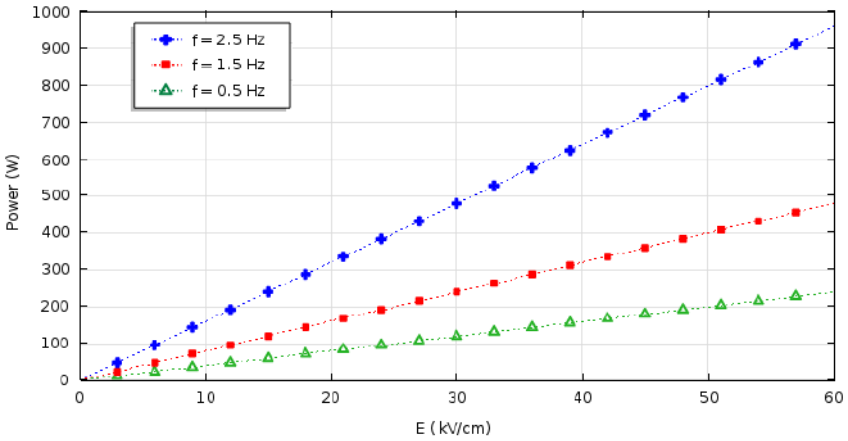


Figure 63. La puissance froide en fonction champ électrique fonction du temps pour plusieurs valeurs du f.

Les meilleures performances sont obtenues, dans notre cas, avec une valeur de la différence de température de 22K qui correspond à une fréquence de 2,5 Hz. Pour toutes les situations, la puissance froide montre des valeurs maximales dans la fréquence de 2,5 Hz, après la performance diminue avec l'augmentation de la fréquence.

4.11 Matériaux multicaloriques: Les nouvelles stratégies de réfrigération

4.11.1 Principe

La réfrigération des matériaux caloriques à l'état solide, basée sur le cycle de régénération active ACR, nécessite l'utilisation de modèles numériques pour optimiser la structure afin qu'elle devienne un candidat sérieux en réfrigération. Le problème est complexe car il fait intervenir plusieurs domaines de la physique :l'électrique, le magnétisme, le mécanique, la thermique et la fluidique en 3D avec une résolution en régime périodique. De plus, les caractéristiques des matériaux sont non linéaires.

Dans la première partie, les différentes physiques, leurs couplages et leurs symétries sont présentés. Le problème thermique est ainsi simplifié à un système 2D constitué d'une plaques parallèles. Les grandeurs caractéristiques du problème sont définies et une analyse qualitative est menée. Dans cette modélisation, les hypothèses sont délicates à justifier rigoureusement. L'expérience ou la littérature permettent néanmoins de négliger certains aspects plutôt que d'autres. Ainsi, dans la seconde partie, les différents niveaux de couplage sont étudiés en simulant les physiques de façon découplées. Grâce à cette étude, les différents niveaux de modélisation et de couplage sont définis. Pour répondre aux objectifs d'une optimisation dans un temps raisonnable, un modèle 2D par COMSOL multiphysics est développé. Ce modèle de pré-dimensionnement, introduit dans la troisième partie, se focalise sur la modélisation des échanges entre le fluide et le matériau.

4.11.2 La réfrigération des matériaux caloriques à l'état solide

Les matériaux caloriques à l'état solide, qui subissent un changement de température adiabatique ou un changement d'entropie isothermal lorsque certains stimuli externes (champ électrique, champ magnétique, contrainte ou pression mécanique) est appliquée

ou retirée, sont prometteurs pour la réfrigération à l'état solide, comme alternative aux dispositifs de refroidissement conventionnels inventé il y a cent ans qui utilisent des gaz dangereux. Compte tenu des améliorations des systèmes de réfrigération à compression de vapeur approchant très vite de leur limite d'efficacité théorique, en plus des préoccupations environnementales accrues, il y a eu récemment une recrudescence de la recherche mondiale pour de nouvelles solutions de réfrigération plus économiques et respectueuses de l'environnement. Les caloriques les plus importants sont les matériaux "ferroiquement" ordonnés (ferroélectriques, ferroélastiques et ferromagnétique / antiferromagnétique) qui présentent souvent des effets caloriques géants près de leurs transitions ferroïques. Dans cette thèse, nous présentons nos résultats théoriques et expérimentaux sur l'effet électrocalorique, élastocalorique, barocalorique et magnétocalorique dans différents matériaux ferroïques. Nos résultats montrent que tous ces effets caloriques peuvent donner des solutions de réfrigération prometteuses avec un faible impact environnemental. Nous abordons les ferroélectriques qui apparaissent comme matériaux idéaux permettant à la fois des réponses électrocaloriques, élastocaloriques et barocaloriques géantes près de la température ambiante.

En outre, pour la première fois, nous concevons un cycle de réfrigération multicalorique combinant effet électrocalorique avec des effets élastocaloriques / magnétocaloriques via des matériaux ferroélectriques. Nous avons réalisé ce cycle mutlicalorique pour résoudre un problème réel et de longue date, à savoir une grande hystérésis magnétique qui a empêché l'utilisation pourtant prometteuse de FeRh découvert il y a près de 26 ans en tant que matériau magnétocalorique. Nous espérons que cette thèse fournira non seulement des connaissances utiles pour comprendre fondamentalement l'effet calorique à l'état solide dans les matériaux ferroïques et ce qui est véritablement mesuré, mais pourra aussi servir de guide pratique pour exploiter et développer les ferrocalorics vers la conception de dispositifs appropriés.

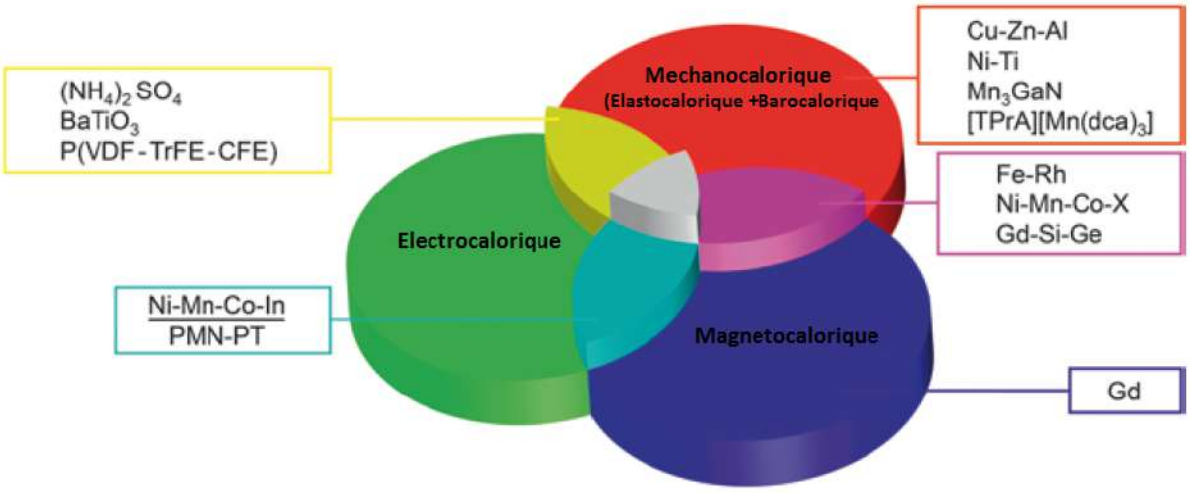


Figure 64. La relation entre les matériaux électrocalorique, magnétocalorique et mechanocaloriques.

4.11.3 Comparaison des solutions de réfrigération des matériaux caloriques à l'état solide

Les techniques de réfrigération des matériaux caloriques à l'état solide sont nombreuses: L'effets électrocaloriques, l'effets magnétocaloriques, l'effets élastocaloriques , l'effets barocaloriques et l'effets multicalorique. Une comparaison de ces différentes technologies est complexe car elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres à la fois techniques, économiques, environnementaux et sociétau ... Ici nous nous attachons plutôt à comparer la réfrigération électrocalorique à la technologie magnétocaloriques, élastocaloriques et barocaloriques. Nous regarderons aussi l'effet électrocalorique qui pourrait ouvrir de nouvelles perspectives.

Pour comparer ces différentes technologies, les critères suivants sont analysés :

- les variations d'entropie ΔS de température dans des conditions adiabatiques ΔT_{adia} associées à la variation d'une variable d'état du système sur une plage réaliste sur le plan technologique ;
- l'efficacité du processus qui induit cette variation d'entropie ;
- la diversité des matériaux.

Dans cette partie on cherche à extraire des ordres de grandeur pour pouvoir comparer différentes technologies. Cette comparaison n'est pertinente que lorsque les points de fonctionnement sont identiques. Nous prendrons alors des précautions pour bien les présenter.

4.11.4 Approche thermodynamique

Dans les matériaux à effet calorique, un changement significatif de l'entropie peut être effectué par l'application ou la suppression d'un champ externe; champ électrique (effets électrocaloriques), champ magnétique (effets magnétocaloriques), contrainte uniaxiale (effets élastocaloriques) et pression hydrostatique (effets barocaloriques). L'EEC, EMC, EeC et EBC alors, ne dépend que de la température initiale du matériau T et du champ externe. L'effet calorique des matériaux peut être interprété comme étant le changement isotherme de l'entropie ou le changement adiabatique de la température.

Soit un système contenant m constituants susceptibles d'évoluer, et dont l'état ne dépend que du volume, de la température et de la pression. L'énergie interne (plus simplement fonction de Gibbs) est l'information thermodynamique la plus complète que l'on puisse avoir d'un système. Sa forme différentielle s'écrit [21.22.24.26]:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S - \mu_0 H\Delta M - E\Delta P + \sigma\Delta u + p\Delta V \tag{4.24}$$

Avec;

ΔU : L'énergie interne

$T\Delta S$: L'entropie

$\mu_0 H\Delta M$: L'effets magnétocaloriques

$E\Delta P$: L'effets électrocaloriques

$\sigma\Delta u$: L'effets élastocaloriques

$p\Delta V$: L'effets barocaloriques

En utilisant la relation de Maxwell donnée par [21.22.24.26] :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Y_i}\right)_{T,Y_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial T}\right)_{Y_j} \tag{4.25}$$

L'effet calorique des matériaux peut s'exprimer alors comme ceci :

$$\Delta T_{ad} = \int_{Y_0}^{Y_1} \frac{T}{C}\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y dY \tag{4.26}$$

En utilisant la relation de Maxwell , la variation de l'entropie peut s'écrire alors:

$$\Delta S = \int_{Y_0}^{Y_1} \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y dY \tag{4.27}$$

Le tableau 9 donne les différents paramètres utilisés dans le modèle pour calculer les propriétés calorique des matériaux.

Table 9. Les différents variables utilisés dans les matériaux calorique.

L'effet calorique	X	Y
EEC : L'Effets ElectroCaloriques	P	E
EMC : L'Effets MagnétoCaloriques	M	H
EeC: L'Effets élastoCaloriques	ϵ	σ
EBC: L'Effets BaroCaloriques	V	p

La plupart des échanges opérant dans la réfrigération mélectrocalorique sont des transferts thermiques par convection. La convection représente les processus de transport effectués par le mouvement des fluides. Autrement dit, la convection est l'échange d'énergie, sous forme de chaleur, entre un fluide en mouvement et la surface d'un corps solide ayant une température différente ou entre des parties différentes d'un fluide en mouvement qui n'ont pas la même température. La convection forcée se manifeste quand le mouvement du fluide est une conséquence des actions extérieures imposées.

Dans un solide (indice s) en contact, comme dans le fluide (indice f), les flux peuvent donc s'écrire sur la paroi (indice p) :

$$\lambda_s \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{ps} = \lambda_f \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_f = \varphi_p \tag{4.28}$$

Avec;

n : la normale à la paroi

$\lambda\,[W/(mK)]$: la conductivité thermique

Tandis que l'on aura la continuité des températures :

$$(T_s)_{pM} = (T_f)_{pM} \tag{4.29}$$

où :

$(T_s)_{pM}$ est la température du solide en un point M de la paroi et $(T_f)_{pM}$ représente la température du fluide en ce même point.

Aussi, et d'une manière analogue à la loi de Fourier pour la conduction de la chaleur, Newton a proposé une relation linéaire entre la densité de flux de chaleur φ et la différence de température $\Delta T = T_p - T_f$ entre le corps solide dont la paroi est à la température T_p et le fluide à la température T_f :

$$\varphi = h\Delta T = h\,(T_p - T_f) \tag{4.30}$$

où : $h\,[W/Km^2]$ représente le coefficient de transfert thermique par convection ou simplement le coefficient de convection.

On peut définir aussi la résistance thermique de convection $R_{cv}\,[(m^2K)/W]$ rapportée à une surface unitaire de transfert par :

$$R_{cv} = \frac{1}{h} \tag{4.31}$$

D'après le premier principe de la thermodynamique, on peut établir le bilan d'énergie total du système. De plus, en soustrayant le bilan d'énergie mécanique du bilan d'énergie total, on obtient le bilan d'énergie interne qui nous donne l'équation de la chaleur régissant le champ de température en tout point du domaine

$$\rho c_P \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u.gradT \right) = \beta T \left(\frac{\partial p}{\partial t} + u.gradT \right) + P + \Phi + \lambda div\,(gradT) \tag{4.32}$$

Pour les fluides isochores et peu visqueux, l'équation de l'énergie se réduit à :

$$\rho c_P \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u.gradT \right) = P + \lambda div\,(gradT) \tag{4.33}$$

si on définit $a = \frac{\lambda}{\rho c_P}$ la diffusivité thermique du fluide, on peut écrire :

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u.gradT = \frac{P}{\rho c_P} + a.\Delta T \tag{4.34}$$

4.11.5 Caractéristiques des échanges thermiques

Du point de vue thermique, un problème de convection (forcée ou naturelle) est caractérisé par son coefficient d'échange thermique h. Ce dernier est une fonction dépendante de manière complexe d'une multitude de variables : la vitesse du fluide, les températures du fluide et du solide en contact, les paramètres physiques du fluide, la géométrie de l'espace occupé par le fluide. Le coefficient d'échange par convection peut être calculé par différentes méthodes. Parmi elles, la méthode des similitudes, qui permet d'assembler des paramètres physiques (avec dimensions) dans des nombres ou groupes (termes adimensionnels) qui sont considérés comme de nouvelles variables. Dans notre étude, nous allons donner les différentes relations qui permettent de calculer le coefficient h et définir les nombres adimensionnels qui rentrent en jeu. On définit tout d'abord le Nusselt Nu (équation (4.22)), qui représente le rapport des charges de chaleur par

convection et par conduction. Nu est fonction de deux nombres appelés le Reynolds (équation (4.1)) qui caractérise l'aspect hydraulique (nature de l'écoulement) et le Prandtl (équation (4.21)) qui caractérise l'aspect thermique .

4.11.6 Application à l'ACR

Dans cette section, le problème du lit en plaque superposé (nous nous somme placés dans le cas simple d'échange entre une plaque de matériau calorique (MEC, MMC, MeC et MBC) et un film de fluide) est décrit et les détails du modèle numérique sont présentés. Le modèle décrit et la solution sont des fonctions de la géométrie et des caractéristiques du matériau et du fluide dans le but de donner plus de flexibilité d'application à cet outil numérique. La figure 65 et 66; illustre le concept d'un modèle de la réfrigération calorique à régénération active ACR avec une approximation bidimensionnel (2D).

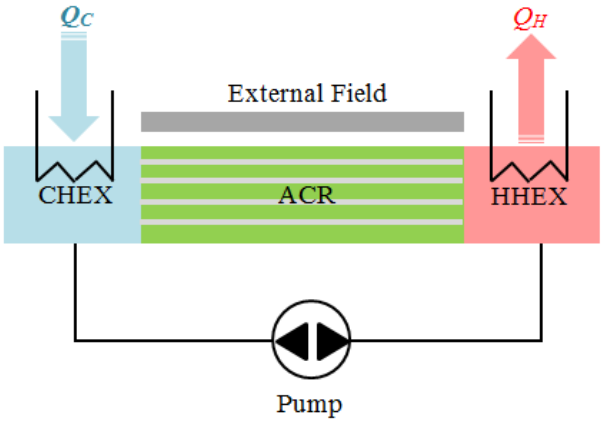


Figure 65. Modèle de la réfrigération calorique à régénération active ACR.

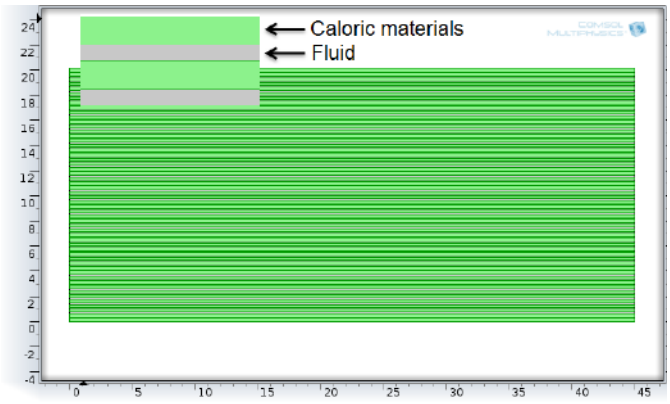


Figure 66. Schéma du modèle ACR (2D).

Le Tableau 10 rappelle les caractéristiques dimensionnelles et physiques considérées pour la structure.

Table 10. Caractéristiques géométriques de l'ACR.

Paramètres	Notations	Valeurs
Matériau Electrocalorique	MEC	$BaTiO_3$
Matériau Magnetocalorique	MMC	Gd
Matériau élastocalorique	MeC	$PbTiO_3$
Matériau Barocalorique	MBC	$(NH_4)_2SO_4$
fluide	f	$L'eau$
Longueur du régénérateur ACR	L [mm]	45
Longueur du canal de fluide	$L_c[mm]$	45
Hauteur du microcanal de fluide	$H_f[mm]$	0.125
Hauteur des plaques	$H_s[mm]$	0.25
Nombre des plaques	N	54
La vitesse d'écoulement	$u[m/s]$	0.06
Temps Pol/Depol	$t_{Pol/Depol}[s]$	2
Frequence	$f[Hz]$	2
Température de Curie	$T_C[K]$	297
Temps initial des simulations	$t_0[s]$	0
Temps final des simulations	$t_{max}[s]$	200
Pas de temps utilisé	$dt[s]$	0.1

L'objectif du modèle est de mieux comprendre le fonctionnement du cycle ACR, d'optimiser les paramètres et de déterminer l'efficacité du système. Six principaux paramètres définissent notre système : la vitesse de l'écoulement, la période, l'épaisseur d'eau et du matériau calorique, l'écart de température entre les sources froide et chaude

et la longueur du régénérateur. Un million de simulations sont nécessaires pour balayer une dizaine de points en considérant les différents paramètres, soit 700 jours de calcul en supposant un temps de simulation, très raisonnable, de 1 minute.

Pour simplifier le modèle tout en conservant les aspects recherchés, les objectifs de la modélisation sont ainsi définis :

- évaluer la nature des échanges convectifs pour estimer la qualité de l'interrupteur thermique ;
- optimiser la géométrie et les paramètres de contrôle du système ;
- étudier les cycles et leurs caractéristiques (ΔT, COP , $pertes$).

Le Tableau 11 rappelle les propriétés Thermophysiques du matériaux caloriques.

Table 11. Les propriétés Thermophysiques du matériaux caloriques. .

ECE	$\Delta E\,[MV/m]$	$\Delta T_{ad}\,[K]$	$\rho\,[kg/m^3]$	$k\,[W/mK]$	$RCP(T)\,[K^2]$	Ref
$BaTiO_3$	75	9.2	2060	10.9	1087	[9]
MCE	$\Delta B\,[T]$	$\Delta T_{ad}\,[K]$	$\rho\,[kg/m^3]$	$k\,[W/mK]$	$RCP(T)\,[K^2]$	Ref
Gd	1.5	6	7900	11	187	[48]
eCE	$\Delta\sigma\,[GPa]$	$\Delta T_{ad}\,[K]$	$\rho\,[kg/m^3]$	$k\,[W/mK]$	$RCP(T)\,[K^2]$	Ref
$PbTiO_3$	2	94	8000	4	6125	[49]
BCE	$\Delta p\,[GPa]$	$\Delta T_{ad}\,[K]$	$\rho\,[kg/m^3]$	$k\,[W/mK]$	$RCP(T)\,[K^2]$	Ref
$(NH_4)_2SO_4$	0.9	18	2200	1	873	[50]

4.11.7 Simulation numérique de l'ACR

Lorsque les solutions analytiques sont difficiles à employer, les méthodes numériques peuvent être une alternative intéressante. Les simulations numériques sont un outil

puissant dans l'optimisation du dispositif. Avec la modélisation 2D par éléments finis et les simulations d'effets physiques multidimensionnels engendrés par le transfert de chaleur, il est possible d'évaluer un comportement électrocalorique, magnétocalorique, élastocalorique et barocalorique avec plus de précision et de proximité au cas réel. Dans ce travail, nous avons utilisé COMSOL multiphysics comme outil numérique de simulations.

Il est possible de modéliser un problème multicaloriques (électrocalorique, magnétocalorique, élastocalorique et barocalorique) dans COMSOL en couplant différentes interfaces physiques comme le transfert de chaleur dans les solides-fluides, l'électromagnétisme ainsi que le CFD. Depuis la mise à jour 5.2, COMSOL propose un module multiphysique où les différents domaines de physique sont déjà implémentés.

Dans la figure 67 nous pouvons observer la distribution de champ des vitesses d'écoulement pour un microcanal. La géométrie étudiée est basée sur des plaques parallèles des matériaux caloriques avec des microcanaux d'une hauteur de 0,125 mm.

Sur une longueur totale de microcanal de 45 mm, dans le cas étudié, le profil de vitesse est complètement établi à partir de x=0,25 mm, qui valide l'hypothèse que l'écoulement est complètement développé et la vitesse imposée est considéré comme vitesse médiane, qui reste constante.

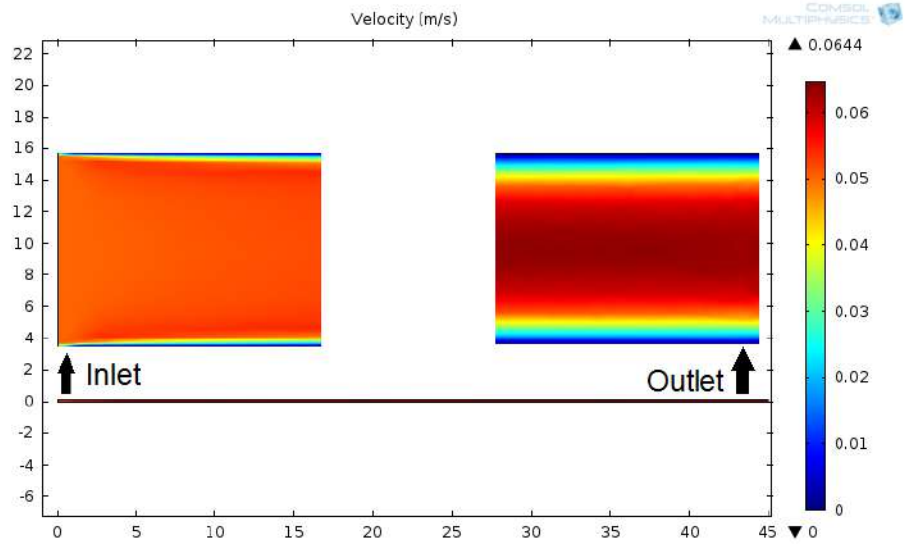


Figure 67. La distribution 2D de champ des vitesses .

La figure 68 représente la distribution de la température le long du régénérateur ACR.Un fluide, en général de l'eau, passe alternativement dans le régénérateur, à base de matériau calorique (ACR), pour permettre un échange de chaleur entre les différents étages thermodynamiques.

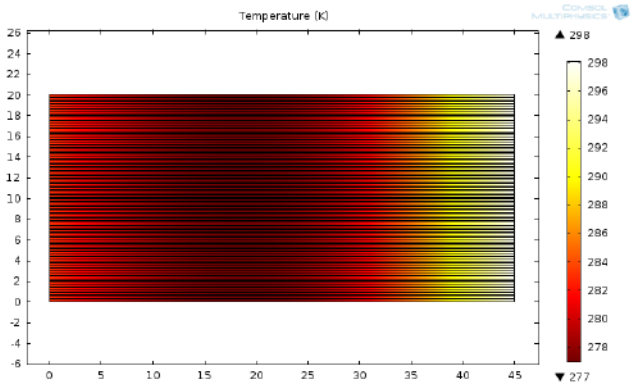
Dans cette partie on cherche à extraire des ordres de grandeur pour pouvoir comparer différentes technologies. Cette comparaison n'est pertinente que lorsque les points de fonctionnement sont identiques. Nous prendrons alors des précautions pour bien les présenter.

La figure 69 montre l'évolution de ΔT ainsi obtenue en fonction de la température pour différents matériaux caloriques. On observe que l'effet calorique augmente en fonction de la température jusqu'à atteindre la transition de phase de chaque matériau. Le maximum de ΔT égal à 22K est atteint à Tc = 290K pour le matériau électrocalorique et pour des champs électriques relativement forts $\Delta E = 75\,[MV/m]$ Au delà de cette température, l'EEC s'annule rapidement.

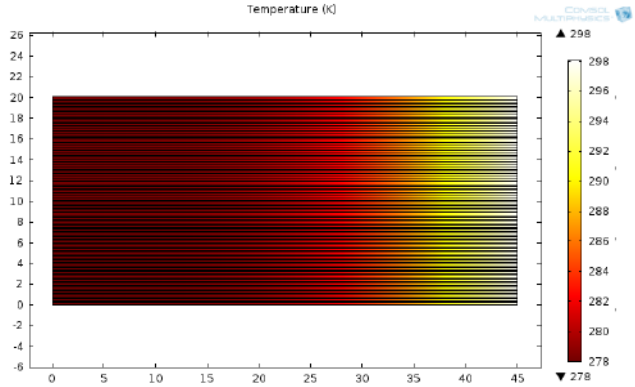
La Figure 70 montre la puissance froide en fonction du temps pour les matériaux caloriques:$BaTiO_3$, Gd, $PbTiO_3$ et $(NH_4)_2SO_4$ dans un system ayant une fréquance de cycle de 2 Hz .

Les meilleures performances sont obtenues, dans notre cas, avec le matériau électrocalorique et magnetocalorique et avec une valeur du champs électrique $E = 75[MV/m]$ et du champs magnétique $B = 1.5[T]$;respectivement, qui correspond à une fréquence de mouvement de 2 Hz. Pour toutes les quatres situations, la puissance froide montre des valeurs maximales dans l'écart des températures de 16-22 k.

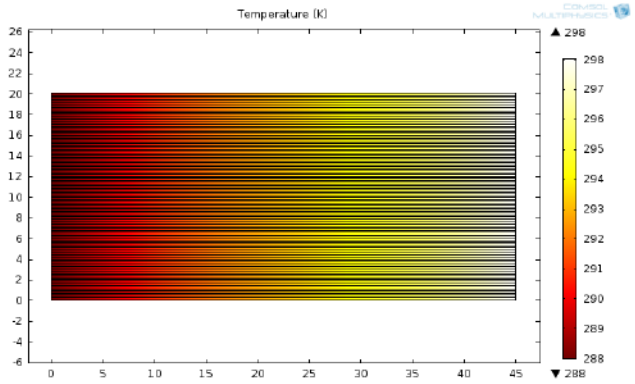
La Figure 71 montre le coefficient de performance en fonction du temps. Les meilleures performances sont obtenues quand le système fonctionne avec le matériau électrocalorique et magnétocalorique à une fréquence de mouvement de 2Hz.



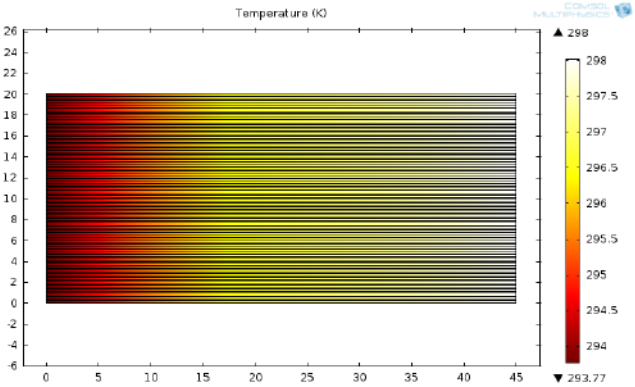
(a) ECE: Tc = 277 K



(b) MCE: Tc = 278 K



(c) eCE: Tc = 288 K



(d) BCE: Tc = 294 K

Figure 68. La distribution 2D des températures du système (Cold blow), t= 30 s.

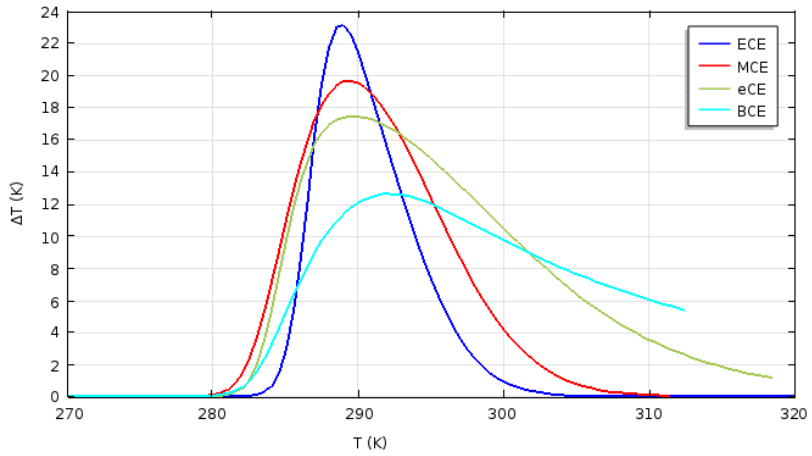


Figure 69. L'évolution de l'effet électrocalorique en fonction de la température pour différents matériaux caloriques.

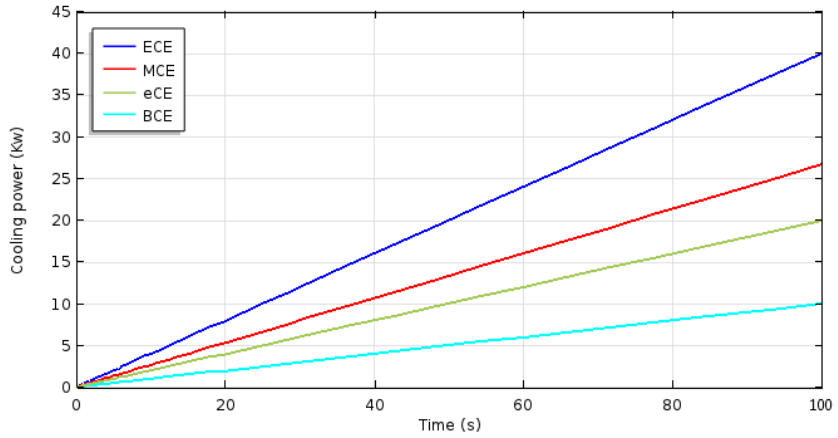


Figure 70. La puissance froide en fonction du temps pour les quatres matériaux caloriques.

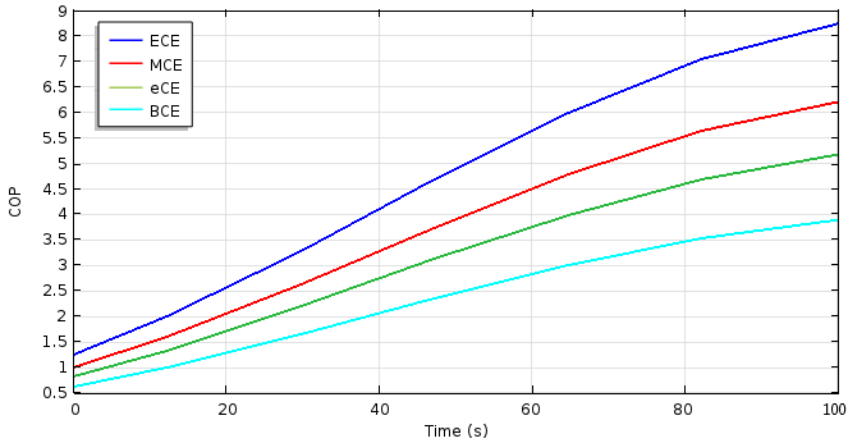


Figure 71. Le coefficient de performance en fonction du temps pour les quatres matériaux caloriques.

4.11.8 Conclusion de la comparaison

En électrocalorie, le champ interne noté E est imposé de façon à éviter le claquage du matériau. La géométrie du dispositif, distance entre les électrodes, impose alors la tension. Dans le cas où le matériau possède une électrode déposée, il n'y a pas de champ démagnétisant.

L'article (Ožbolt et al. 2014) compare directement des systèmes de réfrigération magnétique et électrique, mais les stratégies de réfrigération mises en place dans un domaine ne correspondent pas forcément à l'autre. Alors nous préférons comparer les propriétés intrinsèques des matériaux. L'article (Valant 2012) présente un état de l'art de l'électrocalorie, comme en magnétocalorie, que de nombreux de matériaux sont envisageables.

Les effets barocalorique et élastocalorique sont moins étudiés et leurs applications encore moins. L'article (Lluís Mañosa) étudie l'effet barocalorique sur le $NiMnld$ et relève une variation d'entropie de $24 J.kg^{-1}.K^{-1}$ sous une pression de $2.6 kbar$ et autour de la température ambiante. Cette valeur est 20 fois plus grande que la valeur résultant du chauffage élastique.Les articles (Castillo-Villa et al. 2013; Lisenkov et Ponomareva 2012) étudient l'effet élastocalorique avec des $\Delta T_{ad} = 281\,[K]$ pour une pression de $1 GPa$.

Pour l'électrocalorie, l'élaboration à l'échelle industrielle passe aujourd'hui par des procédés de réfrigération rapide (atomisation, hypertrempe) qui conduisent à la formation de poudres et permettent des traitements thermiques moins longs que sur les composés massifs. La compaction de poudres peut conduire à de mauvaises propriétés mécaniques à cause du manque de cohésion du matériau. L'utilisation de poudre liée avec un polymère y remédie mais alors l'EEC diminue. Cette diminution est quantifiable par une homogénéisation du mélange. Par exemple si le polymère est chargé à 50 % en volume, l'effet électrocalorique est divisé par 2 car les capacités thermiques volumiques du MEC et du polymère sont similaires.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a pour but la conception d'un modèle numérique multi - physique et multi - échelle destiné à simuler le comportement thermique d'un système de réfrigération électrocalorique opérant autour de la température ambiante utilisant le cycle de réfrigération par régénération électrocalorique active (AERR) et les nanofluides.

La configuration de la matrice du modèle est celle avec des plaques parallèles du matériau qui offre les meilleures performances en termes de transferts thermiques et des pertes de charge, comparé aux autres types des matrices comme celle à poudres ou à billes de matériaux électrocaloriques. Par rapport aux modèles existants dans la littérature, le modèle développé dans le cadre de cette thèse possède des améliorations comme l'implémentation de l'effet électrocalorique comme terme source dans l'équation de la chaleur du solide, la modélisation 2D multi-physique et multi-échelle, l'intégration des données de la conductivité thermique des matériaux électrocaloriques, l'utilisation de deux matériaux électrocaloriques dans les simulations (matériau référence - $BaTiO_3$ et un matériau électrocalorique nouveau - $P(VDF)$).

Dans ce travail nous avons ouvert la porte vers l'utilisation des nanofluides dans les systèmes de réfrigération électrocalorique. Cette étude nous a permis de comprendre une chose essentielle: les nanofluides sont une voie vers une amélioration des dépenses énergétiques et des transferts thermiques. En revanche, le principal problème est de

maintenir le nanofluide stable dans le temps afin que la viscosité ne vienne pas freiner cette performance.

L'étude numérique avec COMSOL Multiphysics quant à elle a révélé que les nanofluides sont effectivement supérieurs au fluide caloporteur traditionnel et qu'ils accroissent très rapidement les transferts thermiques. Concernant la comparaison de différentes nanoparticules en termes de propriétés thermo-physiques et thermodynamique, nous pouvons dire que les meilleurs résultats ont été obtenus avec les nanoparticules d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). En effet, l'oxyde alumine présente le meilleur taux d'amélioration du COP avec un coefficient de perte de charge plus faible.

Le modèle numérique développé dans le cadre de la présente étude ouvre la voie à d'autres études des systèmes de réfrigération électrocalorique à l'aide des nanofluides dans lesquelles les effets suivants pourraient être considérés:

- Effet de la forme géométrique de l'AER (Régénérateur Electrocalorique Actif) ;
- Effet de la forme et la concentration des nanoparticules;
- Effet de la nature du fluide de base ;
- Effet du nombre de Reynolds (la vitesse nanofluide) ;
- Étude des performances thermiques des nanofluides a base de nanotubes de carbones dans un système de réfrigération électrocalorique (transfèrent deux à trois fois mieux la chaleur que Al_2O_3).

Pour finir, les études nous a révélé que les nanoparticules possédant une forte masse volumique telles que le platine ou l'or étaient les plus chères et les plus performantes. Seulement, ces dernières figurent parmi les nanoparticules les plus chères, l'intérêt d'utiliser ces nanoparticules doit être évalué en fonction des besoins de l'industriel intéressé.

Annexes

A - Instabilité et turbulence en mécanique des fuides:

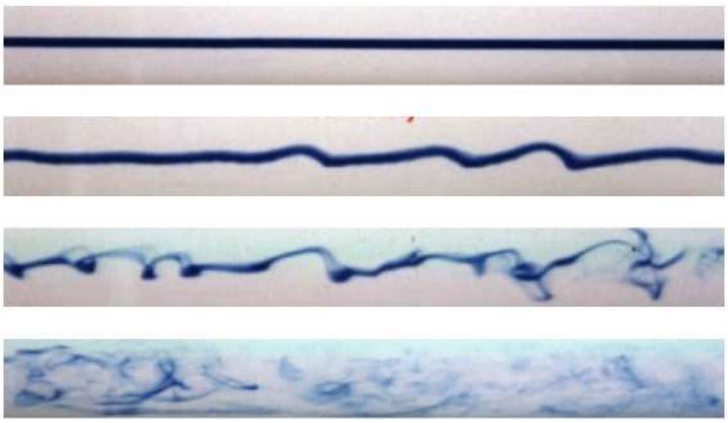
En mécanique des fuides,un état d'équilibre de référence peut être défni lorsque les lignes de courant sont stationnaires et ne varient que légèrement dans l'espace. C'est le cas de l'écoulement laminaire. D'après cette défnition, un écoulement est dit instable s'il existe une perturbation qui vient changer ses caractéristiques par rapport à l'état de référence (l'état laminaire). Néanmoins, d'autres états d'équilibre instationnaire et plus complexes existent. On parle alors d'écoulements turbulents .

L'apparition de ce phénomène a été quantifée la première fois par une expérience proposée par Reynolds (1883). L'expérience consiste à faire circuler de l'eau dans une conduite, dans laquelle un colorant est introduit. La répartition spatiale du colorant évolue d'une ligne droite vers un mélange d'eau colorée due aux structures tourbillonnaires qui se construisent, tel qu'illustré par la figure. 72.

La turbulence a des effets bien visibles dans la nature sous la forme de structures tourbillonnaires telles que les rafales de grand frais et les flots tumultueux. Ces structures ne sont pas organisées ce qui en fait toute la complexité. L'évolution temporelle et spatiale de ce type d'écoulement est très complexe et peut être difficile à représenter et à comprendre dans le temps et l'espace. Le dimensionnement et l'optimisation des réseaux de distribution de fluides, les échangeurs de chaleur et les problématiques aéronautiques,



(a) Système expérimental utilisé par Reynolds pour la visualisation de la turbulence existant à l'Université de Manchester.



(b) Évolution du régime d'écoulement: la canalisation de Reynolds.

Figure 72. Instabilité et turbulence en mécanique des fuides [86].

nécessitent la prise en compte de l'effet de ces tourbillons, à des niveaux de précision plus au moins élevés suivant les besoins de l'application.

A - 1 - Écoulement laminaire:

Dans le cas d'un écoulement laminaire, Comsol résoud les équations de Navier-Stokes suivantes:

$$\rho\nabla.(u) \quad (A.1)$$

$$\rho[\frac{\partial u}{\partial t} + (u.\nabla)u] = \nabla.\{-pI + \mu[\nabla u]\} + F \quad (A.2)$$

$\rho[\frac{\partial u}{\partial t} + (u.\nabla)u]$: Le premier terme corresponde aux forces inertielles,

$-\nabla pI$: répresente les forces de pression ,

$\nabla.\{\mu[\nabla u]\}$: les forces de viscosité,

F : répresente les forces externes appliquées au fluide.

A - 2 - Écoulement turbulent:

Dans le cas d'un régime turbulent, on a utilisé le modèle de turbulence le plus connu $k-epsilon$. Tel que k représente l'énergie cinétique turbulente et *epsilon* correspond au taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente. Ce modèle est représenté par les deux équations suivantes :

$$\rho\left[\frac{\partial k}{\partial t}+(u.\nabla)\,k\right]=\nabla\left[\left(\mu+\frac{\mu_T}{\sigma_k}\right)\nabla_k\right]+P_k-\rho_\epsilon \quad (A.3)$$

et

$$\rho\left[\frac{\partial \epsilon}{\partial t}+(u.\nabla)\,\epsilon\right]=\nabla\left[\left(\mu+\frac{\mu_T}{\sigma_\epsilon}\right)\nabla_\epsilon\right]+C_{e1}\frac{\epsilon}{k}P_k-C_{e2}\rho\frac{\epsilon^2}{k} \quad (A.4)$$

Avec:

$\epsilon = ep$;

$\mu_T=\rho C_\mu\frac{k^2}{\epsilon}$;

$P_k=\mu_T\left[\nabla u:\left(\nabla u+(\nabla u)^T\right)\right]$.

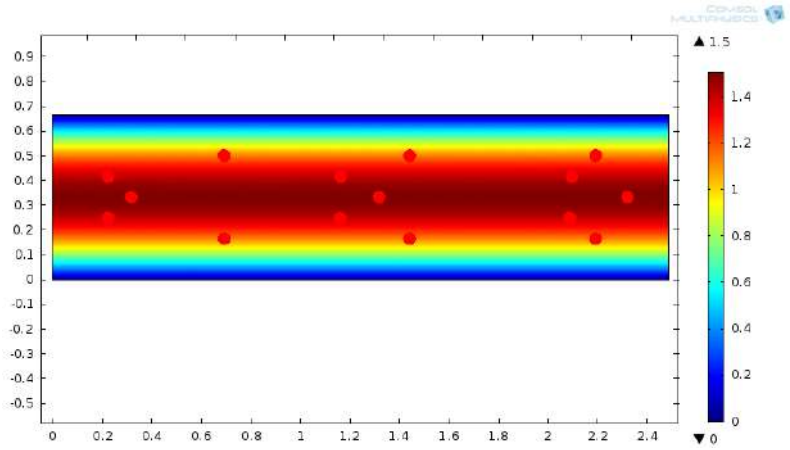
A - 3 - Modélisation d'écoulements avec le logiciel COMSOL:

Nous allons utiliser les deux physiques suivantes: écoulement laminaire puis turbulent.

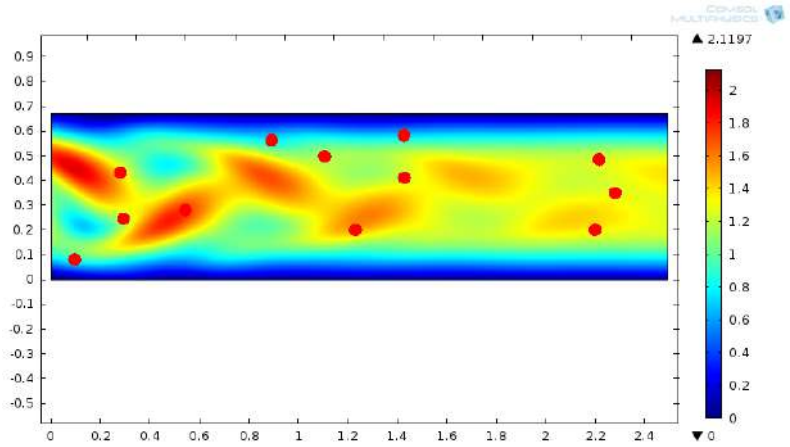
Nous allons vous présenter la manière dont Comsol résout ces équations.

Nous allons étudier ici la partie purement dynamique du problème (la physique de la dynamique des fluides), en prenant un écoulement d'eau arrivant de la gauche avec une vitesse de 2 m/s et sortant à droite,ce qui donne un Reynolds égal à 8,4.103

On observe le développement puis le décollement d'une couche limite dynamique ainsi que l'existence d'une zone fortement non stationnaire dans le sillage avec la libération de tourbillons(Figure 73).



(a) Régime laminaire.



(b) Régime turbulent.

Figure 73. écoulements laminaires et turbulents avec le logiciel COMSOL .

B - Les propriétés Thermophysiques du matériaux électrocalorique:

Dans ce dernier paragraphe, nous allons passer rapidement en revue les meilleurs matériaux à EEC disponibles aujourd'hui, en signalant leurs principaux points faibles/points forts au vu des critères exposés ci-dessous (Tableaux 12, 13 et 14),avec:

AC: Le calorimètre adiabatique (adiabatic calorimetry);

DTR: Lecture directe de la température (direct temperature reading):

DSC: La calorimétrie différentielle à balayage (differential scanning calorimetry);

IM: Méthode directe (indirect method);

RFMS: Pulvérisation cathodique magnétron RF (RF magnetron sputtering);

PLD: L'ablation laser pulsé (pulsed laser deposition).

Table 12. Effet électrocalorique dans du matériaux en vrac .

Matériau	Forme	ΔT $[C^\circ]$	ΔE $[MV/m]$	$\Delta T/\Delta E$ $[10^{-6}mK/V]$	Méthode de mesure	Réf
PMN	Monocristal	0.15	1.5	0.10	AC	[51]
$PMN-PT92/8$	Céramique	1.35	1.5	0.90	DTR	[52]
$PMN-PT90/10$	Céramique	0.55	2.91	0.19	AC	[53]
$PMN-PT90/10$	Monocristal	1	4	0.25	IM	[54]
$PMN-PT87/13$	Céramique	0.558	2.4	0.23	DTR	[55]
$PMN-PT87/15$	Céramique	1.71	1.6	1.07	DTR	[56]
$PMN-PT72/28$	Monocristal	2.7	1.2	2.25	IM	[57]
$Pb\left(Sc_{0.5}Ta_{0.5}\right)O_3-$ $Pb\left(Sc_{0.5}Nb_{0.5}\right)O_3100/0$	Céramique	1.7	2.5	0.68	AC	[58]
$Pb\left(Sc_{0.5}Ta_{0.5}\right)O_3-$ $Pb\left(Sc_{0.5}Nb_{0.5}\right)O_395/5$	Céramique	1.2	2.5	0.48	AC	[58]
$Pb\left(Sc_{0.5}Ta_{0.5}\right)O_3-$ $Pb\left(Sc_{0.5}Nb_{0.5}\right)O_380/20$	Céramique	1.25	2.5	0.5	AC	[58]
$PZN-PT92/8$	Monocristal	0.23	1.2	0.19	AC	[59]
$Ba_{0.73}Sr_{0.27}TiO_{0.3}$	Monocristal	1.00	2.4	0.42	DSC	[60]
$KCL:OH$	Monocristal	0.15	2.6	0.06	DTR	[61]
$CdTiO_3$	Céramique	0.02	1.1	0.02	AC	[62]
$SrTiO_3$	Céramique	0.06	0.8	0.08	AC	[62]
$KTaO_3$	Monocristal	0.25	1.56	0.16	DTR	[63]
$NaKC_4H_4O_6.4H_2O$	Monocristal	0.004	0.12	0.03	AC	[64]
KH_2PO_4	Monocristal	0.08	0.07	1.14	AC	[65]
NH_4HSO_4	Monocristal	0.025	0.15	0.17	AC	[66]
$Rb_{0.33}(NH_4)_{0.67}HSO_4$	Monocristal	0.04	0.34	0.12	AC	[67]
$(NH_2CH_2COOH)_3$ $.H_2SO_4$	Monocristal	0.11	0.16	0.69	AC	[67]
$(NH_2CH_2COOH)_3$ $.H_2SeO_4$	Monocristal	0.18	0.15	1.20	AC	[68]
$(NH_2CH_2COOH)_2$ $.HNO_3$	Monocristal	0.054	0.4	0.14	AC	[69]

Table 13. Effet électrocalorique dans les couches minces

Matériau	La technique	Épaisseur du film (nm)	ΔT [C°]	ΔE [MV/m]	$\Delta T/\Delta E$ [$10^{-6} mK/V$]	Méthode de mesure	Réf
$PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$	Sol-gel	350	12	48	0.25	IM	[75]
$PbZrO_3$	Sol-gel	700	11.4	40	0.29	IM	[76]
$(Pb_{0.88}La_{0.08})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$	Sol-gel	450	40	125	0.32	DTR	[77]
$(Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$	Sol-gel	1700	8.5	110	0.08	IM	[78]
$PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ (001)	PLD	260	11.1	57.5	0.19	IM	[57]
$PMN-PT65/35$	PLD	240	31	74.7	0.41	IM	[79]
$PMN-PT67/33$ no buffer layer	PLD	430	2.13	11.6	0.18	IM	[80]
$PMN-PT67/33$ buffer layer	PLD	430	4.25	11.6	0.37	IM	[80]
$PMN-PT67/33$ (001)	RFMS	200	14.5	60	0.24	IM	[81]
$PMN-PT68/32$ (100)	RFMS	200	13.4	60	0.22	IM	[82]
$PMN-PT90/10$	Sol–gel	260	5	96	0.05	IM	[83]
$PMN-PT93/07$	Sol–gel	210	9	72	0.13	IM	[84]
$PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$	Sol–gel	200	6.9	77.4	0.09	IM	[85]
$SrBi_2Ta_2O_9$	Sol–gel	200	4.93	60	0.08	IM	[85]

Table 14. Effet électrocalorique dans les films épais de structures multicouches

Matériau	L'épaisseur de couche (μm)	Nombre de couches	ΔT [C°]	ΔE [MV/m]	$\Delta T/\Delta E$ [$10^{-6} mK/V$]	Méthode de mesure	Réf
$(Cd_{0.83}Pb_{0.17})_2Nb_2O_7$	46	45	0.8	10	0.08	DTR	[70]
$Co, Sb - doped$ $Pb(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O_3$	64-72	16	3.5	13.5	0.26	AC	[53]
$BaTiO_3 - basedY5V$ $capacitor$	6.5	200	0.5	30	0.02	DTR	[71]
$BaTiO_3$	1.4	180	1.8	17.6	0.10	DSC	[72]
PMN	60-100	1	2.6	9	0.29	DTR	[73]
$(Pb_{0.92}La_{0.08})$ $(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$	60-100	1	2.2	8.8	0.25	DTR	[74]
$PMN - PT70/30$	60-100	1	2.8	9	0.31	DTR	[74]

C - Productions scientifiques:

Publication internationale:

1 - **B. Kehileche,** Y. Chiba, A.Tlemçani and N. Henini , Numerical prediction of thermal performance of an electrocaloric device based on ceramic material, PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, ISSN 0033-2097, R. 96 NR 9/2020

Chapter in a book (Springer):

2 - **B. Kehileche,** Y. Chiba, A.Tlemçani , N. Henini and B. Mimene ,A Comparison between Parallel Plates and Packed Bed in Electrocaloric Refrigerator based on Hydrogen Liquefier, ICAIRES 2018: Renewable Energy for Smart and Sustainable Cities pp 483-490.

3 - **B. Kehileche,** Y. Chiba, A.Tlemçani and N. Henini, Environmentally Friendly Refrigerators based on Electrocaloric Materials and Nanofluids,ICREEC 2019 pp 569-574.

4 - **B. Kehileche,** Y. Chiba, A.Tlemçani and N. Henini, The use of nanofluids in electrocaloric refrigeration systems,ICAIRES 2019: Smart Energy Empowerment in Smart and Resilient Cities pp 590-597.

Séminaire national et international :

5 - **B. Kehileche,** Y. Chiba, A.Tlemçani and N. Henini ,Numerical modeling of an active electrocaloric refrigerator based on Hydrogen liquefier, International Symposium on Sustainable Hydrogen , ISSH2 '2017,Alger, Algeria.

6 - **B. Kehileche,** Y. Chiba, A.Tlemçani and N. Henini , Numerical Study of an Eco-Friendly Refrigerator Based on Electrocaloric Materials, International Conference on Advanced Mechanics and Renewable Energies ICAMRE2018, Boumerdes - Algeria

7 - **B. Kehileche,** Y. Chiba, A.Tlemçani and N. Henini , numerical modeling of a multilayer electrocaloric refrigeration system using CFD comsol multiphysics, CFD & Tech 2018, CRND-Draria, Alger, Algeria.

8 - **B. Kehileche,** Y. Chiba, A.Tlemçani and N. Henini, Electrocaloric Refrigeration near Room Temperature, International Conference on Applied Smart Systems, Icass 2018 , Médea university, Algeria

9 - **B. Kehileche,** Future solid-state refrigeration technologies based on the electrocaloric materials, Journée Génie Electrique 2019, Académie Militaire de Cherchell , Algeria

10 - **B. Kehileche,** Y. Chiba, A.Tlemçani and N. Henini ,Caloric materials for solid-state refrigeration: Comparative study and future prospects , 4th International Conference on Artificial Intelligence in Renewable Energetic Systems IC-AIRES2020, a été accepté

11 - **B. Kehileche,** Y. Chiba, A.Tlemçani and N. Henini ,Thermal investigation of an electrocaloric refrigeration systems , Algerian Symposium on Renewable Energy and Materials ASREM2020, a été accepté

Bibliographie

[1] M. Ozbolt et al. “Electrocaloric refrigeration: Thermodynamics, state of the art and future perspectives”. In: Int. J. Refrig 40 (2014), pp. 174–188.

[2] T.Correia et al. “Electrocaloric Materials New Generation of Coolerss”. In: Springe (2014).

[3] G. Suchaneck et al. “Electrocaloric cooling”. In: Rijeka: INTECH (2017).

[4] J.F. Scot. “Electrocaloric Materials”. In: Annu Rev Mater Sci 41.1 (2011), pp. 229–240.

[5] C. Aprea et al. “Electrocaloric refrigeration: an innovative, emerging, eco-friendly refrigeration technique”. In: J. Phys. Conf 796 (2017).

[6] M. Valant. “Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies”. In: Prog Mater Sci 57.6 (2012), pp. 980–1009.

[7] Z. Kutnjak et al. “Electrocaloric Effect: Theory, Measurements, and Applications”. In: WEEE (2015).

[8] A. Greco1 et al. “On the Utilization of Nanofluids as Secondary Fluid for Heat Transfer in a Magnetocaloric Cooler”. In: TECNICA ITALIANA-Italian Journal of Engineering Science 63.1 (2019), pp. 52–58.

[9] Y. Bai et al. “Electrocaloric Refrigeration Cycles with Large Cooling Capacity in Barium Titanate Ceramics Near Room Temperature”. In: Energy Technology 5.5 (2016), pp. 703–707.

[10] Y. Chiba et al. “Enhancements of thermal performances of an active magnetic refrigeration device based on nanofluids”. In: Mechanika 23.1 (2017), pp. 31–38.

[11] A. Greco et al. “Nanofluids as Heat Transfer Fluids for High-efficiency Caloric Heat Pumps”. In: IJES 2-4.63 (2019), pp. 251–256.

[12] H.T. Dhaiban et al. “Numerical study of heat transfer enhancement in heat exchanger using $Al_2O_3 nanofluids$,”. In: Eng. J 22.4 (2016), pp. 98–115.

[13] K.M. Pasha et al. “Controlling the Nusselt Number in a $TiO_2/R134a Nano - refrigerant System$”. In: IJHT 37.1 (2019), pp. 179–187.

[14] I. Mugica et al. “Exergy Analysis of a Parallel-Plate Active Magnetic Regenerator with Nanofluids”. In: Entropy 19.9 (2017).

[15] D.C. Hernandez et al. “Analysis of working nanofluids for a refrigeration system”. In: DYNA 84.196 (2016), pp. 176–183.

[16] J.S. Brown et al. “Review of alternative cooling technologies,” in: Appl. Therm. Eng 64 (2014), pp. 252–262.

[17] C. Aprea et al. “A comparison between electrocaloric and magnetocaloric materialsfor solid state refrigeration”. In: IJHT 35.1 (2017), pp. 225–234.

[18] S. Lionte. “Caractérisation, étude et modélisation du comportement thermomagnétique d’un dispositif de réfrigération magnétique à matériaux non linéaires et point de Curie proche de la température ambiante”. In: Université de strasbourg. 2015.

[19] Y. Chiba. “Contribution á l’étude d’un réfrigérateur á régénération magnétique active opérant près de la température ambiante : considérations thermo fluides”. In: École Nationale Polytechnique d’Alger. 2015.

[20] E Bsaibess. “Caractérisation de l’effet électrocalorique dans des matériaux solides et cristaux liquides ferroélectriques”. In: Université du littoral côte d’opale. 2018.

[21] F Russo. “Matériaux multicaloriques:Applicationàdenouveaux systèmes derefroidissement”. In: L’institut national des sciences appliquées de Lyon. 2015.

[22] M.M. Vopson et al. “The multicaloric effect in multiferroic materials”. In: Solid State Communications 23.152 (2012), pp. 2076–2070.

[23] X. Moya et al. “Giant Electrocaloric Strength in Single-Crystal $BaTiO_3$”. In: Advanced materials 25 (2013), pp. 1360–1365.

[24] Z. Xie et al. “Comparison of caloric effects in view of application”. In: Materials Science 25 (2016).

[25] G. Suchaneck et al. “Materials issues in thermal modeling of thin film electrocaloric solid-state refrigerators”. In: MOEM 4.2 (2018), pp. 59–69.

[26] H. Ursic et al. “A multicaloric material as a link between electrocaloric and magnetocaloric refrigeration”. In: Sci Rep 6.26629 (2016).

[27] G. Suchaneck et al. “Electrocaloric cooling based on relaxor ferroelectrics”. In: Phase Transit 88.3 (2015), pp. 333–341.

[28] G. Suchaneck et al. “Materials and device concepts for electrocaloric refrigeration”. In: Physica Scripta 90.9 (2015).

[29] G. Suchaneck et al. “The impact of the P-E hysteresis on the performance of electrocaloric cooling”. In: Ferroelectrics 516.1 (2017).

[30] G. Suchaneck et al. “Electrocaloric Cooling: A New Applicationof Relaxor Ferroelectrics”. In: ACTA PHYSICA POLONICA A 133.4 (2018), pp. 1003–1005.

[31] Q. Xiao-Shi et al. “Giant electrocaloric response over a broad temperature range in modified $BaTiO_3 Ceramics$”. In: Adv. Funct. Mater 24.9 (2014), pp. 1300–1305.

[32] N.A.S. Smith et al. “Experimentally validated finite element model of electrocaloric multilayer ceramic structures”. In: J. Appl. Phys 116 (2014).

[33] Y.S. Ju et al. “Solid-State Refrigeration Based on the Electrocaloric Effect for Electronics Cooling”. In: J. Electron. Packag 132.4 (2014).

[34] C. Aprea et al. “A comparison between electrocaloric and magnetocaloric materials for solid state refrigeration”. In: IJHT 35.1 (2017), pp. 225–234.

[35] C. Aprea et al. “A two-dimensional model of a solid-state regenerator based on combined electrocaloric-elastocaloric effect”. In: Energy Procedia 126 (2017), pp. 337–344.

[36] C. Aprea et al. “A two-dimensional investigation about magnetocaloric regenerator design: parallel plates or packed bed?” In: Journal of Physics Conference Series 796.1 (2017).

[37] D. Guo et al. “Electrocaloric characterization of a poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer by infrared imaging”. In: Appl Phys Lett 105 (2014).

[38] S. Hirasawa et al. “Electrocaloric Refrigeration using Multi-Layers of Electrocaloric Material Films and Thermal Switches”. In: Heat Transfer Eng 39.12 (2018).

[39] C. Lei et al. “Ferroelectric to relaxor crossover and dielectric phase diagram in the $BaTiO_3 BaSnO_3 system$”. In: J. Appl. Phys 101.8 (2007).

[40] G. Suchaneck et al. “Lead-free relaxor ferroelectrics for electrocaloric cooling”. In: Ferroelectrics 3 (2016), pp. 622–631.

[41] Y. Bai et al. “Flexible control of positive and negative electrocaloric effects under multiple fields for a giant improvement of cooling capacity”. In: J. Appl. Phys 110.9 (2011).

[42] Y. Jia et al. “An electrocaloric refrigerator with direct solid to solid regeneration”. In: Appl. Phys. Lett 100.24 (2012).

[43] H. Gu et al. “Insight into electrocaloric cooling power in multilayer capacitors using infra-red camera”. In: Appl. Phys. Lett 105.16 (2014).

[44] M. T. Kesim et al. “Enhanced electrocaloric and pyroelectric response from ferroelectric multilayers”. In: Appl. Phys. Lett 105 (2014).

[45] D. Sette et al. “Electrocaloric cooler combining ceramic multi-layer capacitors and fluid”. In: APL Materials 4.9 (2016).

[46] H.A.Mintsa et al. “New temperature dependent thermal conductivity data for water-based nanofluids”. In: Int. J. Therm. Sci 48.2 (2009), pp. 363–341.

[47] E. V. Timofeeva et al. “Particle shape effects on thermophysical properties of alumina nanofluids”. In: J. Appl. Phys 106 (2009).

[48] SY. Dan’kov et al. “Magnetic phase transitions and the magneto-thermal properties of gadolinium”. In: Phys Rev B (1998), pp. 3478–3490.

[49] S. Lisenkov et al. “Multicaloric effect in ferroelectric PbTiO3 from first principles”. In: Phys Rev B 87 (2013).

[50] MV. Gorev et al. “Investigation of thermal expansion, phase diagrams, and barocaloric effect in the $(NH_4)2WO_2F_4 and (NH_4)2MoO_2F_4 oxyfluorides$”. In: Phys Solid State (2010), pp. 167–175.

[51] Z. Yingze. “Study of electrocaloric effect in lead free ferroelectric ceramics”. In: The University of New South Wales Sydney, Australia. 2017.

[52] R. Zhang et al. “Preparation and Characterization of (1-x)Pb($Mg_{1/3}Nb2/3)O_3 xPbTiO_3 electrocazloricceramics$.”. In: Crys Res Technol 33.5 (1998), pp. 827–832.

[53] L. Shebanovs et al. “Electrocaloric effect in some perovskite ferroelectric ceramic and multilayer capacitor.” In: Ferroelectrics 173.5 (2002), pp. 137–142.

[54] L. Luo et al. “Pyroelectric and electrocaloric effect of h111i-oriented 0.9PMN–0.1PT single crystal.” In: J Alloys Comp 509.32 (2011), pp. 8149–8152.

[55] J. Hagberg et al. “Electrocaloric characteristics in reactive sintered 0.87 Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 0.13PbTiO_3$.”. In: Appl Lett Phys 92.32 (2008).

[56] L. Luo et al. “Research on the electrocaloric effect of PMN/PT solid solutionfor ferroelectrics MEMS microcoolers.” In: Mater Sci Eng B 113 (2004), pp. 46–49.

[57] R. hukka et al. “Enhanced cooling capacities of ferroelectric materials at morphotropic phase boundray.” In: Appl Phys Lett 98 (2011).

[58] LA. Shebanovs et al. “X-ray studies of electrocaloric lead–scandium tantalates ordered solid solutions.” In: Ferroelectrics 90 (2011), pp. 165–172.

[59] M. Valant et al. “Electrocaloric effect in a ferroelectric Pb(Zn $_{1/3}Nb_{2/3})O_3PbTiO_3 single crystal$”. In: Phys Rev B 81.2 (2010).

[60] GC. Lin et al. “Latent heat study of phase transition in $Ba_{0.73}Sr_{0.27}TiO_3$.”. In: J Therm Anal Calor 81 (2005), pp. 41–44.

[61] VK. Korrovits et al. “Thermostating crystals at temperatures below 1 K using the electrocaloric effect.” In: Cryogenics 14.1 (1974), pp. 44–45.

[62] E. Hegenbarth et al. “Studies of electrocaloric effect of ferroelectric ceramics at low temperatures.” In: Cryogenics 2.1 (1961), pp. 141–143.

[63] WN. Lawless et al. “Specific heat and electrocaloric properties of a KTaO3 at low temperatures.” In: Phys Rev B 16.1 (1977).

[64] GG. Weisman et al. “Electrocaloric effect in ferroelectric Rochelle salt.” In: Phys Rev 131.5 (1963).

[65] JN. WBenepe et al. “Electronic studies of KH_2PO_4.”. In: Phys Rev B 9.3 (1971).

[66] IN. Flerov et al. “Electrocaloric effect and anomalous conductivity of the ferroelectric NH_4HSO_4.”. In: Phys Solid State 50.3 (2008), pp. 478–484.

[67] EA. Mikhaleva et al. “Phase transition and caloric effects in ferroelectric solid solutions of ammonium and rubidium hydrosulfates.” In: Phys Solid State 53.3 (2008), pp. 510–517.

[68] BA. Strukov et al. “Thermal and electrocaloric properties of ferroelectric triglycine selenate near the Currie point.” In: Fizika Tverdogo Tela 10.6 (1968), pp. 1836–1842.

[69] BA. Strukov et al. “Spontaneous polarization and electrocaloric effect in diglycine nitrate crystals in a range of phase transition.” In: Fizika Tverdogo Tela 28.3 (1986).

[70] BA. Lawless et al. “Dielectric and electrothermal measurements on (Cd0.83Pb0.17)2Nb2O7 at liquid-nitrogen temperature.” In: Phys Rev B 36.1 (1987), pp. 459–465.

[71] S. Kar-Narayan et al. “Direct and indirect electrocalorc measurements using multilayer capacitor.” In: J Phys D: Appl Phys 43 (2010).

[72] Y. Bai et al. “Direct measurement of giant electrocaloric effect in BaTiO3 multilayer thick film structure.” In: Appl Phys Lett 96 (2010).

[73] R. Rozic et al. “Direct measurement of the giant electrocaloric effecct in soft and solid ferroelectric material.” In: Ferroelectrics 405 (2010), pp. 26–31.

[74] B. Rozic et al. “Influence of the critical point on the electrocaloric response of relaxor ferroelectrics..” In: J Appl Phys 110 (2011).

[75] AS. Mischenko et al. “Giant electrocaloric effect in thin-film $PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$.”. In: Science 311 (2006).

[76] J. Parui et al. “Electrocaloric effect in antiferrroelectric PbZrO3 thin films.” In: Phys Status Solidi 2.5 (2008), pp. 230–232.

[77] SG. Lu et al. “Comparison of directly and indirectly measured electrocaloric effect in relaxor ferroelectric polymer.” In: Appl Phys Lett 97 (2010).

[78] X. Hao et al. “Energy-storage performance and electrocaloric effect in (100)-oriented Pb0.97La0.02(Zr0.95Ti0.05)O3 antiferroelectric thick films.” In: J Appl Phys 110 (2011).

[79] D. Saranaya et al. “Electrocaloric effect of PMN–PT thin films near morphotropic phase boundary.” In: Bull Mater Sci 32.3 (2009), pp. 259–262.

[80] Y. He et al. “Enhanced electrocaloric properties of PMN-PT thin films with LSCO buffer layers.” In: Funct Mater Lett 4.1 (2011), pp. 45–48.

[81] Z. Feng et al. “Large electrocaloric effect in highly (001)-oriented 0.67PbMg1/3Nb2/3O3–0.33PbTiO3 thin films.” In: Solid State Commun 151.1 (2011), pp. 123–126.

[82] Z. Feng et al. “Large electrocaloric effect of highly (100)-oriented 0.68PbMg1/3Nb2/3O3–0.32PbTiO3 thin films with a Pb(Zr0.3Ti0.7)O3/PbOx buffer layer.” In: Thin Solid Films 519 (2011).

[83] AS. Mischenko et al. “Giant electrocaloric effect in the thin film relaxor ferroelectric 0.9PbMg1/3Nb2/3O3–0.1PbTiO3 near room temperature.” In: Appl Phys Lett 89 (2006).

[84] TM. Correia et al. “Investigation of the electrocaloric effect in a PbMg2/3Nb1/3O3–PbTiO3 relaxor thin film.” In: Appl Phys Lett 95 (2009).

[85] TM. Correia et al. “PST thin films for electrocaloric coolers..” In: J Phys D: Appl Phys 44 (2011).

[86] O. Cadot. “Introduction à la turbulence”. In: l’ENSTA-ParisTech. 2013.