



**HAL**  
open science

# Etude du transport de l'eau dans les membranes Nafion des piles à combustible

Pierre Morosini

► **To cite this version:**

Pierre Morosini. Etude du transport de l'eau dans les membranes Nafion des piles à combustible. Génie des procédés. 2013. hal-01860633

**HAL Id: hal-01860633**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01860633v1>**

Submitted on 23 Aug 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-memoires-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-memoires-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# RAPPORT DE STAGE

## Etude du transport de l'eau dans les membranes Nafion des piles à combustible



MOROSINI Pierre

Master M2 MEPP parcours MFE Recherche

Responsable de stage :

Mme Sophie Didierjean

Date de soutenance :

06/09/2013

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Lemta et son directeur, M. Lemoine, pour m'avoir accueilli et pris en charge durant ce stage, ainsi que Mme Didierjean, Professeur, pour m'avoir suivi tout au long de ce stage.

Je remercie également M. Maranzana, Maître de Conférences au Lemta pour son suivi et ses conseils.

Je tiens enfin à remercier l'ensemble du personnel du Lemta pour leur accueil et leur disponibilité.

## Sommaire

Remerciements .....	2
Introduction .....	4
I) Présentation des piles à combustible.....	5
1) Principe de fonctionnement.....	5
2) Présentation des PEMFC.....	6
3) Caractéristiques des membranes utilisées dans les PEMFC .....	8
II) Transport de l'eau dans la membrane.....	9
1) Introduction .....	9
2) Transport électro-osmotique.....	11
3) Diffusion de l'eau à travers la membrane .....	11
III) Objectifs de l'étude .....	14
IV) Principe de la mesure et dispositif expérimental.....	15
1) Principe de fonctionnement en mode « pompe à protons » .....	15
2) Dispositif expérimental – grandeurs mesurées.....	15
V) Modélisation.....	20
1) Objectifs .....	20
2) Modélisation isotherme de la pile – diffusion de l'eau dans la membrane négligée.....	20
3) Modèle d'inversion : prise en compte de la diffusion de l'eau dans la membrane et modélisation non isotherme.....	28
VI) Résultats expérimentaux .....	42
1) Première série d'essais .....	42
2) Sensibilité du coefficient électro-osmotique aux paramètres.....	50
3) Recherche de conditions expérimentales permettant d'éliminer la diffusion .....	53
4) Seconde série d'essais .....	55
Conclusion.....	63
Bibliographie.....	64

## Introduction

Le dernier semestre du Master MEPP est consacré à un stage en entreprise ou en laboratoire selon le parcours suivi ; mon choix s'étant porté sur une orientation « recherche », ce stage se déroulera en laboratoire.

J'ai donc été accueilli dans les locaux du Lemta pour une durée de 5 mois, et plus particulièrement au sein de l'équipe « Piles à combustible ».

L'objectif de ce stage concernera l'étude du transport de l'eau dans les membranes des PEMFC, et plus particulièrement des flux liés à l'électro-osmose et à la diffusion.

Mon travail a principalement consisté à réaliser un modèle théorique du transport de l'eau dans une PEMFC et à mener des expériences sur une pile expérimentale. Un modèle d'inversion a été mis en place afin de déterminer expérimentalement le coefficient électro-osmotique.

Ce travail fait suite à la thèse de doctorat soutenue au Lemta par A.Thomas en 2012 qui a eu pour objectif l'étude des mécanismes de transfert d'eau et de chaleur dans les PEMFC.

## D) Présentation des piles à combustible

### 1) Principe de fonctionnement

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique permettant de transformer un carburant (contenant une énergie « chimique ») directement en électricité. Le principe des piles à combustible est en fait l'inverse de l'électrolyse de l'eau.

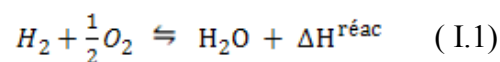
Le carburant principalement utilisé est l'hydrogène, et le comburant de l'oxygène (air).

Le schéma ci-dessous illustre le concept de pile à combustible :



Fig. I.1 - General concept of a hydrogen–oxygen (H<sub>2</sub>–O<sub>2</sub>) fuel cell. [1]

La combustion directe de l'hydrogène avec de l'oxygène est représentée par la formule suivante :



Cette combustion peut être analysée à différentes échelles :

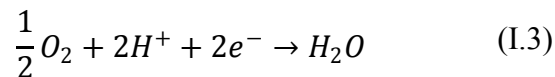
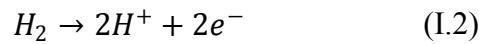
- A l'échelle moléculaire, les molécules d'hydrogène sont alors oxydées. Il y a donc production d'eau et émission de chaleur.
- A l'échelle atomique, les liaisons hydrogène-hydrogène et oxygène-oxygène sont détruites et des liaisons hydrogène-oxygène sont formées. Ces liaisons sont formées et détruites par le transfert d'électrons entre les molécules. Chaque liaison détruite absorbe de l'énergie, et chaque liaison créée rejette de l'énergie. Cependant, l'énergie des liaisons de l'eau produite est inférieure à l'énergie initiale de l'hydrogène et de l'oxygène lorsqu'ils étaient sous forme gazeuse. Cette énergie est donc relâchée sous forme de chaleur.

Cependant cette réorganisation se faisant à l'échelle atomique, il n'est donc possible en l'état d'obtenir de l'électricité qu'à partir de la chaleur produite.

L'objectif de la pile à combustible est donc de mettre en place un dispositif permettant de récupérer directement en électricité cette différence d'énergie. Cet objectif sera atteint en

effectuant une séparation des réactifs, afin que la reconfiguration des liaisons se fasse sur une plus grande échelle. Cette séparation spatiale sera assurée par un électrolyte, étanche aux électrons mais permettant le passage de protons. Ces caractéristiques permettront donc de forcer le passage des électrons par un circuit externe, qui constituera le circuit électrique permettant de récupérer la différence d'énergie.

Dans une pile à combustible, la combustion de l'hydrogène peut être décomposée en deux réactions distinctes :



La première réaction a lieu à l'anode ; l'hydrogène est alors oxydé et se dissocie en protons et en électrons. La seconde réaction a lieu à la cathode ; il s'agit d'une réduction. Les molécules d'oxygène se recombinent avec les protons issus de l'anode ayant traversé l'électrolyte pour former de l'eau. Les électrons ne pouvant traverser l'électrolyte, ils parcourent donc un circuit externe constituant le circuit électrique.

Il existe différents types de piles à combustible. On peut citer les types suivants : PEMFC, PAFC, AFC, MCFC, SOFC.

Le tableau suivant illustre leurs principales caractéristiques :

	PEMFC	PAFC	AFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Polymer membrane	Liquid H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (immobilized)	Liquid KOH (immobilized)	Molten carbonate	Ceramic
Charge carrier	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Operating temperature	80°C	200°C	60–220°C	650°C	600–1000°C
Catalyst	Platinum	Platinum	Platinum	Nickel	Perovskites (ceramic)
Cell components	Carbon based	Carbon based	Carbon based	Stainless based	Ceramic based
Fuel compatibility	H <sub>2</sub> , methanol	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO

Fig. I.2 - Principaux types de piles à combustible [1]

## 2) Présentation des PEMFC

Le type de pile qui fera l'objet de cette étude sera les PEMFC. Ce type de pile comporte un électrolyte solide matérialisé par une membrane polymère. Le fonctionnement se fait à basse de température, de l'ordre de 80°C, et leur puissance spécifique est élevée. Elles peuvent fonctionner à l'hydrogène ou au méthanol.



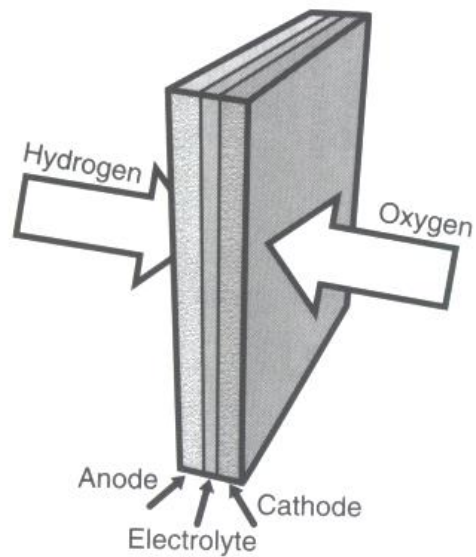


Fig. I.3 - Schéma simplifié d'un assemblage [1]

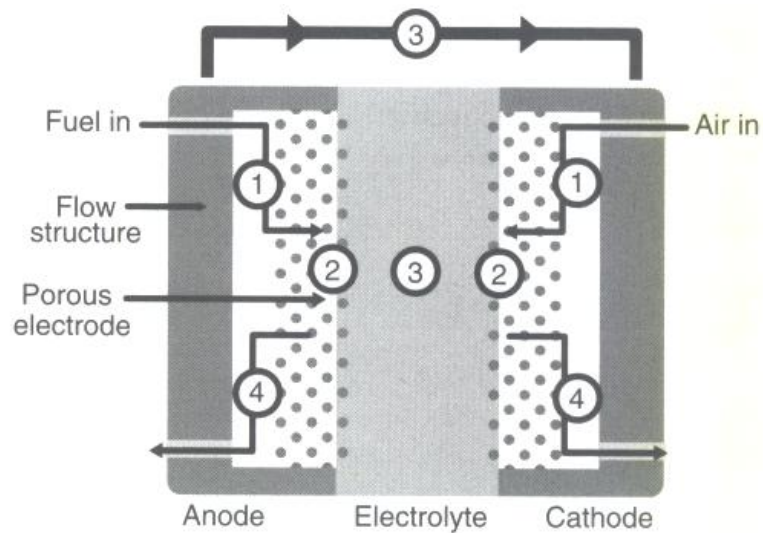


Fig. I.4 - Vue en coupe d'une PEMFC [1]

Le fonctionnement d'une PEMFC est le suivant :

- 1-Acheminement des réactifs dans la pile. Afin de les répartir de manière homogène, des électrodes poreuses sont utilisées et sont couplées à des diffuseurs
- 2-Réactions électrochimiques
- 3-Passage des protons à travers l'électrolyte et des électrons à travers le circuit électrique externe
- 4-Evacuations des produits de la pile

Le schéma ci-dessous illustre les différents composants formant un assemblage de PEMFC :

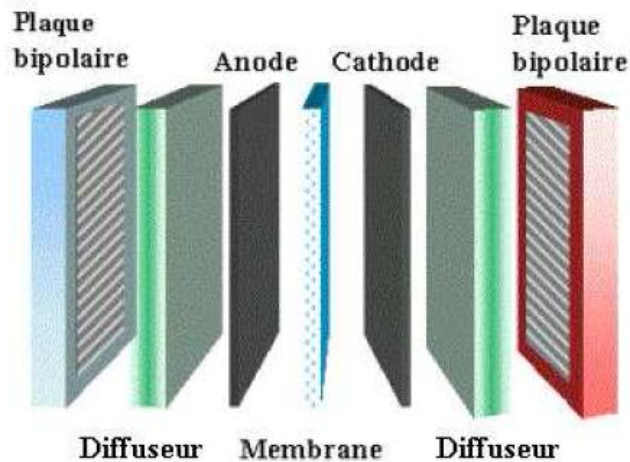


Fig. I.5 - Différents constituants d'une PEMFC

On peut constater sur la figure ci-dessus que les électrodes sont assemblées entre des plaques bipolaires ainsi que des diffuseurs.

Les plaques bipolaires, généralement réalisées en graphite, assurent le transport du courant collecté ainsi que la connexion électrique entre les différentes cellules individuelles. Elles permettent également d'assurer un apport homogène des gaz au niveau de la surface des électrodes tout en évacuant vers l'extérieur l'eau formée dans la pile. Un système de régulation thermique y est présent par le passage en son sein de liquide de refroidissement.

Les diffuseurs ont pour rôle de permettre la diffusion des gaz jusqu'aux électrodes mais aussi d'assurer le transfert des électrons. Elles assurent également un rôle essentiel dans le transport de l'eau dans la pile en évacuant l'eau mais aussi en humidifiant la membrane.

### 3) Caractéristiques des membranes utilisées dans les PEMFC

Comme nous l'avons vu précédemment, la membrane assure le rôle d'électrolyte, et permet donc le transport des ions. Elle permet aussi de séparer les compartiments anodique et cathodique. Les performances de la pile dépendent fortement des caractéristiques de la membrane.

Voici différents critères que la membrane doit assurer :

- Grande conductivité ionique
- Faible conductivité électronique
- Grande stabilité, à la fois en environnement oxydant et réducteur
- Bonne tenue mécanique
- Simplicité de fabrication (diminution des coûts)

Les membranes utilisées dans les PEMFC sont des membranes polymères à structure perfluorée (bonne stabilité chimique en milieu oxydo-réducteur). Il s'agit généralement de membranes Nafion (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), fabriquées par DuPont. Leur épaisseur est comprise entre 50 µm et 200 µm environ.

## II) Transport de l'eau dans la membrane

### 1) Introduction

L'objectif de cette partie est de présenter globalement les différents phénomènes liés au transport de l'eau dans les membranes des PEMFC.

Le transport de l'eau dans la pile est principalement imposé par les mécanismes de transport dans la membrane ; en effet, la résistance à la diffusion dans la membrane est nettement supérieure à la résistance à la diffusion dans les diffuseurs et électrodes. La structure poreuse du Nafion peut contenir beaucoup d'eau : son volume peut augmenter jusqu'à 22% lorsqu'elle est pleinement hydratée.

La teneur en eau de la membrane  $\lambda$  est exprimée par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}} \quad (\text{II.1}) \quad \lambda : \text{nombre de molécules d'eau par site actif}$$

Cette expression peut être mise sous la forme suivante :

$$\lambda = \frac{EW}{\rho_{dry}} * c_{H_2O} \quad (\text{II.2})$$

EW : Poids de la membrane par mole de sites actifs ( $\frac{g}{mol_{SO_3^-}}$ )  
 $\rho_{dry}$  : Masse volumique de la membrane sèche ( $\frac{g}{m^3}$ )  
 $c_{H_2O}$  : Concentration en eau dans la membrane ( $\frac{mol}{m^3}$ )

Il est possible d'estimer la valeur de  $\lambda$  si l'on connaît l'humidité relative du gaz en contact avec la membrane. Cette humidité relative peut être exprimée comme suit :

$$HR = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat_{H_2O}}(T)} \quad (\text{II.3})$$

$P_{H_2O}$  ;  $P_{H_2}$ : pressions partielles de l'eau et de l'hydrogène (Pa)  
 $P_{sat_{H_2O}}(T)$  : pression de vapeur saturante de l'eau à une température  $T$  (Pa)

$T$  : température considérée (°C)

$P_{tot}$  : pression du gaz (Pa)

Avec :

$$P_{sat_{H_2O}}(T) = P_{tot} * e^{13.669 - \left(\frac{5096.23}{T+273.15}\right)} \quad (II.4)$$

La teneur en eau peut alors être déterminée avec des isothermes de sorption. Après avoir effectué une recherche bibliographique, l'isotherme de sorption suivante a été utilisée :

$$\lambda = 4,291 + 3,533 * HR + 0,002007 * e^{8,8565 * HR} \quad (II.5) [2]$$

Le graphique suivant illustre l'évolution de la teneur en eau du Nafion  $\lambda$  en fonction de l'humidité relative  $HR$  :

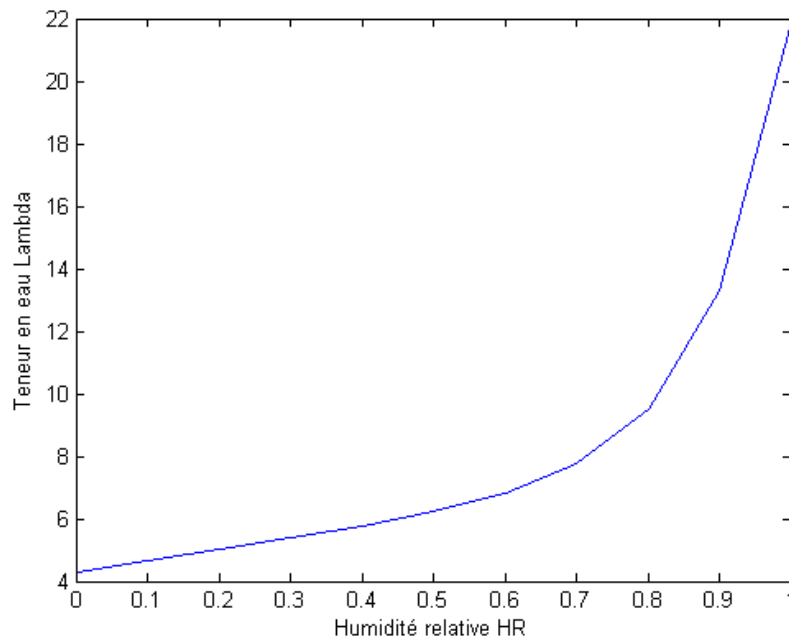


Fig II.1 - Evolution de la teneur en eau du Nafion  $\lambda$  en fonction de l'humidité relative  $HR$  selon [2]

Cette courbe a été obtenue expérimentalement en utilisant une membrane Nafion NRE212 à une température de 60°C. Comme on peut le constater, la variation de la teneur en eau de la membrane est assez limitée pour des humidités relatives comprises entre 0 et 0,7. En revanche, la teneur en eau de la membrane augmente considérablement lorsque l'humidité relative est comprise entre 0,8 et 1.

Par ailleurs, la conductivité ionique de la membrane est dépendante de sa teneur en eau. D'après [1], la conductivité ionique de la membrane varie linéairement avec la teneur en eau. La conductivité ionique des membranes polymères croît exponentiellement lorsque la température augmente.

La conductivité ionique peut être exprimée par les relations suivantes :

$$\sigma(T, \lambda) = \sigma_{303K}(\lambda) * \exp\left[1268 * \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] (S.cm^{-1}) \quad (II.6) [1]$$

$$\sigma_{303K}(\lambda) = 0,005193 * \lambda - 0,00326 \text{ (S.cm}^{-1}\text{)} \quad (\text{II.7}) [1]$$

Afin de diminuer la résistance protonique de la membrane, les gaz en entrée de pile peuvent être humidifiés (ceci est surtout valable lorsque la pile fonctionne à puissance réduite, où la quantité d'eau produite par la réaction peut être insuffisante pour hydrater correctement la membrane).

## 2) Transport électro-osmotique

Lorsque les protons traversent le Nafion, ils emportent avec eux une ou plusieurs molécules d'eau. Ce phénomène est appelé « transport électro-osmotique ». Il peut être quantifié par un coefficient de transport électro-osmotique, qui définit le nombre de molécules d'eau transportées par chaque proton (ce qui correspond à un rapport entre le flux d'eau  $nH_2O$  et le flux de protons  $nH^+$ ). Ce coefficient peut être exprimé comme suit :

$$Kdrag = \frac{nH_2O}{nH^+} \quad (\text{II.8}) [1]$$

Le coefficient de transport électro-osmotique est directement lié à la teneur en eau dans le Nafion  $\lambda$ . Selon [1], il a été déterminé expérimentalement que, lorsque le Nafion est pleinement hydraté ( $\lambda=22$ ), le coefficient  $Kdrag = 2,5$ , et que pour des teneurs en eau inférieures, le coefficient de transport électro-osmotique varie linéairement avec  $\lambda$ . Ceci est formulé par la relation suivante :

$$Kdrag = Kdrag^{SAT} * \frac{\lambda}{22} \quad \text{Avec : } Kdrag^{SAT}=2,5 \quad (\text{II.9}) [1]$$

Afin de déterminer le flux d'eau traversant la membrane lié au transport électro-osmotique  $nEO$ , il est nécessaire de relier le coefficient vu précédemment avec le flux de protons traversant la membrane. Ce dernier est fonction de l'intensité fournie par la pile.

Le flux d'eau peut être déterminé à l'aide de la relation suivante :

$$nEO = Kdrag * \frac{j * S}{F} \quad (\text{II.10}) [1]$$

$j$  : densité de courant de la pile ( $A.m^{-2}$ )  
 $F$  : constante de Faraday ( $F = 96485 C$ )  
 $nEO$  en mol/m<sup>2</sup>/s

Ce flux est toujours dirigé de l'anode vers la cathode.

## 3) Diffusion de l'eau à travers la membrane

Comme nous l'avons vu lors de la partie précédente, le transport électro-osmotique fait migrer des molécules d'eau de l'anode vers la cathode. De plus, en fonctionnement, les réactions électrochimiques entraînent une production d'eau à la cathode. Ces phénomènes conduisent donc à la présence de quantités d'eau importantes à la cathode. Les quantités d'eau étant

importantes à la cathode et plus faibles à l'anode, l'eau aura donc tendance à traverser la membrane par diffusion de la cathode vers l'anode.

L'objet de cette étude est précisément d'étudier le couplage existant entre ces deux échanges.

La diffusion d'eau à travers la membrane existe en raison de la présence d'un gradient de concentration d'eau entre l'anode et la cathode.

Le flux d'eau traversant la membrane par diffusion peut être exprimé par la loi de Fick :

$$n_{H_2O}diff = -Dm * S * \vec{\nabla}C \quad (II.11)$$

$Dm$  : coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane ( $\frac{m^2}{s}$ )  
 $n_{H_2O}diff$  :  $mol. s^{-1}$   
 $C$  : concentration en eau ( $mol. m^{-3}$ )  
 $S$  : surface de la pile ( $m^2$ )

Cependant, le coefficient de diffusion de l'eau n'est pas constant, mais dépend de la teneur en eau de la membrane  $\lambda$ .

Différents modèles permettant d'exprimer le coefficient de diffusion sont disponibles dans la littérature.

Voici un graphique représentant différents modèles en fonction de la teneur en eau  $\lambda$  pour une température de pile  $Tp$  fixée à  $60^\circ C$ , puis en fonction de la température de pile  $Tp$  pour une teneur en eau  $\lambda$  fixée à 14 :

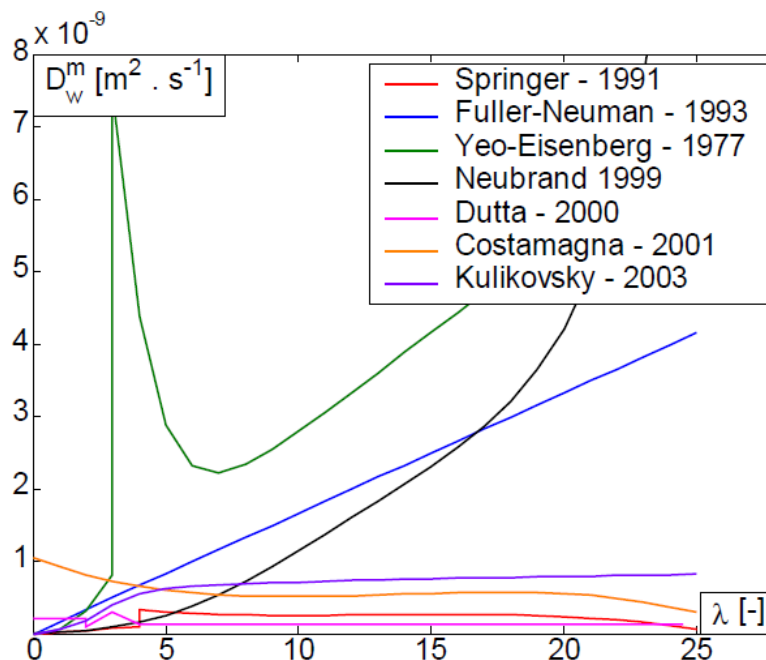


Fig II.2 : Evolution du coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane  $Dm$  en fonction de la teneur en eau  $\lambda$  pour une température de pile  $Tp$  fixée à  $60^\circ C$  [3]

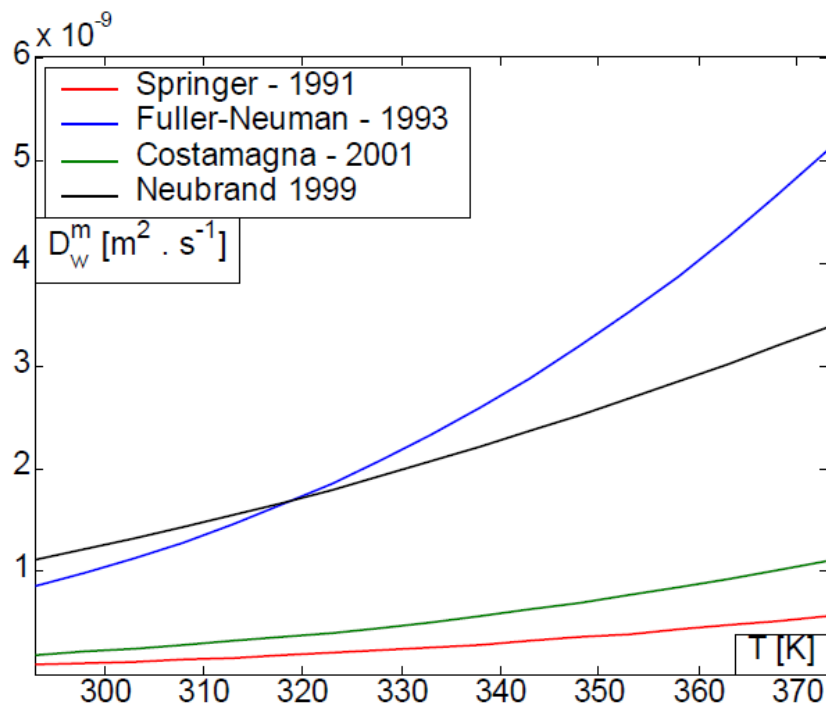


Fig II.3 : Evolution du coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane  $Dm$  en fonction de la température de pile  $Tp$  pour une teneur en eau  $\lambda$  fixée à 14 [3]

Comme nous pouvons le constater, le modèle le plus ancien, élaboré par Yeo et Eisenberg, présente une discontinuité sur le graphe d'évolution du coefficient de diffusion de l'eau pour une teneur en eau  $\lambda = 3$ . Son estimation du coefficient de diffusion est également la plus éloignée de celle fournie par les autres modèles présentés.

En ce qui concerne le modèle formulé par Fuller et Neumann, on peut constater que lorsque la température est fixée, l'évolution du coefficient de diffusion de l'eau  $Dm$  en fonction de la teneur en eau  $\lambda$  est linéaire. Les résultats fournis par ce modèle sont relativement voisins de ceux obtenus avec le modèle de Neubrand sur une plage de teneur en eau comprise environ entre 0 et 20. Lorsque la teneur en eau est supérieure à 20, les valeurs fournies par le modèle de Neubrand se rapprochent de celles obtenues par le modèle de Yeo et Eisenberg.

La dépendance en température du coefficient de diffusion  $Dm$  est également la plus importante avec les modèles fournis par Fuller et Neumann et celui de Neubrand.

Les valeurs du coefficient de diffusion de l'eau fournies par le modèle de Springer sont relativement faibles en comparaison avec celles des modèles détaillés précédemment. Sa dépendance en température est également assez réduite.

Les modèles les plus récents, tels que ceux proposés par Dutta (2000), Costamagna (2001), ou encore Kulikovsky (2003) proposent des valeurs du coefficient de diffusion de l'eau  $Dm$  relativement proches de celles fournies par le modèle de Springer. L'évolution du coefficient de diffusion est relativement importante pour de faibles teneur en eau ( $\lambda < 5$ ) puis se stabilise lorsque la teneur en eau est comprise entre 5 et 20 environ.

Le flux d'eau qui traverse la membrane est donc égal à la somme des flux diffusif et électro-osmotique :

$$n_{H_2O} membr = nEO + n_{H_2O} diff \quad (II.12)$$

Ces flux sont comptés positivement lorsqu'ils sont orientés de l'anode vers la cathode.

Le schéma suivant représente les différents flux d'eau traversant la membrane :

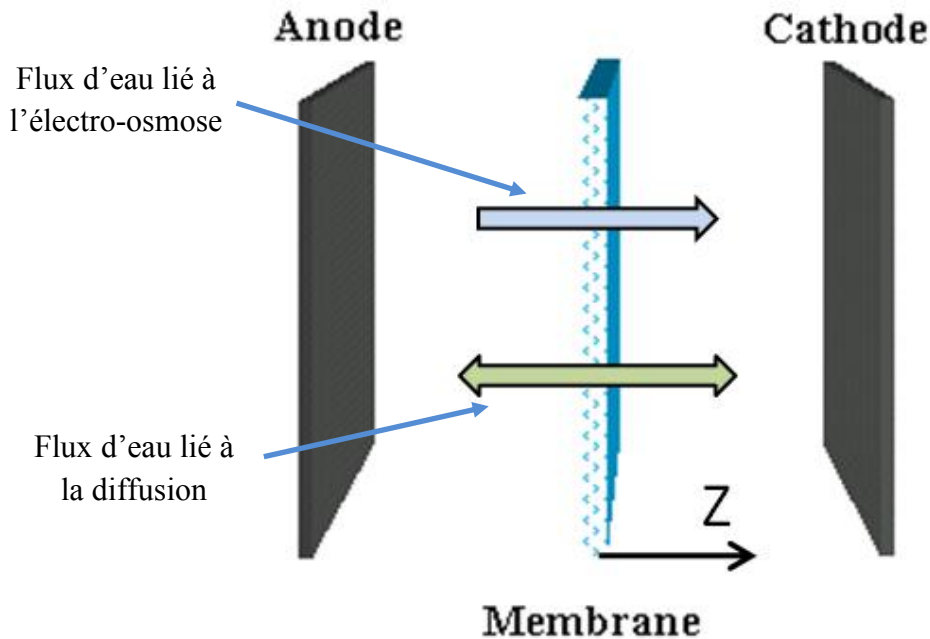


Fig. II.4 - Représentation des phénomènes de transport de l'eau dans une membrane de PEMFC

### III) Objectifs de l'étude

Le principal objectif de ce stage a consisté à déterminer expérimentalement le coefficient électro-osmotique  $Kdrag$ . Comme cela a été décrit précédemment, ce coefficient peut être déterminé connaissant l'intensité ainsi que le flux d'eau qu'il engendre.

Cependant, en fonctionnement normal, il existe également un flux d'eau lié à un phénomène de diffusion qu'il sera nécessaire de quantifier ou d'éliminer si l'on veut déterminer le flux d'eau par électro-osmose.

Un modèle d'inversion a donc été élaboré afin de modéliser le transport de l'eau dans la pile.



## **IV) Principe de la mesure et dispositif expérimental**

### **1) Principe de fonctionnement en mode « pompe à protons »**

Le montage de pile utilisé dans le cadre d'un fonctionnement en mode « pompe à protons » est similaire à celui employé pour une PEMFC en fonctionnement normal (assemblage de canaux, diffuseurs, électrodes et membrane polymère).

Cependant, dans cette configuration, la pile n'est pas génératrice d'énergie électrique, mais réceptrice ; une différence de potentiel électrique est appliquée entre chaque électrode.

En mode « pompe à protons », la cathode et l'anode sont tous deux alimentés en hydrogène à même pression et même débit. L'hydrogène entrant est préalablement humidifié.

L'hydrogène est oxydé à l'anode ; il y a donc formation de protons. Ces protons traversent la membrane pour rejoindre le côté cathode, où il y aura réduction pour reformer la même quantité d'hydrogène que celle consommée à l'anode.

Le transport des protons dans la membrane engendre un flux électro-osmotique allant de l'anode vers la cathode.

L'objectif de cette méthode consiste à diminuer le gradient d'humidité existant de part et d'autre de la membrane engendrant un flux diffusif. En effet, en fonctionnement normal, le flux électro-osmotique tend à être prépondérant sur le flux diffusif ce qui entraîne un assèchement à l'anode et une humidification importante à la cathode.

Le mode « pompe à protons », en diminuant la quantité d'hydrogène à l'anode et en l'augmentant à la cathode, permet de réduire le gradient d'humidité et donc le flux diffusif.

### **2) Dispositif expérimental – grandeurs mesurées**

Le LEMTA dispose de plusieurs bancs expérimentaux destinés à la mise en œuvre de piles à combustible instrumentées.

Dans notre étude, le banc employé a été équipé d'une pile à combustible configurée en mode « pompe à protons ».

La figure suivante illustre la pile instrumentée utilisée pour les essais.

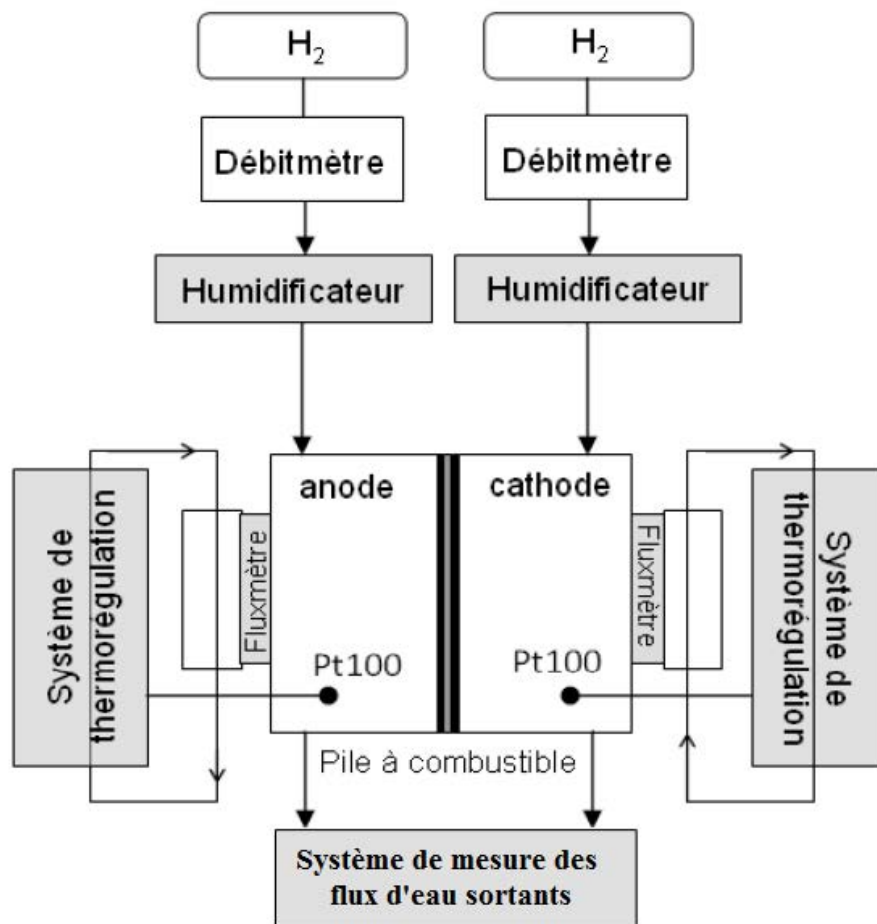


Fig. IV.1 : Schéma du banc expérimental [5]

L'approvisionnement en hydrogène est assuré par des bouteilles ; après avoir été détendu, le débit d'hydrogène est régulé à l'aide de débitmètres.

Des humidificateurs sont placés en amont de la pile afin de contrôler l'humidité des gaz.

Ces humidificateurs des récipients fermés contenant de l'eau dans laquelle l'hydrogène circule par l'intermédiaire de bulleurs. En sortie des humidificateurs, l'hydrogène est saturé en humidité à la température des bulleurs qui est régulée et mesurée à l'aide de thermocouples.

Les tubes reliant l'humidificateur et la pile sont calorifugés et équipés de cordons chauffants afin d'éviter toute condensation de la vapeur en amont de la pile.

Afin de déterminer la masse d'eau en sortie de pile, deux méthodes ont été utilisées.

La première méthode consista à utiliser des balances couplées à des condenseurs placés en aval de la pile afin de liquéfier au maximum l'eau présente dans les gaz sous forme de vapeur.

Le schéma suivant représente cette configuration :

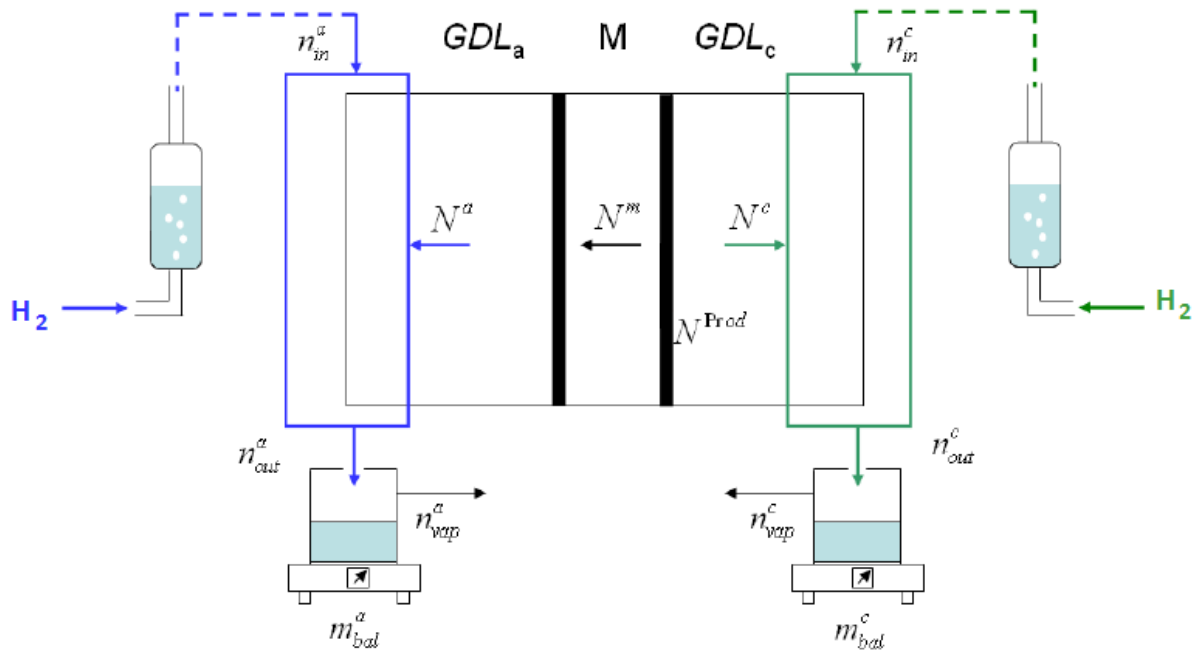


Fig. IV.2 : Schématisation de la pile instrumentée dans la première configuration avec le système de pesée [5]

Il est alors possible de connaître à tout instant les masses d'eau liquide recueillies dans chaque balance  $M_{H_2O}^{a,outcondLIQ}$  et  $M_{H_2O}^{c,outcondLIQ}$ .

Les condenseurs sont thermo-régulés à l'aide d'un élément à effet Peltier.

A la sortie des condenseurs, le débit de vapeur non condensée  $n_{H_2O}^{outcondVAP}$  peut être déterminé par calcul.

Cette méthode a toutefois pour inconvénient de ne fonctionner que pour des plages de débits suffisamment importants permettant de réaliser les mesures de masse d'eau dans les balances dans un délai réaliste (quelques heures).

Dans les cas où cette première méthode n'est pas applicable, une seconde méthode utilisant deux capteurs d'humidités situés à l'entrée et à la sortie du côté anode sera envisagée. La connaissance de l'humidité relative en entrée et en sortie de pile à l'anode permet de déterminer le flux d'eau en entrée et en sortie d'anode.

Cette méthode ne fonctionne toutefois que dans des situations pour lesquelles la saturation n'est pas atteinte à la cathode, les capteurs d'humidité ne pouvant mesurer un flux d'eau liquide.

La figure ci-dessous illustre cette configuration :

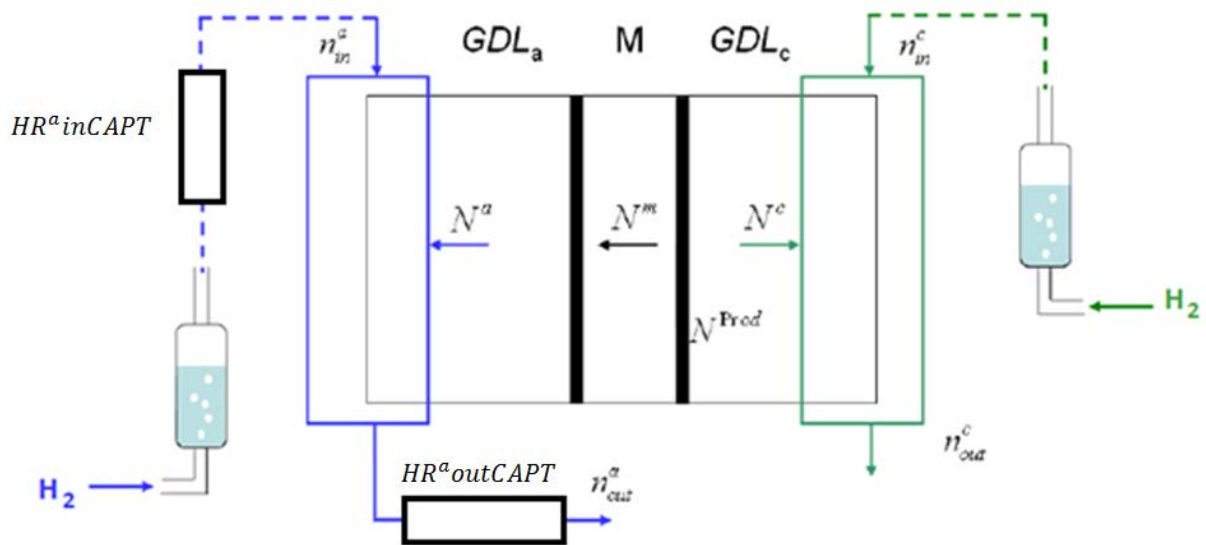


Fig. IV.3 : Schématisation du banc expérimental dans la seconde configuration avec les capteurs d'humidité [5]

L'ensemble du système est piloté par ordinateur à l'aide d'un système Labview (interfaces d'entrée/sortie et logiciel sur PC).

La surface de cette pile expérimentale est de 25 cm<sup>2</sup>.

La température de pile est réglée par une circulation d'eau dans des plaques en aluminium situées de part et d'autre de la pile. Des fluxmètres intercalés entre ces plaques en aluminium et les plaques d'alimentation permettent de mesurer le flux de chaleur échangé du côté anode et du côté cathode.

La figure suivante présente une vue en coupe de la pile expérimentale, des fluxmètres et des plaques en aluminium thermo-régulées :

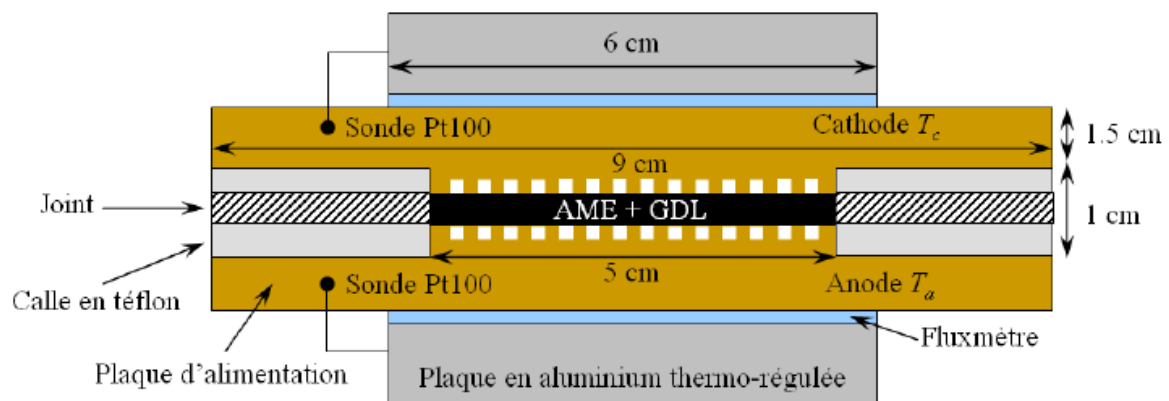


Fig. IV.4 : Vue en coupe de la pile expérimentale [5]

Il est possible de piloter les grandeurs d'entrée suivantes :

- Tension de pile  $U$  (V)
- Intensité  $i$  (A)
- Débits d'hydrogène  $n_{H_2}^a in$  et  $n_{H_2}^c in$  ( $mol.s^{-1}$ )
- Température de pile  $Tp$  ( $^{\circ}C$ )
- Températures des humidificateurs  $Tb$  ( $^{\circ}C$ )
- Durée de l'expérience (s)

Les grandeurs suivantes sont mesurées en temps réel :

- Masses des balances  $M_{H_2O}^a outcondLIQ$  et  $M_{H_2O}^c outcondLIQ$  (g) (selon configuration)
- Humidités relative  $HR^a inCAPT$  et  $HR^a outCAPT$  (selon configuration)
- Flux de chaleur échangés au niveau des canaux  $\Phi^a canal$  et  $\Phi^c canal$

La photo suivante illustre la pile expérimentale utilisée :

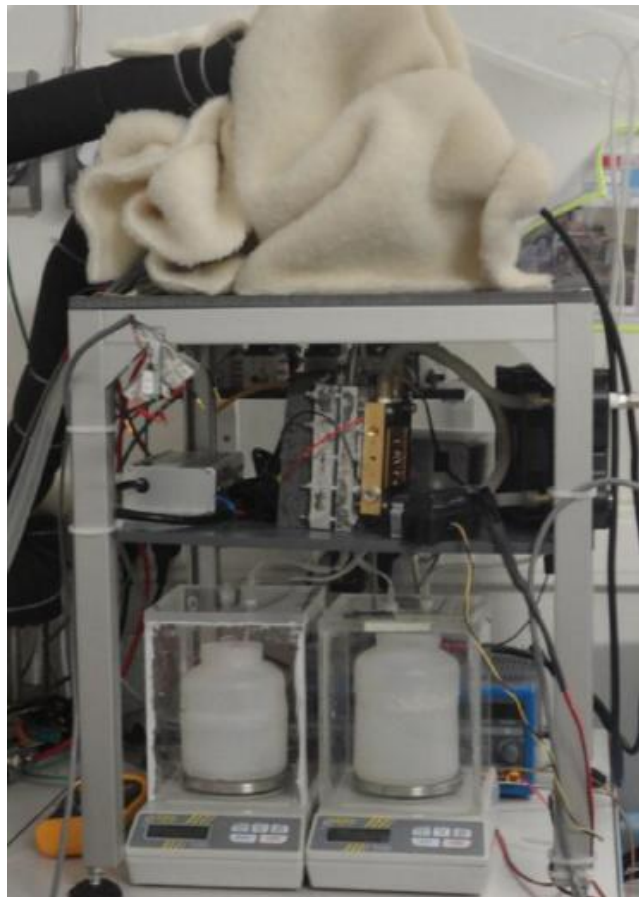


Fig. IV.5 : Illustration du banc expérimental

## v) Modélisation

### 1) Objectifs

Dans un premier temps, un modèle isotherme simplifié de la pile a été élaboré. Seul le flux électro-osmotique a été pris en compte ; le flux diffusif est négligé. Ce modèle sera utilisé dans le but de simuler les masses d'eau obtenues sur les balances à l'issue d'un intervalle de temps  $\Delta t$ . Il permettra de déterminer une première série de paramètres qui seront utilisés lors des premiers essais.

Dans un second temps, un autre modèle prenant en compte la diffusion sera utilisé afin d'exploiter les mesures réalisées sur le banc (inversion pour obtenir le coefficient électro-osmotique).

Enfin, les résultats finaux seront obtenus par un modèle non isotherme de la pile. En effet, la production et les échanges de chaleur dans la pile, ainsi que la résistance thermique intrinsèque à certains éléments de l'assemblage (membrane, couches de diffusion) peuvent avoir une incidence non négligeable sur les résultats obtenus. Une modélisation thermique sera donc réalisée.

### 2) Modélisation isotherme de la pile – diffusion de l'eau dans la membrane négligée

Un modèle isotherme de transport de l'eau par électro-osmose uniquement a été élaboré et mis en œuvre avec le logiciel Matlab.

L'objectif est de simuler les masses d'eau liquide mesurées expérimentalement par les balances au bout d'un intervalle de temps  $\Delta t$  donné en fonction de plusieurs paramètres que l'on imposera :

- Température de pile  $T_p$  ( $^{\circ}C$ ), température des condenseurs  $T_c$  ( $^{\circ}C$ ), température des humidificateurs  $T_b$  ( $^{\circ}C$ )
- Stœchiométries à l'anode  $STO_a$  et à la cathode  $STO_c$
- Coefficient électro-osmotique  $K_{drag}$
- Humidités relatives en sortie d'humidificateur  $HR^a_{outhum}$  et  $HR^c_{outhum}$
- Intensité surfacique  $j$  ( $A \cdot m^{-2}$ ) telle que  $j = i/S$  avec  $i$  la densité de courant ( $A/m^2$ ) et  $S$  la surface active ( $m^2$ )

Les différents flux d'eau circulant dans la pile expérimentale sont illustrés sur la figure suivante :

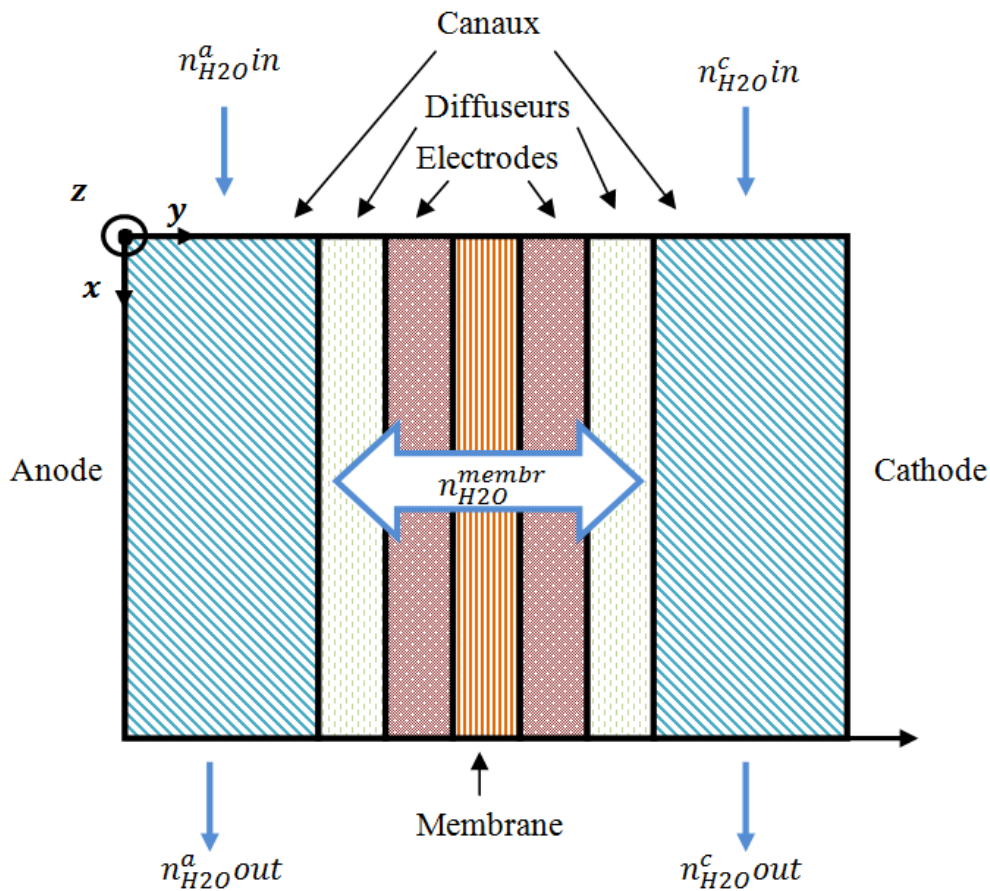


Fig. V.1 : Représentation des flux d'eau dans la pile

### Flux d'hydrogène

L'intensité surfacique ainsi que la stœchiométrie des gaz étant données, il est possible de calculer les flux d'hydrogène entrants :

$$\text{A l'anode : } n_{H_2}^a in = STOa * \frac{j * S}{2 * F} \quad (V.1) \quad F : \text{constante de Faraday} \\ ((A.S).mol^{-1})$$

$$\text{A la cathode : } n_{H_2}^c in = STOc * \frac{j * S}{2 * F} \quad (V.2)$$

En mode « pompe à protons », la circulation de courant dans la pile engendre une consommation d'hydrogène à l'anode et une production d'hydrogène à la cathode. Les flux d'hydrogène sortants s'expriment donc comme suit :

$$\text{A l'anode : } n_{H_2}^a out = (STOa - 1) * \frac{j * S}{2 * F} \quad (V.3)$$

$$\text{A la cathode : } n_{H_2}^c out = (STOc + 1) * \frac{j * S}{2 * F} \quad (V.4)$$

### Flux d'eau en entrée de pile

Afin de déterminer les flux d'eau entrants à partir des flux d'hydrogène, il est nécessaire d'utiliser les formules caractérisant l'air humide.

L'humidité absolue  $x$  d'un gaz s'écrit de la manière suivante :

$$x = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\dot{m}_{H_2}} = \frac{P_{H_2O} * M_{H_2O}}{P_{H_2} * M_{H_2}} \quad (V.5)$$

$x$  : humidité absolue ( $\frac{kg H_2O}{kg H_2}$ )

$\dot{m}$  : débit massique ( $kg.s^{-1}$ )

$n$  : Flux  $H_2O$  ;  $H_2$  ( $mol.s^{-1}$ )

Avec :

$$\dot{m} = n * M \quad (V.6)$$

$M$  : Masse molaire ( $kg.mol^{-1}$ )

On obtient alors :

$$\frac{n_{H_2O}}{n_{H_2}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (V.7)$$

La pression totale d'un gaz est égale à la somme des pressions partielles :

$$P_{tot} = P_{H_2} + P_{H_2O} \quad (V.8)$$

$P_{H_2O}$  ;  $P_{H_2}$  : pressions partielles de l'eau et de l'hydrogène ( $Pa$ )

On obtient finalement :

$$n_{H_2O} = n_{H_2} * \frac{HR * P_{sat_{H_2O}}(T)}{P_{tot} - HR * P_{sat_{H_2O}}(T)} \quad (V.9)$$

$P_{sat_{H_2O}}(T)$  : pression de vapeur saturante de l'eau à une température  $T$  ( $Pa$ )

$P_{tot}$  : pression du gaz ( $Pa$ )

Les gaz en sortie des humidificateurs étant saturés en humidité ( $HR = 1$ ) à la température des humidificateurs  $Tb$ , il est alors possible de déterminer les flux d'eau entrant dans la pile :

$$n_{H_2O}^a in = n_{H_2}^a in * \frac{P_{sat_{H_2O}}(Tb)}{P_{tot} - HR^a outhum * P_{sat_{H_2O}}(Tb)} \quad (V.10)$$

$$n_{H_2O}^c in = n_{H_2}^c in * \frac{P_{sat_{H_2O}}(Tb)}{P_{tot} - HR^c outhum * P_{sat_{H_2O}}(Tb)} \quad (V.11)$$

### Flux d'eau lié à l'électro-osmose

Le flux d'eau transporté de l'anode vers la cathode par électro-osmose est donné par la relation suivante :

$$nEO = Kdrag * \frac{j * S}{F} \quad (V.12)$$



### Flux d'eau en sortie de pile

Les flux d'eau en sortie de pile à l'anode et à la cathode sont calculés en effectuant la différence entre le flux d'eau entrant et le flux d'eau électro-osmotique (diffusion négligée). Le flux électro-osmotique étant toujours dirigé de l'anode vers la cathode, on obtient les relations suivantes :

$$n_{H_2O}^a outcell = n_{H_2O}^a in - nEO \quad (V.13)$$

$$n_{H_2O}^c outcell = n_{H_2O}^c in + nEO \quad (V.14)$$

En déterminant le flux maximal d'eau en sortie de pile à l'état vapeur, il est possible de déterminer le flux d'eau liquide en sortie dans le cas où la saturation serait atteinte dans la pile ( $HR = 1$ ) provoquant de la condensation :

$$n_{H_2O}^a outcellVAPmax = n_{H_2O}^a out * \frac{Psat_{H_2O}(Tp)}{P_{tot} - Psat_{H_2O}(Tp)} \quad (V.15)$$

$Tp$  : température  
de pile (°C)

$$n_{H_2O}^c outcellVAPmax = n_{H_2O}^c out * \frac{Psat_{H_2O}(Tp)}{P_{tot} - Psat_{H_2O}(Tp)} \quad (V.16)$$

Afin de déterminer si la saturation est atteinte dans la pile, il faut comparer le flux maximal d'eau en sortie de pile à l'état vapeur au flux d'eau sortant calculé précédemment. Si le flux sortant dépasse cette valeur maximale, alors il y a condensation, l'humidité relative en sortie de pile  $HRoutcell$  vaut 1, et le flux d'eau liquide correspond à la différence entre  $n_{H_2O} outcell$  et  $n_{H_2O} outcellVAPmax$ .

Si le flux d'eau sortant est inférieur à cette valeur limite, alors il n'y a pas condensation dans la pile. On peut alors à l'aide de la relation suivante déterminer l'humidité relative en sortie de pile :

$$HRoutcell = \frac{n_{H_2O} outcellVAP * P_{tot}}{Psat_{H_2O}(Tp) * (n_{H_2O} outcellVAP + n_{H_2O} out)} \quad (V.17)$$

L'objectif de ce modèle est de simuler en fonction des paramètres donnés la masse d'eau obtenue sur chaque balance pendant un intervalle de temps  $\Delta t$ .

Il sera donc nécessaire de déterminer préalablement le débit d'eau liquide en sortie de condenseur. En considérant l'installation parfaitement étanche, le débit d'eau en sortie de condenseur est identique au débit en sortie de pile.

Sachant que la saturation est atteinte en sortie de condenseur, le débit de vapeur résiduelle en sortie s'exprime comme suit :

$$n_{H_2O} outcondVAP = n_{H_2O} out * \frac{Psat_{H_2O}(Tc)}{P_{tot} - Psat_{H_2O}(Tc)} \quad (V.18)$$

Le débit d'eau liquide en sortie de condenseur et qui sera donc mesuré par les balances est le suivant :

$$n_{H_2O\ outcondLIQ} = n_{H_2O\ outcond} - n_{H_2O\ outcondVAP} \quad (V.19)$$

Il est alors possible de déterminer la masse d'eau sur chaque balance au bout d'un intervalle de temps  $\Delta t$ :

$$M_{H_2O\ outBAL} = n_{H_2O\ outcondLIQ} * \Delta t * Meau \quad (V.20)$$

### Résultats

Plusieurs essais ont été effectués en faisant varier l'intensité surfacique.

Les graphes suivants ont été réalisés en considérant ces paramètres :

- Température de condenseur : 20°C
- Température de pile : 60°C
- Température des humidificateurs : 60°C
- Stœchiométries anode et cathode de 20
- Coefficient électro-osmotique : 0,65
- Surface de pile : 25 cm<sup>2</sup>
- Intervalle de temps de mesure de l'eau dans les balances : 1h

Le graphe ci-dessous présente l'évolution des flux d'hydrogène en entrée et en sortie de pile :

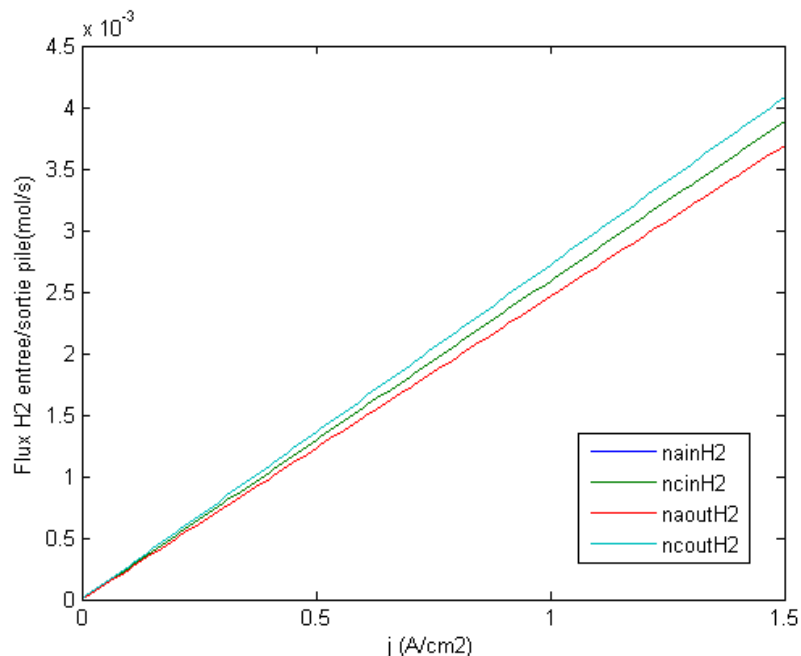
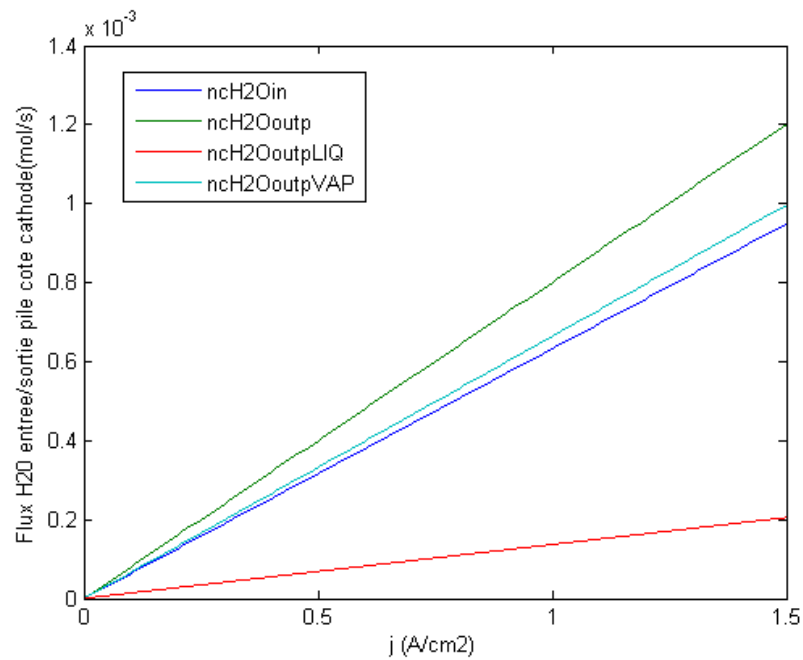


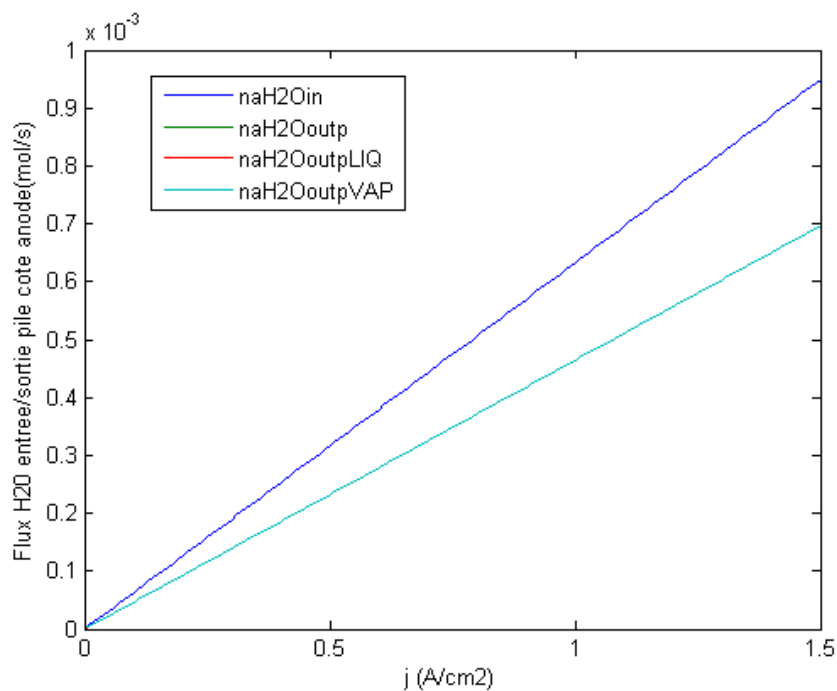
Fig. V.2 : Evolution du flux d'hydrogène en entrée et en sortie de pile

Les flux en entrée étant identiques, les courbes sont confondues; par ailleurs, on peut constater que le débit d'hydrogène en sortie de cathode est supérieur au débit d'hydrogène en sortie d'anode en raison du fonctionnement en mode « pompe à protons ».

Les deux graphes suivants mettent en évidence l'évolution des flux d'eau en entrée et en sortie de pile du côté anode et du côté cathode :



**Fig. V.3 : Evolution du flux d'eau en sortie de pile côté cathode**



**Fig. V.4 : Evolution du flux d'eau en sortie de pile côté anode**

Il est possible de constater que la saturation est atteinte du côté cathode, engendrant un flux d'eau liquide en sortie de pile. Par ailleurs, le flux d'eau en sortie de cathode est plus important qu'en sortie d'anode, en raison du flux électro-osmotique.

Les humidités relatives sont mises en évidence sur le graphe ci-dessous :

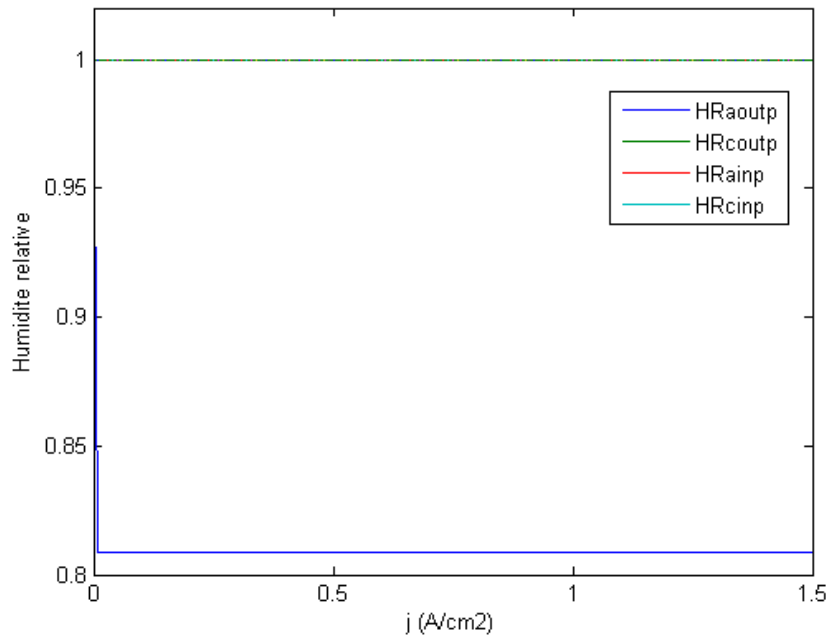


Fig. V.5 : Evolution de l'humidité relative en entrée et en sortie de pile

L'hydrogène est saturé en eau en entrée de pile et en sortie de cathode ; cependant un assèchement se produit à l'anode.

En effet, la pile fonctionnant en mode pompe à protons, la consommation d'hydrogène à l'anode est proportionnelle à l'intensité, tout comme le flux électro-osmotique, qui assèche le côté anode.

Le couplage de ces deux effets explique donc le fait que l'humidité relative côté anode reste constante quelque la variation de la densité de courant.

Le flux électro-osmotique, drainant l'eau du côté anode vers le côté cathode, engendre donc un assèchement du côté anode, et de la condensation du côté cathode (la saturation est atteinte).

Le graphe suivant montre l'évolution des flux d'eau en sortie condenseur, et le flux électro-osmotique.

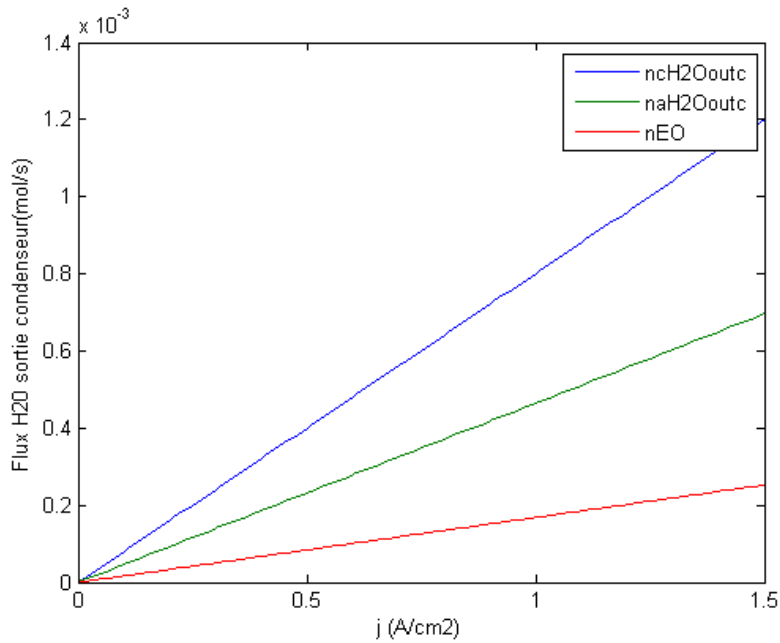


Fig. V.6 : Evolution des flux d'eau en sortie de condenseur

Sur le graphe ci-dessus, on peut constater que la différence existant entre les flux d'eau en sortie de condenseur côté anode et côté cathode correspond bien au flux électro-osmotique.

La figure ci-dessous met en évidence l'évolution de la masse d'eau liquide obtenue dans chaque balance pour un intervalle de temps  $\Delta t = 1h$  :

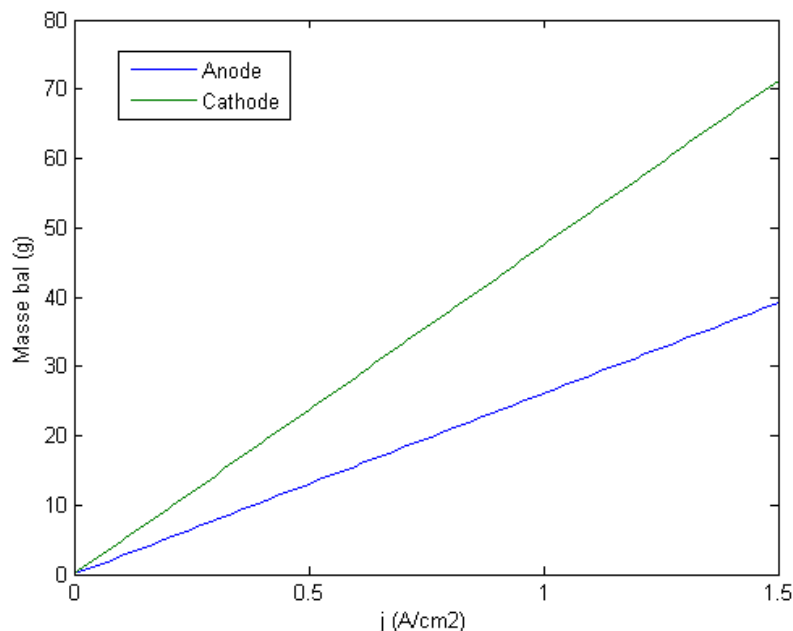


Fig. V.7 : Masses obtenues dans chaque balances pour  $\Delta t = 1h$

Comme nous pouvons le constater, l'évolution de la masse dans les balances en fonction de l'intensité surfacique est linéaire. Par ailleurs, la masse recueillie dans la balance côté anode

est plus faible qu'à la cathode ; cette différence est engendrée par le flux électro-osmotique qui draine l'eau présente du côté anode vers le côté cathode

Ce modèle a permis de tester plusieurs combinaisons de paramètres afin de déterminer les conditions expérimentales (durée de chaque essai, gamme d'intensités, stœchiométries, température de pile et des humidificateurs).

Si les hypothèses énoncées précédemment sont vérifiées (pas de diffusion, température de pile homogène), il est alors possible de déterminer le coefficient électro-osmotique à partir des mesures des balances en modifiant ce modèle.

### **3) Modèle d'inversion : prise en compte de la diffusion de l'eau dans la membrane et modélisation non isotherme**

Afin de déterminer à partir des essais réalisés le coefficient électro-osmotique, un modèle d'inversion a été réalisé. Comme nous l'avons vu précédemment, le flux d'eau traversant la membrane est la résultante de deux phénomènes de transport : l'électro-osmose et la diffusion. Pour déterminer expérimentalement le coefficient électro-osmotique, il est donc nécessaire de découpler ces deux phénomènes.

#### *Calcul des flux d'hydrogène et des flux d'eau*

Le flux d'eau traversant la membrane est calculé en effectuant la différence entre le flux d'eau entrant et le flux d'eau sortant dans chaque canal. Les flux d'hydrogène en entrée et en sortie de pile et les flux d'eau en entrée seront calculés comme indiqué dans la partie précédente. Sur le banc, les flux d'eau en sortie de pile ont été déterminés de deux manières différentes.

Dans un premier temps, deux balances ont été placées en sortie des condenseurs afin de recueillir l'eau liquide tel que défini sur le schéma IV.2. Le débit résiduel sous forme de vapeur est estimé en considérant que les gaz humides en sortie de condenseur sont saturés en humidité. Compte-tenu du comportement discret de la mesure, ces dernières sont filtrées à l'aide d'une interpolation linéaire.

La figure suivante met en évidence le résultat obtenu par une balance et son approximation réalisée à l'aide de l'interpolation linéaire.

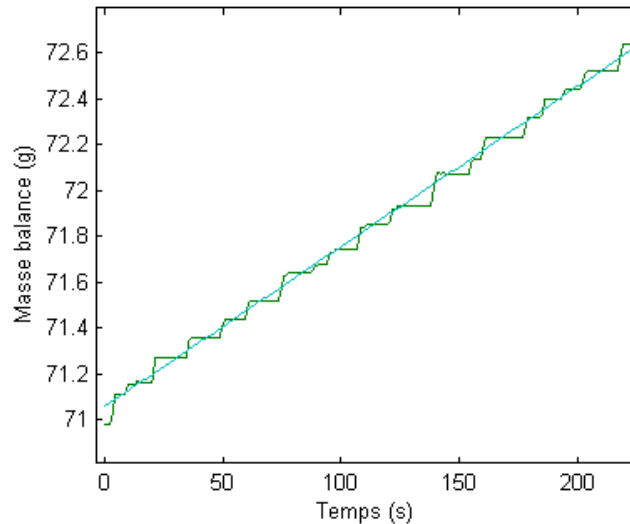


Fig. V.8 : Détail sur l'acquisition de la masse d'eau dans une balance

Dans un second temps, le montage détaillé précédemment utilisant les capteurs d'humidité au lieu des balances a été utilisé. En effet, lors d'essais à faible stoechiométrie, le débit d'eau liquide en sortie de pile n'était pas suffisant pour assurer des temps d'acquisition raisonnables.

Les balances n'étant pas présentes dans ce cas, les flux d'eau en sortie de pile seront donc calculés différemment.

Il sera tout d'abord nécessaire de recalculer l'humidité relative en sortie de pile côté anode. En effet, la valeur de l'humidité relative fournie par le capteur situé en aval de la pile est donnée à une température légèrement supérieure à celle de la pile  $T_{captOUT}$ . En effet, ceci est nécessaire afin de ne jamais atteindre la saturation pour éviter toute condensation dans le capteur qui engendrerait des mesures erronées.

Dans le cas où la température de pile  $T_p$  est comprise entre 60 et 80°C, la température de surchauffe des gaz est de 80°C ; lorsque la température de pile  $T_p$  est comprise entre 88°C et 92°C, la température de surchauffe des gaz est de 95°C.

La relation suivante permet donc de recalculer l'humidité relative en sortie de pile :

$$HR^a_{outcell} = HR^a_{outcapt} * \frac{Psat_{H_2O}(T_{captOUT})}{Psat_{H_2O}(T_p)} \quad (V.21)$$

Le capteur d'humidité en sortie de pile étant légèrement surchauffé par rapport à la pile, dans le cas où la valeur mesurée serait voisine de 1, la formule précédente permettant de recalculer l'humidité relative en sortie de pile pourrait avoir pour résultat une valeur supérieure à 1, ce qui est physiquement impossible. Afin de corriger ceci, le programme Matlab a été conçu pour ramener automatiquement à 1 cette valeur dans ce cas.

Le flux d'eau en sortie de pile et le flux d'eau traversant la membrane seront déterminés comme suit :

$$n_{H_2O}^a outcell = n_{H_2}^a out * \frac{HR^a outcapt * Psat_{H_2O}(TcaptOUT)}{P_{tot} - HR^a outcapt * Psat_{H_2O}(TcaptOUT)} \quad (V.22)$$

$$n_{H_2O} membr = n_{H_2O}^a incell - n_{H_2O}^a outcell \quad (V.23)$$

Le flux d'eau déterminé sera alors, tout comme dans la partie précédente, comparé à un flux d'eau maximal en sortie de pile sous forme de vapeur, et la différence sera comptabilisée comme un flux d'eau liquide en sortie de pile.

Aucun dispositif de mesure n'étant installé à la cathode, le flux d'eau en sortie de cathode sera donc calculé à partir du flux traversant la membrane :

$$n_{H_2O}^c outcell = n_{H_2O}^c incell + n_{H_2O} membr \quad (V.24)$$

#### Calcul de l'humidité relative moyenne dans les canaux

L'humidité relative en entrée et en sortie de canal sera déterminée selon la même méthode que celle exposée dans la partie précédente.

Cependant, lors de cette étude expérimentale, le flux d'eau lié à la diffusion sera comptabilisé. Ce flux de diffusion sera modélisé par la loi de Fick, qui tient compte d'un gradient de concentration en eau.

Pour cela, nous avons considéré le calcul d'une humidité relative moyenne.

La pile a donc été découpée en  $n$  tranches notées  $k$  dans la direction  $x$  conformément au schéma V.1. L'humidité relative a ensuite été recalculée en chaque point.

Il a tout d'abord fallu déterminer en chaque point de la pile les flux d'eau et les flux d'hydrogène.

Connaissant les flux d'eau entrants et sortants, nous avons fait l'hypothèse que l'évolution des ces flux à travers la pile était linéaire.

La relation suivante permet de déterminer en tout point selon  $x$  les flux d'hydrogène :

$$n_{H_2}^a cell(x) = n_{H_2}^a incell - \frac{j}{2 * F} * L * x \quad (V.25) \quad L : \text{largeur du canal (m)}$$

$$n_{H_2}^c cell(x) = n_{H_2}^c incell + \frac{j}{2 * F} * L * x \quad (V.26) \quad x : \text{position considérée du canal (m)}$$

Les flux d'eau dans la pile sont calculés comme suit :

$$n_{H_2O}^a cell(x) = n_{H_2O}^a in + \frac{L * (n_{H_2O}^a out - n_{H_2O}^a in)}{S} * x \quad (V.27)$$



$$n_{H_2O}^c cell(x) = n_{H_2O}^c in + \frac{L * (n_{H_2O}^c out - n_{H_2O}^c in)}{S} * x \quad (V.28)$$

A partir des flux calculés en chaque « tranche » des canaux, il est possible de déterminer l'humidité relative en chaque point à l'aide de la relation suivante :

$$HR^a cell(x) = \frac{n_{H_2O}^a cell(x) * P_{tot}}{P_{sat_{H_2O}}(T_p) * (n_{H_2O}^a cell(x) + n_{H_2}^a cell(x))} \quad (V.29)$$

$$HR^c cell(x) = \frac{n_{H_2O}^c cell(x) * P_{tot}}{P_{sat_{H_2O}}(T_p) * (n_{H_2O}^c cell(x) + n_{H_2}^c cell(x))} \quad (V.30)$$

La relation précédente, permettant de déterminer HR, pouvant conduire à une humidité relative calculée supérieure à 1 en cas de condensation, une boucle a été programmée sous Matlab afin d'assurer une humidité relative inférieure ou égale à 1.

L'humidité relative moyenne dans les canaux sera obtenue en effectuant la moyenne de l'humidité relative déterminée en chaque point :

$$HR_{cellMOY} = \frac{1}{n} * \sum_{k=1}^n HR_{cell}(k) \quad (V.31)$$

#### Détermination du coefficient électro-osmotique par inversion

L'objectif principal de cette étude est de retrouver le coefficient électro-osmotique  $K_{drag}$  à partir des grandeurs relevées sur le banc expérimental.

Dans le premier cas pour lequel deux balances sont employées, la masse obtenue dans chaque balance pendant un intervalle de temps  $\Delta t$  peut s'écrire :

$$M_{H_2O}^a outcondLIQ = \Delta t * M_{eau} * n_{H_2O}^a outcondLIQ \quad (V.32)$$

$$M_{H_2O}^c outcondLIQ = \Delta t * M_{eau} * n_{H_2O}^c outcondLIQ \quad (V.33)$$

Le flux d'eau liquide en sortie de condenseur correspond à la différence entre le flux d'eau total et le flux d'eau résiduel sous forme de vapeur. Ce dernier sera estimé tel que décrit dans la partie précédente.

$$n_{H_2O}^a outcondLIQ = n_{H_2O}^a outcond - n_{H_2O}^a outcondVAP \quad (V.34)$$

$$n_{H_2O}^c outcondLIQ = n_{H_2O}^c outcond - n_{H_2O}^c outcondVAP \quad (V.35)$$

Le flux d'eau total en sortie de pile est égal à la différence entre le flux d'eau en entrée de pile et les flux électro-osmotique et diffusif. Les flux traversant la membrane sont comptés positivement lorsqu'ils sont orientés de l'anode vers la cathode.

$$n_{H_2O}^a outcond = n_{H_2O}^a outcell = n_{H_2O}^a in - n_{EO} - n_{diff} \quad (V.36)$$

$$n_{H_2O}^c outcond = n_{H_2O}^c outcell = n_{H_2O}^c in + n_{EO} + n_{diff} \quad (V.37)$$

Avec :

$$nEO = Kdrag * \frac{i}{F} \quad (V.38)$$

Le calcul du flux diffusif sera décrit plus tard dans ce rapport.

Après combinaison et résolution de ces équations, on obtient une forme exprimant la masse d'eau obtenue dans chaque balance pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$  en fonction des différents paramètres et grandeurs mesurées de l'expérience :

$$Kdrag^a = - \frac{F * [Ma - \Delta t * Meau * n_{H2O}^{a,in} + \Delta t * Meau * n_{H2O}^{a,outcondVAP} + \Delta t * Meau * n_{H2O}^{diff}]}{\Delta t * i * Meau} \quad (V.39)$$

$$Kdrag^c = \frac{F * [Mc - \Delta t * Meau * n_{H2O}^{c,in} + \Delta t * Meau * n_{H2O}^{c,outcondVAP} - \Delta t * Meau * n_{H2O}^{diff}]}{\Delta t * i * Meau} \quad (V.40)$$

Dans le second cas pour lequel seuls les capteurs d'humidité à l'anode sont employés, le flux électro-osmotique est exprimé comme suit :

$$n_{H2O}^{membr} = nEO + n_{H2O}^{diff} \quad (V.41)$$

On obtient alors :

$$Kdrag = (n_{H2O}^{membr} - n_{H2O}^{diff}) * \frac{F}{i} \quad (V.42)$$

Le flux diffusif, déterminé à l'aide de la loi de Fick, dépend principalement du coefficient de diffusion et du gradient de concentration en eau. Afin d'estimer plus précisément ces deux paramètres, il sera nécessaire de connaître le niveau d'hydratation de la membrane mais aussi sa température. En effet, l'humidité relative au voisinage de la membrane est influencée par la température, tout comme le coefficient de diffusion qui varie, lui aussi, en fonction de la température.

Un modèle thermique a donc été élaboré, puis la diffusion de l'eau dans les couches de diffusion a été prise en compte.

### Modèle thermique

Les humidités relatives et les températures déterminées et/ou mesurées jusqu'à présent dans la pile correspondaient aux canaux. Cependant des sources de chaleur existent dans la pile (effet Joule, sorption de l'eau...). Une uniformité de la température dans la pile correspondrait d'un point de vue modélisation à des résistances thermiques nulles des différents éléments (membrane, électrodes, diffuseurs).

Afin d'estimer plus précisément la température au voisinage de la membrane dans le but de recalculer l'humidité relative aux interfaces avec les électrodes, un modèle thermique a été élaboré.

Le banc instrumenté permet de mesurer les flux de chaleur échangés au niveau des canaux à l'interface avec les systèmes de régulation de température de la pile. La température de la pile au niveau des canaux est également mesurée (asservissement en température).

Le modèle thermique suivant a donc été élaboré :

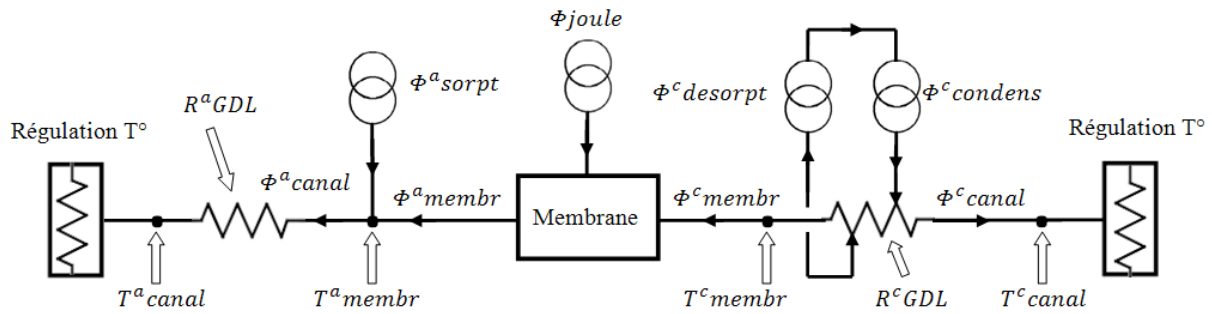


Fig. V.9 : Modèle thermique de la pile à combustible expérimentale

La résistance thermique des électrodes est négligée (épaisseur très faible : environ 50  $\mu\text{m}$ ), seule celle des couches de diffusion (GDL : Gaz Diffusion Layer) sont prises en compte (épaisseur : environ 200 à 400  $\mu\text{m}$ ). Les plaques d'alimentation (canaux) sont supposées à température constante (asservissement), leur résistance thermique a été également négligée.

Les températures  $T^a canal$  et  $T^c canal$  correspondent donc à la température de pile imposée  $T_p$ .

Les flux de chaleur  $\Phi^a canal$  et  $\Phi^c canal$  sont mesurés à l'aide des fluxmètres présentés précédemment.

La température des gaz entrants n'étant pas forcément identique à la température de la pile, et la maquette expérimentale n'étant pas adiabatique, il existe un flux de chaleur lié aux pertes avec le milieu ambiant ; le système de régulation thermique doit donc apporter de la chaleur à la pile pour compenser cet échange thermique.

Ce flux lié aux pertes avec le milieu ambiant est mesuré lors d'un essai à vide ( $i = 0 \text{ A}$ ) ; les flux de chaleur nets ( $\Phi^a canal$  et  $\Phi^c canal$ ) correspondent donc à la différence entre les flux de chaleur en charge et les flux de chaleur à vide.  $\Phi^a canal$  et  $\Phi^c canal$  seront comptés positivement lorsque le flux de chaleur est dirigé de la pile vers le milieu extérieur.

Connaissant le flux traversant le canal anodique  $\Phi^a canal$  et la température  $T^a canal$ , il est possible de déterminer la température interfaciale anodique de la membrane notée  $T^a membr$  à l'aide de la relation suivante :

$$T^a membr = T^a canal + R_{GDL} * \Phi^a canal \quad (\text{V.43})$$

Une recherche bibliographique [5] a permis de quantifier la conductivité thermique des GDL  $\lambda_{GDL}$  :

$$\lambda_{GDL} = 0,25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{V.44}) \quad [5]$$

Connaissant la surface active de la pile et l'épaisseur des GDL, il est possible de déterminer la résistance thermique équivalente :

$$R_{GDL} = \frac{e_{GDL}}{\lambda_{GDL} * S} \quad (V.45)$$

$e_{GDL}$  : épaisseur GDL (m)  
 $R_{GDL}$  : résistance thermique GDL ( $K.W^{-1}$ )

Afin de calculer  $T^c_{membr}$ , il sera nécessaire de prendre en compte plusieurs phénomènes supplémentaires.

Tout d'abord, le flux d'eau circulant à travers la membrane est toujours sous forme liquide.

Si l'eau à l'interface avec la membrane est à l'état vapeur, un phénomène de sorption va se produire pour que cette eau sous forme de vapeur puisse traverser la membrane, dégageant un flux de chaleur  $\Phi_{sorpt}$ . A l'inverse, si l'eau sortant de la membrane arrive dans un milieu non saturé en humidité, un phénomène de désorption se produira, absorbant une quantité de chaleur  $\Phi_{desorpt}$ .

Le flux de chaleur mis en jeu par le phénomène de sorption est directement lié au flux d'eau. Il est exprimé par la relation suivante :

$$\Phi_{sorpt} = -\Phi_{desorpt} = n_{H_2O} membr * M_{eau} * L_{vH_2O} \quad (V.46)$$

$L_{vH_2O}$  : chaleur latente de vaporisation de l'eau à 1 bar ( $J.Kg^{-1}$ )

Avec :  $L_{vH_2O} = 2258 * 10^3 J.Kg^{-1} \quad (V.47)$

Lors du fonctionnement de la pile en mode « pompe à protons », le flux d'eau lié à l'électro-osmose engendre une diminution de la quantité d'eau à l'anode ce qui a pour effet de diminuer l'humidité relative.

Dans ce cas, lorsque  $HR < 1$ , le flux de chaleur lié à la sorption côté anode s'écrit alors :

$$\Phi^a_{sorpt} = \Phi_{sorpt} \quad (V.48)$$

A la cathode, la condensation peut avoir lieu partiellement ou totalement selon l'état d'hydratation de l'interface de la membrane, de l'électrode, des couches poreuses et du canal. En cas de légère surchauffe de la membrane, engendrant une humidité relative plus faible, la désorption peut avoir lieu à l'interface avec l'électrode mais un phénomène de condensation peut à nouveau se produire dans les couches de diffusion ou dans le canal au cas où la saturation serait atteinte.

Par ailleurs, dans le cas où la saturation n'est pas atteinte à la cathode, et donc que la désorption a intégralement lieu à l'interface de la membrane et non dans les couches poreuses, il est alors possible de déterminer directement  $T^c_{membr}$  :

$$T^c_{membr} = T^c_{canal} + R^c_{GDL} * \Phi^c_{canal} \quad (V.49)$$

La connaissance de ces flux de sorption permet de déterminer les flux de chaleur échangés par la membrane  $\Phi^a_{membr}$  et  $\Phi^c_{membr}$ .

Afin de calculer la température interfaciale de la membrane du côté cathodique, il sera nécessaire de déterminer  $\Phi^c membr$  à partir de  $\Phi^a membr$ , et donc de modéliser les phénomènes en jeu dans la membrane elle-même.

La membrane étant soumise de part et d'autre à une différence de potentiel électrique, sa résistance ohmique  $RmembrELEC$  étant non nulle, un courant va donc la traverser et produire de la chaleur par effet Joule :

$$\Phi_{joule} = RmembrELEC * i^2 \quad (V.50)$$

La résistance protonique de la membrane peut être déterminée à partir de sa conductivité protonique. Cette dernière peut être estimée à l'aide du polynôme suivant :

$$\sigma_{membr} = e + f * HRmembr + g * HRmembr^2 + h * HRmembr^3 \quad (V.51) \quad [2]$$

L'humidité relative  $HRmembr$ , sera considérée comme étant la moyenne des humidités relatives dans les 2 canaux.

$$HRmembr = \frac{HR^a cellMOY + HR^c cellMOY}{2} \quad (V.52)$$

La conductivité protonique est fonction de la nature de la membrane et de sa température ; les coefficients du polynôme ci-dessus sont disponibles dans le tableau suivant avec une membrane Nafion N115:

N115				
$T_{dry} = 60^\circ C$				
T (°C)	e	f	g	h
30	-0.0111	0.0860	-0.1477	0.1464
40	-0.0107	0.0850	-0.1390	0.1519
50	-0.0052	0.0474	-0.0512	0.1065
60	-0.0088	0.0730	-0.1007	0.1407
70	-0.0204	0.1645	-0.2947	0.2808
80	-0.0291	0.2361	-0.4609	0.4098
100	-0.0230	0.1841	-0.3150	0.3000
110	-0.0223	0.2100	-0.3982	0.3985

Tableau V.1 : Détermination de la conductivité protonique de la membrane en fonction de l'humidité relative : coefficients du polynôme (valable pour  $0,2 < HRmembr < 0,95$ ) [2]

Dans le cas où la température considérée ne figurait pas dans le tableau ci-dessus, une interpolation linéaire a été réalisée afin de déterminer les différents coefficients.

Il est alors possible d'exprimer la résistance ohmique de la membrane  $RmembrELEC$  à partir de sa conductivité  $\sigma_{membr}$  :

$$RmembrELEC = \frac{e_{membr}}{\sigma_{membr} * S} \quad (V.53)$$

Afin d'inclure le terme source par effet Joule dans la modélisation en utilisant l'analogie des résistances thermiques, nous l'avons considéré comme étant un flux de chaleur injecté dans un pont diviseur composé de deux résistances thermiques égales à la résistance thermique de la membrane  $R_{membr}$ .

Cette modélisation est illustrée par le schéma suivant :

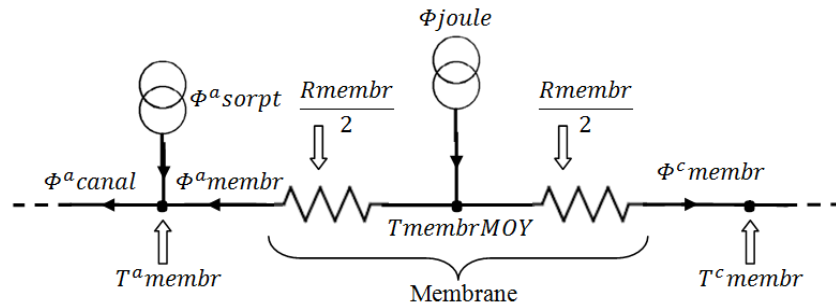


Fig V.10 : Détail de la modélisation thermique de la membrane

Il est possible de déterminer  $T_{membrMOY}$  à partir des équations suivantes :

$$T_{membrMOY} = T^{a\ membr} + \Phi^{a\ membr} * \frac{R_{membr}}{2} \quad (V.54)$$

$$T_{membrMOY} = T^{c\ membr} + \Phi^{c\ membr} * \frac{R_{membr}}{2} \quad (V.55)$$

De plus :

$$\Phi^{c\ membr} = \Phi^{joule} - \Phi^{a\ membr} \quad (V.56)$$

En combinant ces équations, on obtient finalement l'expression suivante de  $T^{c\ membr}$  :

$$T^{c\ membr} = T^{a\ membr} + \Phi^{a\ membr} * R_{membr} - \frac{R_{membr}}{2} * \Phi^{joule} \quad (V.57)$$

Il est alors possible de déterminer  $T^{c\ membr}$  de deux manières différentes ce qui permet de contrôler les résultats obtenus.

### Prise en compte de la diffusion dans les GDL

Comme nous l'avons vu précédemment, le modèle thermique établi permet de recalculer la température au voisinage de la membrane dans le but d'estimer plus précisément le niveau d'hydratation de la membrane. Ce niveau d'hydratation peut être exprimé en termes de concentration en eau.

Afin d'affiner davantage le modèle, l'effet des couches de diffusion sur la concentration en eau au niveau de la membrane sera pris en compte. Le transfert de l'eau dans les couches de diffusion sera considéré comme étant uniquement diffusif.

Le flux d'eau à l'état vapeur dans les couches de diffusion sera donc modélisé par la loi de Fick :

$$n_{H_2O} vap = -D * S * \frac{\partial C}{\partial z} \quad (V.58)$$

Cette relation n'est valable que pour des concentrations en eau inférieures ou égales à la saturation en humidité :

$$C_{max} = \frac{P_{sat_{H_2O}}(T_{elec})}{R * T_{elec}} \quad (V.59) \quad T_{elec} : \text{température de l'électrode (K)}$$

En écrivant la loi de Fick pour les couches de diffusion, on obtient :

$$|n_{H_2O} membr| = |n_{H_2O} GDL vap| = -D_{GDL} * S * \frac{C_{H_2O} elec - C_{H_2O} canal}{e_{GDL}} \quad (V.60)$$

Le flux diffusif  $n_{H_2O} GDL vap$  est compté positivement de l'électrode vers le canal.

La diffusion dans les électrodes est négligée, donc :

$$C_{H_2O}^a elec = C_{H_2O}^a membr \quad (V.61) \quad C_{H_2O} : \text{concentration en}$$

$$C_{H_2O}^c elec = C_{H_2O}^c membr \quad (V.62) \quad \text{eau (mol. m}^{-3}\text{)}$$

Une conversion de l'humidité relative vers une concentration en eau est alors nécessaire.

En appliquant la loi des gaz parfaits, il est possible d'exprimer la concentration en eau en fonction de la pression partielle de l'eau  $P_{H_2O}$  et de la température de pile  $Tp$  :

$$C_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{R * Tp} \quad (V.63)$$

La pression partielle  $P_{H_2O}$  peut être exprimée en fonction de l'humidité relative  $HR$  :

$$P_{H_2O} = HR * P_{sat_{H_2O}}(Tp) \quad (V.64)$$

Il est alors possible de déterminer la concentration en eau moyenne dans les canaux :

$$C_{H_2O}^a canalMOY = \frac{HR^a cellMOY * P_{sat_{H_2O}}(Tp)}{R * Tp} \quad (V.65)$$

$$C_{H_2O}^c canalMOY = \frac{HR^c cellMOY * P_{sat_{H_2O}}(Tp)}{R * Tp} \quad (V.66)$$

En appliquant la loi de Fick, on peut obtenir la concentration d'eau moyenne à l'interface de la membrane :

$$C_{H_2O}^a membr = C_{H_2O}^a canalMOY - \frac{n_{H_2O} membr * e_{GDL}}{D_{GDL} * S} \quad (V.67)$$

$$C_{H_2O}^c membr = C_{H_2O}^c canalMOY + \frac{n_{H_2O} membr * e_{GDL}}{D_{GDL} * S} \quad (V.68)$$

### Calcul de l'humidité relative corrigée à l'interface de la membrane

Tout d'abord, à l'aide du modèle thermique précédemment élaboré, il est possible de recalculer les pressions de vapeur saturante de l'eau au voisinage de la membrane.

Il est alors possible en appliquant à nouveau la loi des gaz parfaits de déterminer l'humidité relative au niveau de la membrane :

$$HR^a membrMOY = \frac{C_{H_2O}^a membr * R * (T^a membr + 273,15)}{P_{sat_{H_2O}}(T^a membr)} \quad (V.69)$$

$$HR^c membrMOY = \frac{C_{H_2O}^c membr * R * (T^c membr + 273,15)}{P_{sat_{H_2O}}(T^c membr)} \quad (V.70)$$

### Calcul du flux diffusif

Le flux d'eau traversant la membrane par diffusion a été modélisé par la loi de Fick écrite dans la direction y (voir schéma p.15) :

$$n_{H_2O} diff = -Dm * S * \frac{dC(y)}{dy} \quad (V.71)$$

La teneur en eau  $\lambda$  d'une membrane est définie comme étant le nombre de molécules d'eau présentes par site sulfoné de la chaîne polymère :

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}} \quad (V.72)$$

Il est possible d'exprimer la teneur en eau  $\lambda$  à partir de la concentration en eau dans la membrane  $C_{H_2O} membr$  en utilisant la masse équivalente de la membrane  $EW$  et la masse volumique de la membrane sèche  $\rho_{dry}$  :

$$\lambda = \frac{EW}{\rho_{dry}} * C_{H_2O} membr \quad (V.73)$$

$EW = 1100 \text{ g. (mol}_{SO_3^-})^{-1}$  : masse de la membrane par moles de sites actifs

$\rho_{dry} = 2,020 \text{ g. m}^{-3}$  : masse volumique de la membrane sèche

La loi de Fick peut être mise sous la forme suivante ; le flux diffusif est compté positivement lorsqu'il est orienté de l'anode vers la cathode :

$$n_{H_2O} diff = Dm * S * \frac{\rho_{dry}}{EW} * \frac{\lambda a - \lambda c}{e_{membr}} \quad (V.74)$$



En fonctionnement normal, avec la production d'eau à la cathode et l'électro-osmose, le niveau d'hydratation de la cathode a tendance à être important tandis qu'un assèchement se produit à l'anode. Le gradient de concentration en eau induit donc un flux d'eau par diffusion allant de la cathode vers l'anode que l'on appelle alors rétrodiffusion.

Le sens positif du flux d'eau traversant la membrane étant par convention dirigé de l'anode vers la cathode, s'il y a rétrodiffusion, alors le flux d'eau prendra une valeur négative.

Afin de déterminer le flux d'eau par diffusion, il sera nécessaire de déterminer la teneur en eau de la membrane  $\lambda$  à partir de l'humidité relative.

Pour cela, l'isotherme de sorption présentée sur la figure II.1 a été utilisée.

Le coefficient de diffusion  $Dm$  a été déterminé à partir de la littérature.

Le modèle de Costamagna [6] a été retenu pour les essais. Il tient compte à la fois de l'évolution de la teneur en eau mais aussi de la température. Voici son expression :

$$Dm(\lambda, T) = (5,1 - 0,66 * \lambda + 0,052 * \lambda^2 - 0,0013 * \lambda^3) * 10^{-10} * \exp \left[ 2416 * \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] (m^2 \cdot s^{-1}) \quad (V.75)$$

L'isotherme de sorption nous permet de déterminer les teneurs en eau de la membrane aux interfaces avec l'anode et la cathode en fonction des humidités relatives  $HR^a membrMOY$  et  $HR^c membrMOY$ .

Le coefficient de diffusion a été calculé à la teneur en eau en moyenne :

$$\lambda_{membrMOY} = \frac{\lambda^a + \lambda^c}{2} \quad (V.76)$$

Par ailleurs, il est possible d'exprimer le coefficient de diffusion selon Costamagna sous la forme suivante :

$$Dm(\lambda, T) = Dm_{303K}(\lambda) * \exp \left[ 2416 * \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] (m^2 \cdot s^{-1}) \quad (V.77)$$

Avec :

$$Dm_{303K}(\lambda) = (5,1 - 0,66 * \lambda + 0,052 * \lambda^2 - 0,0013 * \lambda^3) * 10^{-10} (m^2 \cdot s^{-1}) \quad (V.78)$$

Comme il est possible de le constater sur le graphe de la figure V.11, le coefficient de diffusion varie peu pour des teneurs en eau comprises entre  $5 < \lambda < 22$ . Il a donc été choisi de calculer une valeur moyenne du coefficient de diffusion à 303 K correspondant à cette plage de teneurs en eau.

$$Dm_{303K moy} = \frac{1}{22 - 5} * \int_5^{22} Dm_{303K}(\lambda) * d\lambda \quad (V.79)$$

On obtient alors :

$$Dm_{303K moy} = 2,452 * 10^{-10} (m^2 \cdot s^{-1}) \quad (V.80)$$

La figure suivante présente l'évolution du coefficient de diffusion selon Costamagna en fonction de la teneur en eau  $\lambda$  et de la température  $T$  :

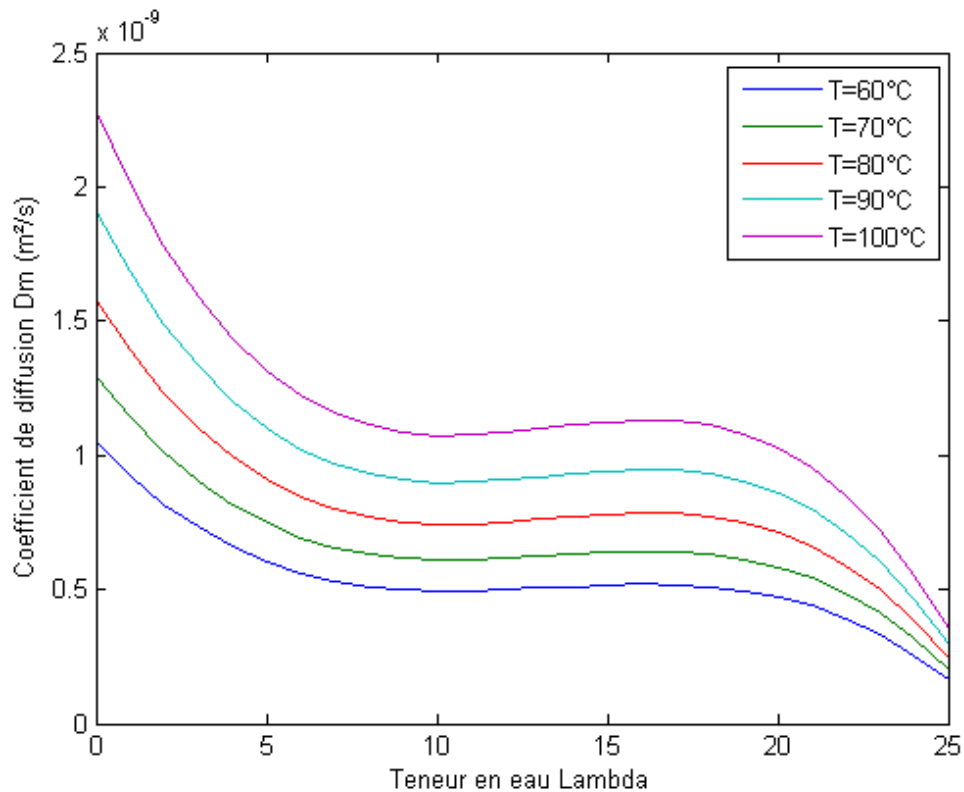


Fig V.11 : Evolution du coefficient de diffusion selon Costamagna [6]

### Bilan thermique de la pile expérimentale

Afin de vérifier les mesures obtenues à l'aide des fluxmètres, un bilan thermique a été réalisé à partir des mesures expérimentales. Un bilan thermique théorique déterminé à partir des enthalpies a aussi été réalisé afin de vérifier la cohérence des mesures expérimentales.

En amont de la pile, les gaz sont surchauffés à une température  $T_{surch}$  dans les flexibles à l'aide d'un cordon chauffant pour éviter toute condensation.

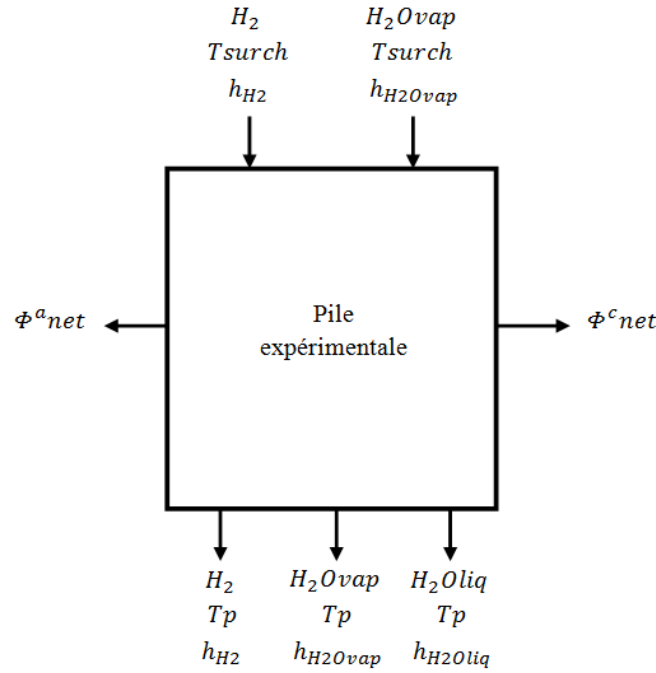


Fig V.12 : Bilan enthalpique de la pile expérimentale

Dans cette partie, les flux entrants dans la pile seront comptés positivement, et les flux sortants seront comptés négativement.

Les enthalpies de formation ( $J.mol^{-1}$ ) ont été déterminées comme suit :

$$h_{H_2}(T_{surch}) = Cp_{H_2} * M_{H_2} * (T_{surch} - 25) \quad (V.81)$$

$$h_{H_2}(T_p) = Cp_{H_2} * M_{H_2} * (T_p - 25) \quad (V.82)$$

$$h_{H_2Ovap}(T_{surch}) = \Delta h_{vap}^0 + Cp_{H_2Ovap} * M_{H_2O} * (T_{surch} - 25) \quad (V.83)$$

$$h_{H_2Ovap}(T_p) = \Delta h_{vap}^0 + Cp_{H_2Ovap} * M_{H_2O} * (T_p - 25) \quad (V.84)$$

$$h_{H_2Oliq}(T_p) = \Delta h_{liq}^0 + Cp_{H_2Oliq} * M_{H_2O} * (T_p - 25) \quad (V.85)$$

$M_{H_2}$  : Masse molaire de l'hydrogène ( $g.mol^{-1}$ )

$M_{H_2O}$  : Masse molaire de l'eau ( $g.mol^{-1}$ )

Avec :

$$\Delta h_{vap}^0 = -241,8 * 10^3 J.mol^{-1} \quad (\text{à } 25^\circ C) \quad (V.86)$$

$T_{surch}$  ( $^\circ C$ )

$$\Delta h_{liq}^0 = -285,8 * 10^3 J.mol^{-1} \quad (\text{à } 25^\circ C) \quad (V.87)$$

$T_p$  ( $^\circ C$ )

Les capacités calorifiques suivantes ont été utilisées (supposées constantes en fonction de la température) :

$$Cp_{H_2Ovap}(100^\circ C) = 2,03 J.g^{-1}.K^{-1} \quad (V.88)$$

$$Cp_{H_2Oliq}(60^\circ C) = 4,179 J.g^{-1}.K^{-1} \quad (V.89)$$

$$Cp_{H_2}(77^\circ C) = 14,436 J.g^{-1}.K^{-1} \quad (V.90)$$

Il est alors possible de réaliser les bilans de chaleur.

Bilan de chaleur lié aux flux d'hydrogène :

$$\sum \Phi_{H_2} = n_{H_2}^a in * h_{H_2}(Tsurch) + n_{H_2}^c in * h_{H_2}(Tsurch) - n_{H_2}^a out * h_{H_2}(Tp) - n_{H_2}^c out * h_{H_2}(Tp) \quad (V.91)$$

Bilan de chaleur lié aux flux d'eau :

$$\sum \Phi_{H_2O} = n_{H_2O}^a in * h_{H_2Ovap}(Tsurch) + n_{H_2O}^c in * h_{H_2Ovap}(Tsurch) - n_{H_2O}^a outcellVAP * h_{H_2Ovap}(Tp) - n_{H_2O}^a outcellLIQ * h_{H_2Oliq}(Tp) - n_{H_2O}^c outcellVAP * h_{H_2Ovap}(Tp) - n_{H_2O}^c outcellLIQ * h_{H_2Oliq}(Tp) \quad (V.92)$$

Bilan de chaleur lié au flux de protons :

$$\sum \Phi_{prot} = -U * I \quad (V.93)$$

Le bilan de chaleur théorique de la pile s'écrit donc comme suit :

$$\sum \Phi_{TH} = \sum \Phi_{H_2} + \sum \Phi_{H_2O} + \sum \Phi_{prot} \quad (V.94)$$

Le bilan de chaleur expérimental réalisé à partir des flux de chaleur mesurés est le suivant :

$$\sum \Phi_{EXP} = -\Phi^a canal - \Phi^c canal \quad (V.95)$$

Les flux de chaleur sont précédés d'un signe négatif afin de respecter la convention imposée dans ce bilan (flux sortants de la pile comptés négativement, alors que  $\Phi^c canal$  et  $\Phi^a canal$  ont précédemment été considérés comme positifs lorsque le flux est sortant).

Lors des essais, le bilan théorique et le bilan expérimental seront comparés afin de valider la mesure des flux de chaleur.

## VI) Résultats expérimentaux

### 1) Première série d'essais

Une première série d'expériences a été réalisée en utilisant une membrane Nafion N115, dont l'épaisseur est de 125  $\mu m$ . La température de pile a tout d'abord été fixée à  $Tp = 60^\circ C$ , qui correspond à une température de fonctionnement courante des PEMFC.

Afin d'obtenir de l'hydrogène saturé en eau à l'entrée de la pile, la température des humidificateurs a aussi été fixée à une température  $T_b = 60^\circ\text{C}$ .

Une plage d'intensités  $i$  allant approximativement de 5 à 40 A a été considérée.

Afin de mesurer le débit d'eau liquide en sortie de pile avec les balances, il est nécessaire d'obtenir un débit suffisant pour garantir un temps de mesure raisonnable. Le débit d'eau est directement lié à l'intensité de la pile et à la stœchiométrie.

Compte-tenu de la plage d'intensités  $i$  considérée, nous avons donc effectué des essais avec une stœchiométrie de 6 et de 10, qui permettaient d'obtenir des temps de mesure raisonnables.

Afin de contrôler le bon fonctionnement du programme d'inversion et les mesures réalisées sur le banc, plusieurs graphes ont été tracés :

- Visualisation de l'évolution de la pesée de l'eau et de la température des humidificateurs

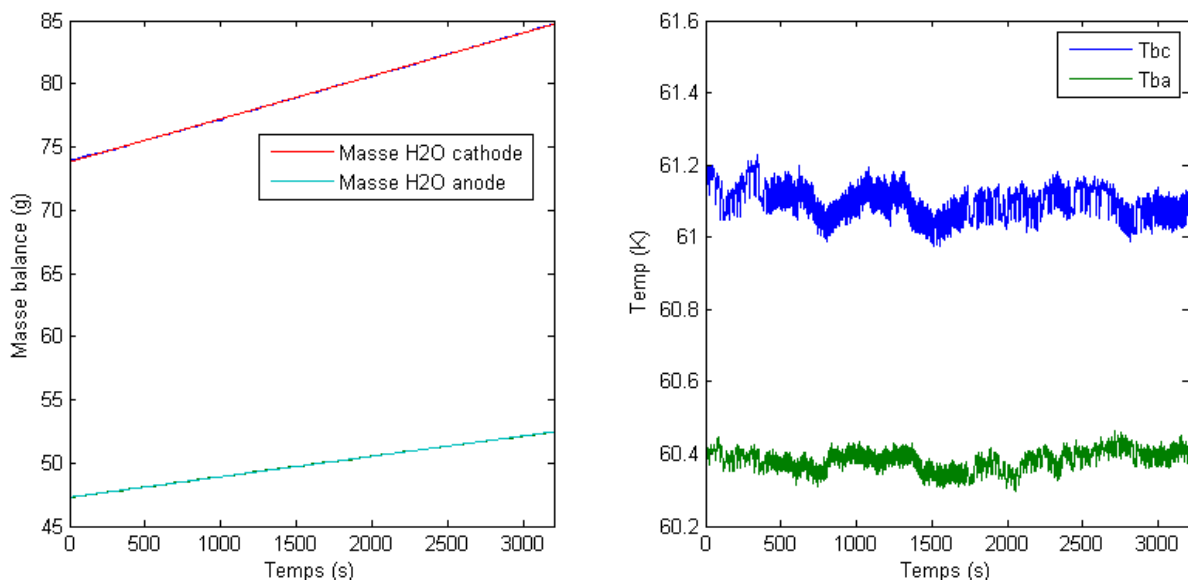


Fig VI.1 : Evolution de la masse d'eau dans les balances et des températures des humidificateurs en fonction du temps avec une membrane Nafion N115 pour  $i = 20\text{A}$  et  $T_p = 60^\circ\text{C}$

On peut constater que la température des humidificateurs reste relativement stable au cours du temps. L'évolution des masses d'eau obtenues dans les balances est linéaire ; la pile fonctionne donc bien de façon stationnaire tout au long de l'expérience.

- La conservation de la masse est également vérifiée en comparant la somme des flux d'eau entrants à la somme des flux d'eau sortants

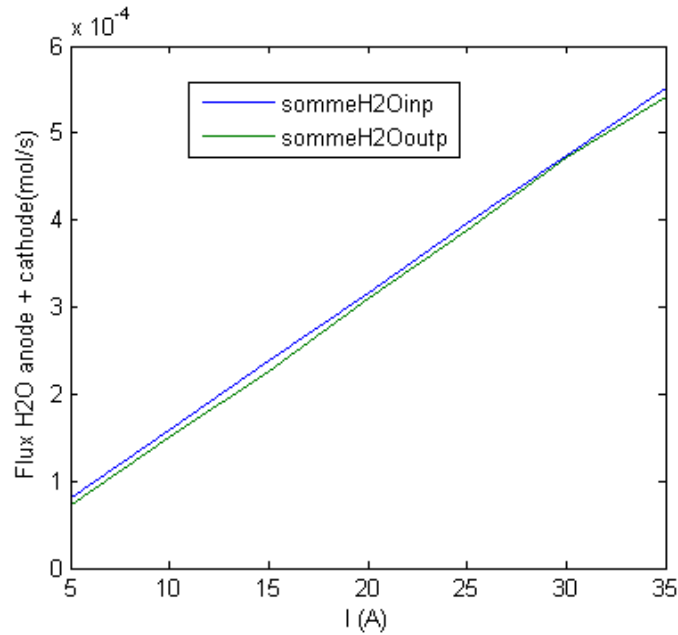


Fig VI.2 : Comparaison des flux d'eau entrants et des flux d'eau sortants avec une membrane Nafion N115 pour  $T_p = T_b = 60^\circ C$

Les courbes sont pratiquement confondues ; la conservation de la masse est donc bien vérifiée. Les écarts existants sont liés aux erreurs de mesure.

- Les bilans des flux de chaleur théorique (bilan enthalpique) et expérimental peuvent être comparés :

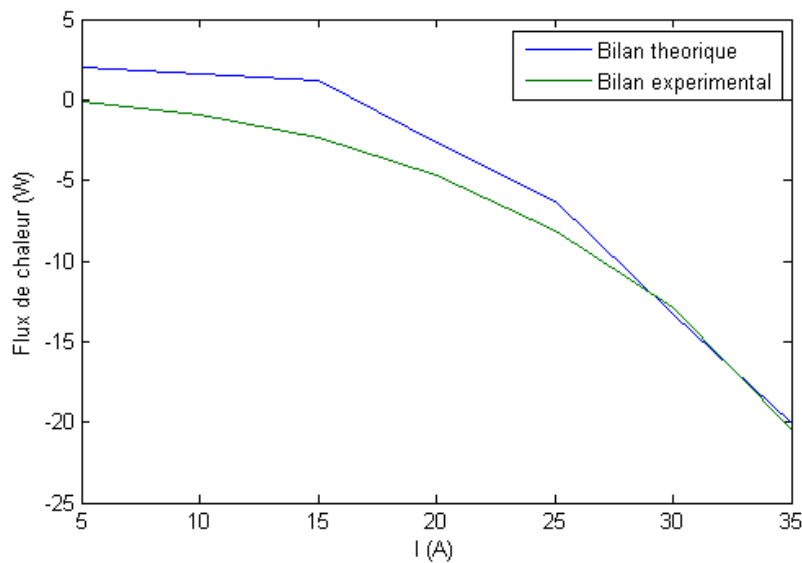


Fig VI.3 : Comparaison des bilans des flux de chaleur théorique et expérimental avec une membrane Nafion N115 pour  $T_p = T_b = 60^\circ C$

Les deux courbes obtenues sont relativement proches, le bilan thermique est donc vérifié.

Les écarts entre le bilan théorique et le bilan expérimental sont principalement engendrés par l'erreur de mesure des flux d'eau, qui sont utilisés pour réaliser le bilan théorique.

Une première série d'essais a été réalisée avec les paramètres suivants :

- Stœchiométries anode/cathode  $STO_a$  et  $STO_c$  fixées à 10 et 6
- Température de pile  $T_p$  fixée à 60°C, 65°C, 70°C, 75°C puis 80°C
- Membrane Nafion N115 (épaisseur 127  $\mu\text{m}$ ), puis membrane Nafion N117 (épaisseur 183  $\mu\text{m}$ ) afin de tenter de réduire le flux diffusif

Les températures et stœchiométries imposées pour chaque expérience sont indiquées dans le tableau suivant :

	$T_p$ (°C)	$T_{ba}$ (°C)	$T_{bc}$ (°C)	$STO$
Exp. 15 (N115)	60	60	60	10
Exp. 16 (N115)	60	60	60	6
Exp. 17 (N115)	60	60	60	6
Exp. 19 (N115)	65	60	60	10
Exp. 21 (N117)	70	60	60	10
Exp. 22 (N117)	75	60	60	10
Exp. 23 (N117)	80	80	80	10
Exp. 24 (N117)	80	80	80	6
Exp. 25 (N117)	80	80	80	6
Exp. 26 (N117)	80	85	85	6

Tableau VI.1 : Températures et stœchiométrie imposées pour chaque expérience

Les graphes suivants illustrent l'évolution des humidités relatives dans les canaux  $HR^a_{cellMOY}$  et  $HR^c_{cellMOY}$  en fonction de l'intensité  $i$ .

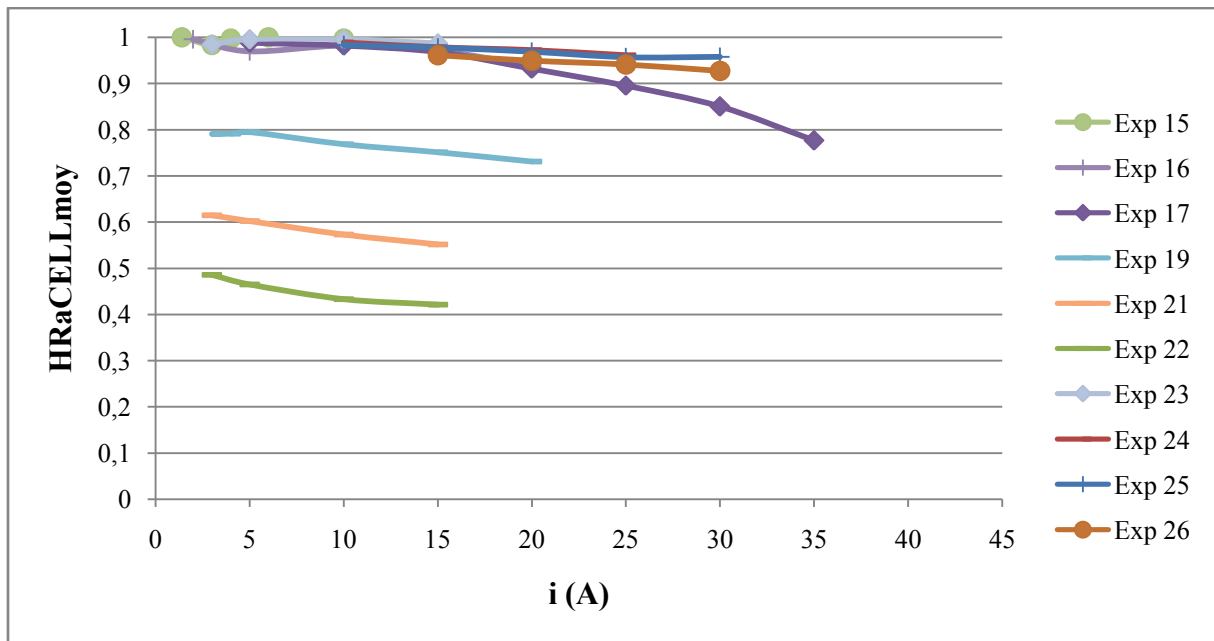


Fig VI.4 : Evolution de l'humidité relative à l'interface de la membrane  $HR^a cellMOY$  en fonction de l'intensité  $i$

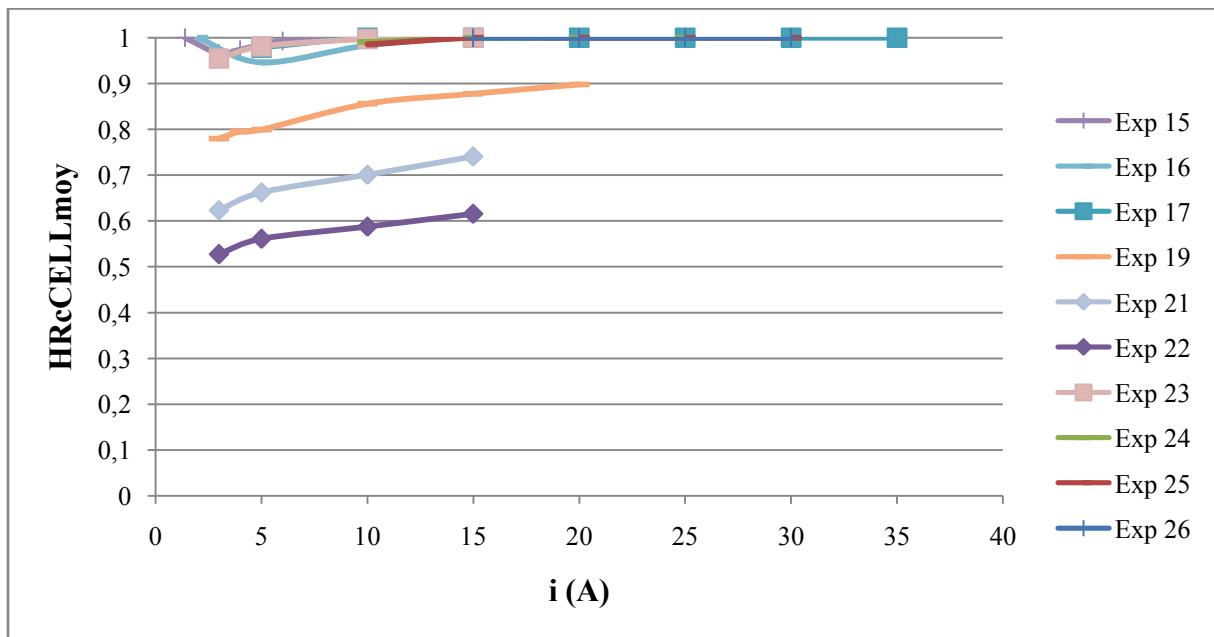


Fig VI.5 : Evolution de l'humidité relative à l'interface de la membrane  $HR^c cellMOY$  en fonction de l'intensité  $i$

Sur les deux graphes ci-dessus, pour la plupart des essais, les canaux côté cathode restent saturés en humidité tandis que le côté anode a tendance à s'assécher légèrement. Cependant, lors des essais 19, 21 et 22, l'augmentation de la température de pile sans modification de la température des humidificateurs engendre une baisse de l'humidité relative à l'anode et à la cathode ; la saturation n'est alors pas atteinte.



Les graphes suivants illustrent l'évolution des humidités relatives à l'interface de la membrane  $HR^a membrMOY$  et  $HR^c membrMOY$  en fonction de l'intensité  $i$  :

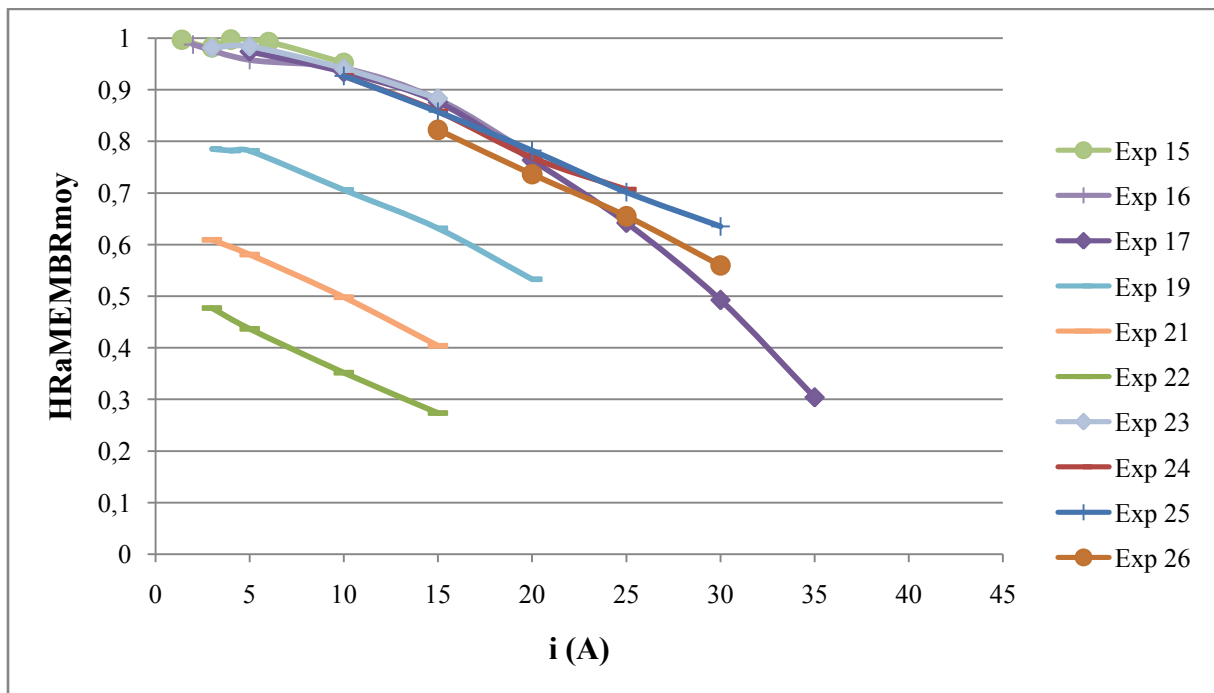


Fig VI.6 : Evolution de l'humidité relative à l'interface de la membrane  $HR^a membrMOY$  en fonction de l'intensité  $i$

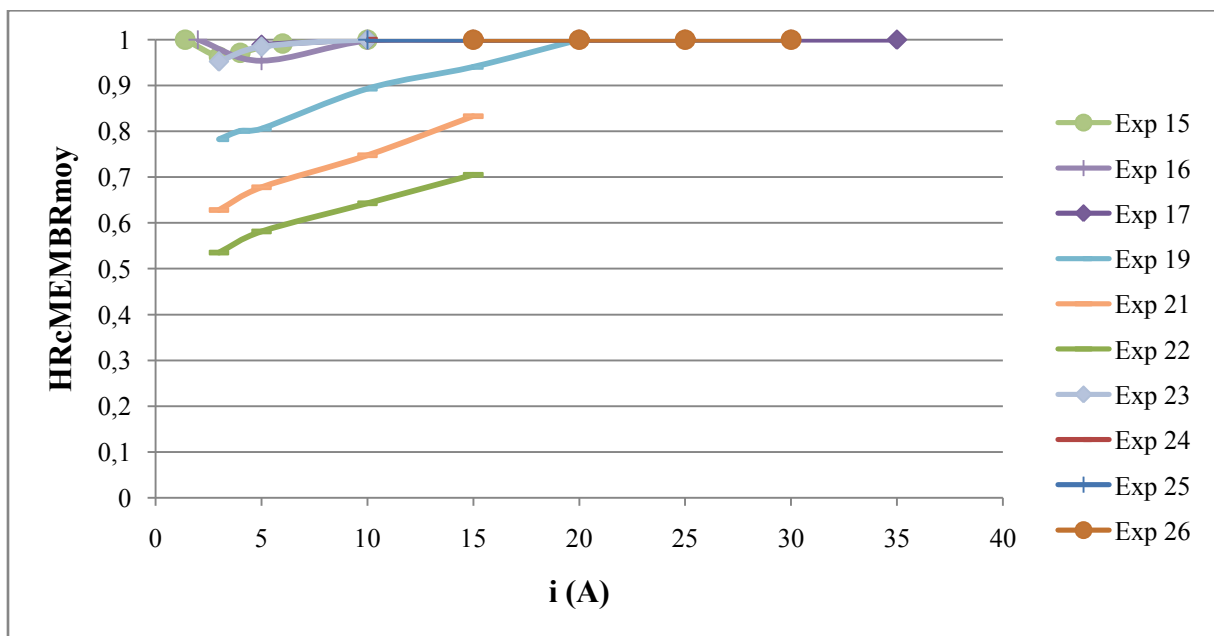


Fig VI.7 : Evolution de l'humidité relative à l'interface de la membrane  $HR^c membrMOY$  en fonction de l'intensité  $i$

On peut constater sur des deux graphes ci-dessus que l'humidité relative à l'anode à l'interface avec la membrane est nettement inférieure par rapport aux canaux côté anode. Le phénomène inverse se produit côté cathode, où lors de la plupart des essais la saturation est

atteinte, sauf lors des essais 19, 21 et 22 pour lesquels on peut constater une hausse de l'humidité relative à l'interface avec la membrane en comparaison avec les canaux côté cathode.

Les graphes suivants mettent en évidence l'évolution du flux d'eau lié à l'électro-osmose  $nEO$  et du flux d'eau lié à la diffusion  $n_{H_2O}diff$  :

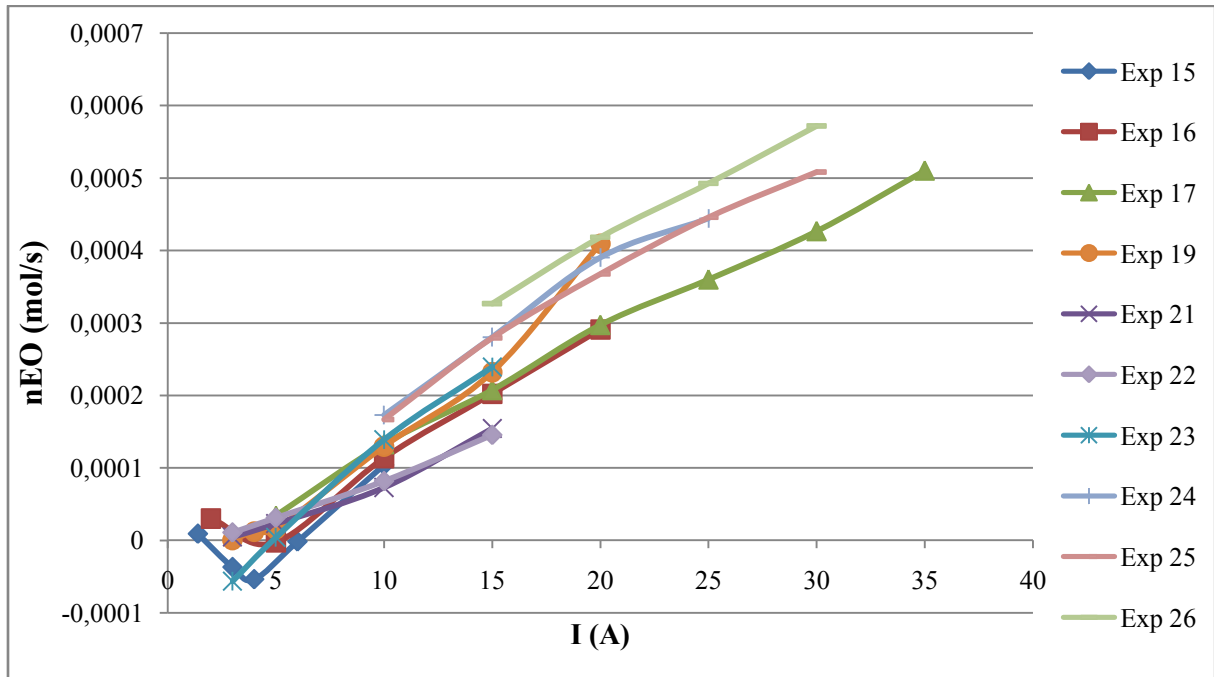


Fig VI.8 : Evolution du flux d'eau lié à l'électro-osmose  $nEO$  en fonction de l'intensité  $i$

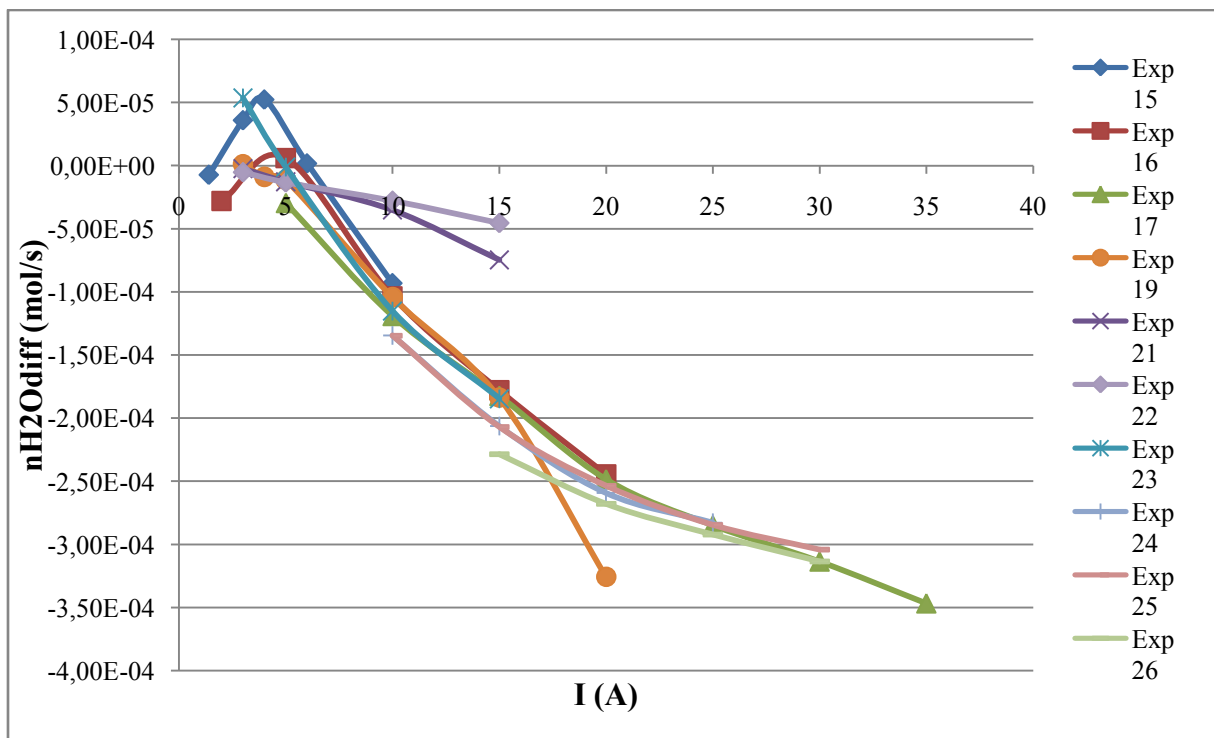


Fig VI.9 : Evolution du flux d'eau lié à la diffusion  $n_{H_2O}diff$  en fonction de l'intensité  $i$

Sur ces deux derniers graphes, il est possible de constater que le flux par diffusion est du même ordre de grandeur que celui engendré par l'électro-osmose.

Sur l'ensemble des essais à l'exception des essais 19, 21 et 22, on peut constater que la cathode est saturée en humidité quelle que soit l'intensité.

Il y a donc présence d'eau sous forme liquide. A l'anode, en particulier aux fortes intensités, il se produit un assèchement.

Lors des essais 19, 21 et 22, la température de pile  $T_p$  a été progressivement augmentée sans modifier les températures des humidificateurs  $T_{ba}$  et  $T_{bc}$ . Il en résulte une diminution sensible de l'humidité relative à l'anode et à la cathode.

L'évolution du coefficient électro-osmotique en fonction de l'intensité est représentée sur les graphes suivants ; chaque graphe correspond à un type de membrane.

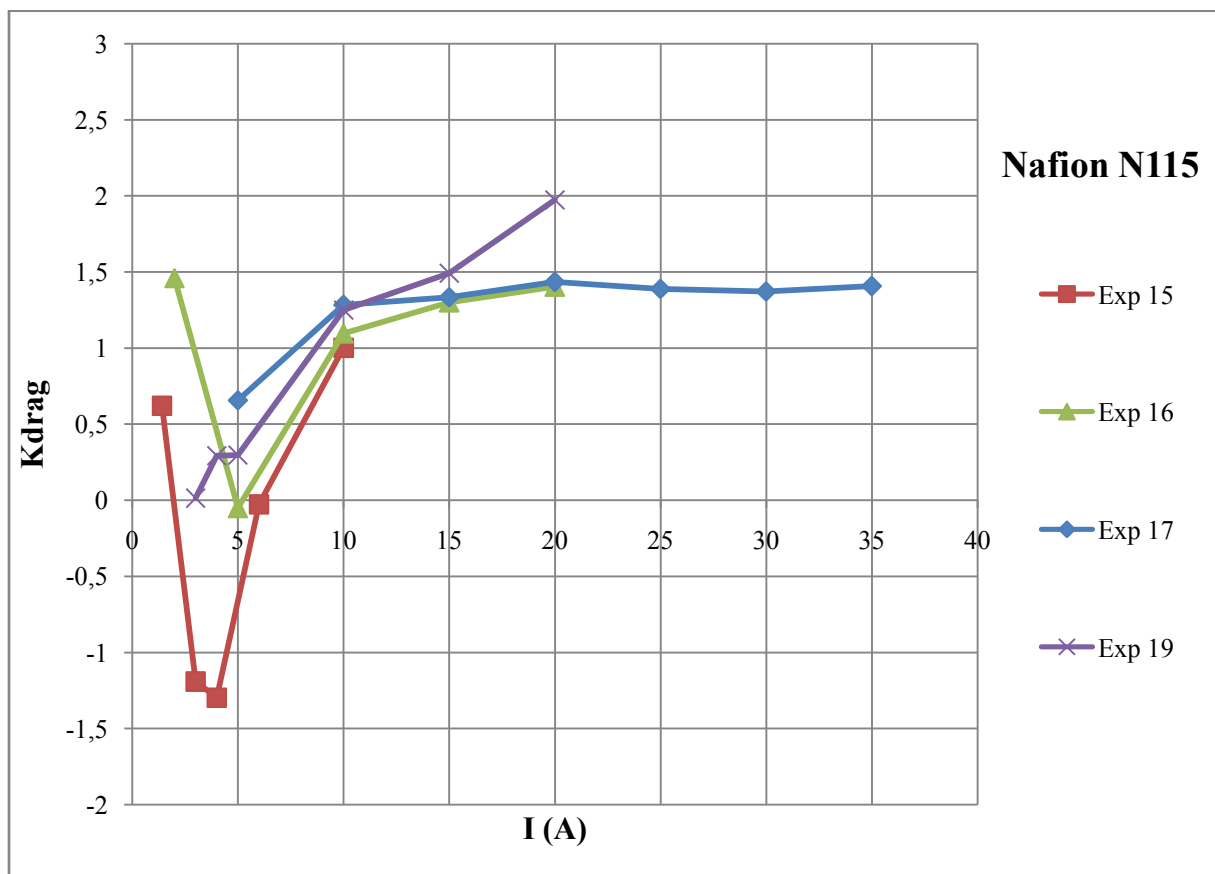


Fig VI.10 : Evolution du coefficient électro-osmotique en fonction de l'intensité avec une membrane N115

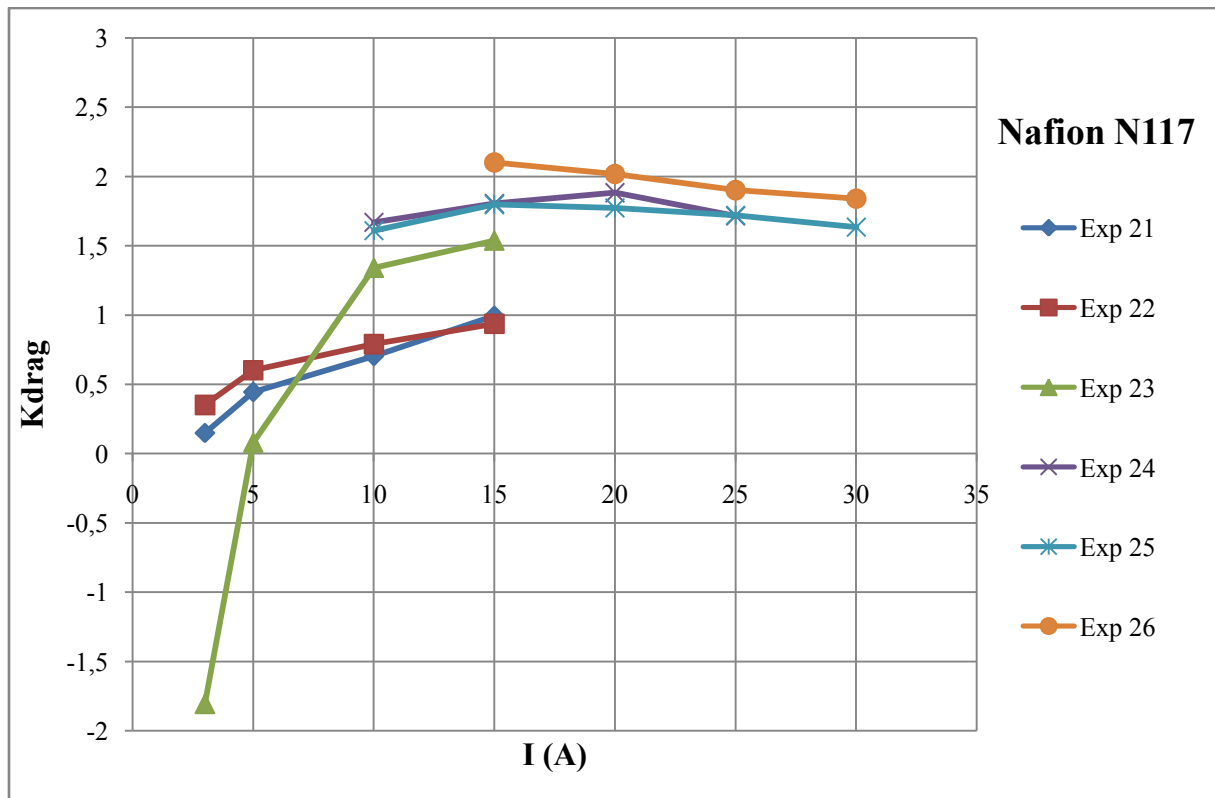


Fig VI.11 : Evolution du coefficient électro-osmotique en fonction de l'intensité avec une membrane N117

Comme on peut le constater, à faible intensité ( $i < 10A$ ), il existe une dispersion importante sur les résultats obtenus. Le coefficient électro-osmotique tend ensuite à se stabiliser à une valeur comprise environ entre 1,5 pour le Nafion N115 et 2 pour le Nafion N117.

Afin d'améliorer la qualité des résultats, il sera nécessaire de réaliser une étude de sensibilité de la formule d'inversion du coefficient électro-osmotique afin d'analyser l'influence du flux diffusif.

Il conviendra ensuite d'étudier des paramètres expérimentaux permettant de réduire le flux diffusif.

## 2) Sensibilité du coefficient électro-osmotique aux paramètres

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe lors des essais un flux diffusif important. Nous avons alors décidé de quantifier l'impact du flux diffusif dans le modèle d'inversion. Pour cela, il a été décidé d'étudier l'impact de chaque paramètre dans la formule d'inversion à partir des résultats obtenus.

L'essai « Exp 17 » a été retenu compte tenu de la large plage d'intensités couverte.

L'étude a été réalisée à partir de la relation d'inversion donnée pour la cathode :

$$Kdrag^c = \frac{F * [Mc - \Delta t * Meau * n_{H_2O}^c in + \Delta t * Meau * n_{H_2O}^c outcondVAP - \Delta t * Meau * n_{H_2O} diff]}{\Delta t * i * Meau} \quad (V.40)$$

Le tableau suivant présente les relevés des différents paramètres considérés correspondant à l'essai Exp 17 :

	<b><i>i</i> = 5A</b>	<b><i>i</i> = 10A</b>	<b><i>i</i> = 15A</b>	<b><i>i</i> = 20A</b>
<b><math>\Delta t</math> (s)</b>	$1,28 * 10^4$	$6,43 * 10^3$	$4,28 * 10^3$	$3,22 * 10^3$
<b><math>n_{H_2O}^c in</math> (mol.s<sup>-1</sup>)</b>	$4,05 * 10^{-5}$	$8,11 * 10^{-5}$	$1,21 * 10^{-4}$	$1,62 * 10^{-4}$
<b><math>n_{H_2O}^c outcondVAP</math> (mol.s<sup>-1</sup>)</b>	$4,52 * 10^{-6}$	$9,05 * 10^{-6}$	$1,35 * 10^{-5}$	$1,81 * 10^{-5}$
<b><math>n_{H_2O} diff</math> (mol.s<sup>-1</sup>)</b>	$-2,96 * 10^{-5}$	$-1,19 * 10^{-4}$	$-1,82 * 10^{-4}$	$-2,48 * 10^{-4}$
<b><i>Mc</i> (g)</b>	8,42	9,44	9,8	10,93

Tableau VI.2 : Relevés des différents paramètres considérés relatifs à l'essai 17

En séparant la formule d'inversion en une somme dans laquelle chaque paramètre est isolé, il est possible d'étudier leur influence sur le calcul du coefficient électro-osmotique.

	<b><i>i</i> = 5A</b>	<b><i>i</i> = 10A</b>	<b><i>i</i> = 15A</b>	<b><i>i</i> = 20A</b>
<b><math>Mc * \frac{F}{\Delta t * i * Meau}</math></b>	0,705	0,786	0,818	0,909
<b><math>-n_{H_2O}^c in * \frac{F}{i}</math></b>	-0,781	-0,782	-0,778	-0,781
<b><math>n_{H_2O}^c outcondVAP * \frac{F}{i}</math></b>	0,087	0,087	0,0868	0,0873
<b><math>-n_{H_2O} diff * \frac{F}{i}</math></b>	0,571	1,148	1,17	1,19
<b><i>Kdrag</i><sup>c</sup></b>	0,582	1,24	1,30	1,40

Tableau VI.3 : Influence des différents flux d'eau déterminés sur le coefficient électro-osmotique (essai 17)

Voici les résultats sous forme de graphique :

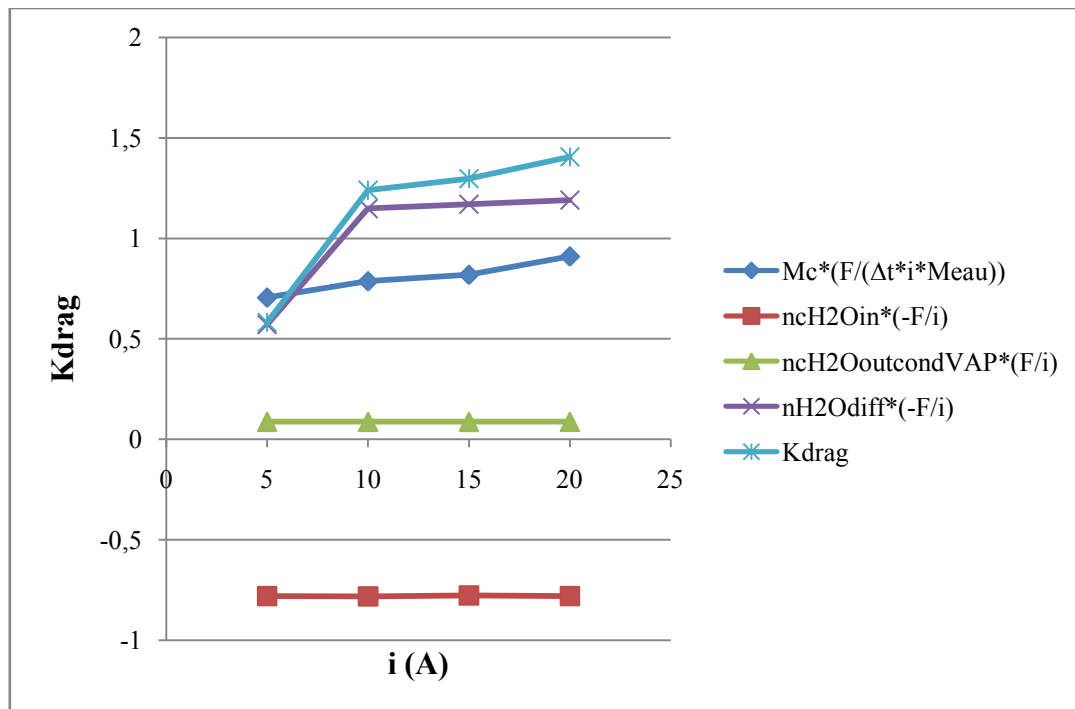


Fig VI.12 : Analyse de l'influence des paramètres sur le coefficient électro-osmotique

Comme on peut le constater, dans cette situation le flux diffusif influence fortement  $K_{drag}$ .

En effet, dans cette configuration, le flux d'eau lié à la rétro-diffusion et le flux lié à l'électro-osmose sont d'intensités proches, ce qui entraîne un flux traversant la membrane faible. La différence entre le flux d'eau entrant et le flux d'eau sortant de la pile étant faible, il existe donc dans cette situation une sensibilité importante du coefficient électro-osmotique déterminé par l'inversion au flux diffusif.

En raison des difficultés relatives à la détermination de l'état d'hydratation de la membrane et du coefficient de diffusion dans la membrane, le flux diffusif ne peut être déterminé avec précision.

On peut alors constater qu'à faible intensité ( $i < 10A$ ), où le flux par électro-osmose est faible, il existe une erreur importante sur la détermination du coefficient de diffusion. En effet, dans cette configuration, le flux diffusif est faible et l'incertitude élevée sur les différents paramètres permettant de le déterminer rend la précision du calcul faible.

Le calcul du flux électro-osmotique, puis du coefficient électro-osmotique découlant directement du flux diffusif, il en résulte cette erreur importante aux faibles intensités.

Les prochaines expériences seront donc réalisées avec des intensités plus élevées. Il sera par ailleurs nécessaire de déterminer des paramètres expérimentaux permettant de limiter au maximum, voir de supprimer la diffusion d'eau dans la membrane.

### 3) Recherche de conditions expérimentales permettant d'éliminer la diffusion

Comme nous l'avons vu précédemment, la formule d'inversion présente une grande sensibilité au flux diffusif. Le calcul de celui-ci étant d'une précision relative, nous avons donc cherché à le limiter au maximum afin d'améliorer la précision sur le coefficient électro-osmotique.

L'objectif est donc de rechercher des conditions expérimentales permettant de supprimer le flux diffusif.

Pour cela, il faudra que le gradient de teneur en eau de part et d'autre de la membrane soit nul.

Ceci revient donc à obtenir une humidité absolue identique de part et d'autre de la membrane.

L'humidité absolue  $x$  s'exprime comme suit :

$$x = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2}} = \frac{P_{H_2O} * M_{H_2O}}{P_{H_2} * M_{H_2}} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2}} \quad (VI.1)$$

En considérant que l'évolution du flux dans les canaux est linéaire entre l'entrée et la sortie, il est possible de déterminer un flux d'hydrogène moyen  $n_{H_2}MOY$  et un flux d'eau moyen  $n_{H_2O}MOY$ . L'humidité absolue moyenne à l'interface avec la membrane a été déterminée en considérant ces flux moyens :

$$x_{MOY} = \frac{n_{H_2O}MOY}{n_{H_2}MOY} \quad (VI.2)$$

La condition nécessaire permettant d'éliminer la diffusion consiste à obtenir une humidité absolue identique de part et d'autre de la membrane :

$$x^a_{MOY} = x^c_{MOY} \quad (VI.3)$$

Soit :

$$\frac{n^a_{H_2O}MOY}{n^a_{H_2}MOY} = \frac{n^c_{H_2O}MOY}{n^c_{H_2}MOY} \quad (VI.4)$$

En posant  $STO_a = STO_c = STO$ , les flux d'hydrogène moyens traversant la pile peuvent être exprimés comme suit :

$$n^a_{H_2}MOY = \frac{n^a_{H_2}in + n^a_{H_2}out}{2} = \frac{i}{2F} * (STO - \frac{1}{2}) \quad (VI.5)$$

$$n^c_{H_2}MOY = \frac{n^c_{H_2}in + n^c_{H_2}out}{2} = \frac{i}{2F} * (STO + \frac{1}{2}) \quad (VI.6)$$

En supposant que l'humidité relative en entrée de pile est de 1, les flux d'eau en entrée et en sortie de pile ont la forme suivante :

$$n_{H_2O}^a in = n_{H_2}^a in * \frac{Psat_{H_2O}(TpSD)}{P_{tot} - Psat_{H_2O}(TpSD)} \quad (VI.7)$$

$$n_{H_2O}^c in = n_{H_2}^c in * \frac{Psat_{H_2O}(Tp)}{P_{tot} - Psat_{H_2O}(Tp)} \quad (VI.8)$$

$$n_{H_2O}^a out = n_{H_2O}^a in - nEO \quad (VI.9)$$

$$n_{H_2O}^c out = n_{H_2O}^c in + nEO \quad (VI.10)$$

Il est alors possible de déterminer les flux d'eau moyens :

$$n_{H_2O}^a MOY = \frac{n_{H_2O}^a in + n_{H_2O}^a out}{2} = n_{H_2}^a in * \frac{Psat_{H_2O}(TpSD)}{P_{tot} - Psat_{H_2O}(TpSD)} - Kdrag * \frac{i}{2 * F} \quad (VI.11)$$

$$n_{H_2O}^c MOY = \frac{n_{H_2O}^c in + n_{H_2O}^c out}{2} = n_{H_2}^c in * \frac{Psat_{H_2O}(TpSD)}{P_{tot} - Psat_{H_2O}(TpSD)} + Kdrag * \frac{i}{2 * F} \quad (VI.12)$$

En écrivant que :  $x^a MOY = x^c MOY$ , on obtient la relation suivante :

$$\frac{STO * \frac{Psat_{H_2O}(TpSD)}{P_{tot} - Psat_{H_2O}(TpSD)} - Kdrag}{STO - \frac{1}{2}} = \frac{STO * \frac{Psat_{H_2O}(TpSD)}{P_{tot} - Psat_{H_2O}(TpSD)} + Kdrag}{STO + \frac{1}{2}} \quad (VI.13)$$

La résolution de cette équation nous donne :

$$Psat_{H_2O}(TpSD) = \frac{2 * Kdrag * P_{tot}}{1 + 2 * Kdrag} \quad (VI.14)$$

Il est alors possible de déterminer la température de pile sans diffusion  $TpSD$  avec la relation suivante :

$$TpSD = \frac{5096,23}{13,669 - \ln\left(\frac{Psat_{H_2O}(TpSD)}{P_{tot}}\right)} - 273,15 \quad (VI.15)$$

Le graphe suivant met en évidence l'évolution de la température de pile permettant de supprimer la diffusion en fonction du coefficient électro-osmotique.



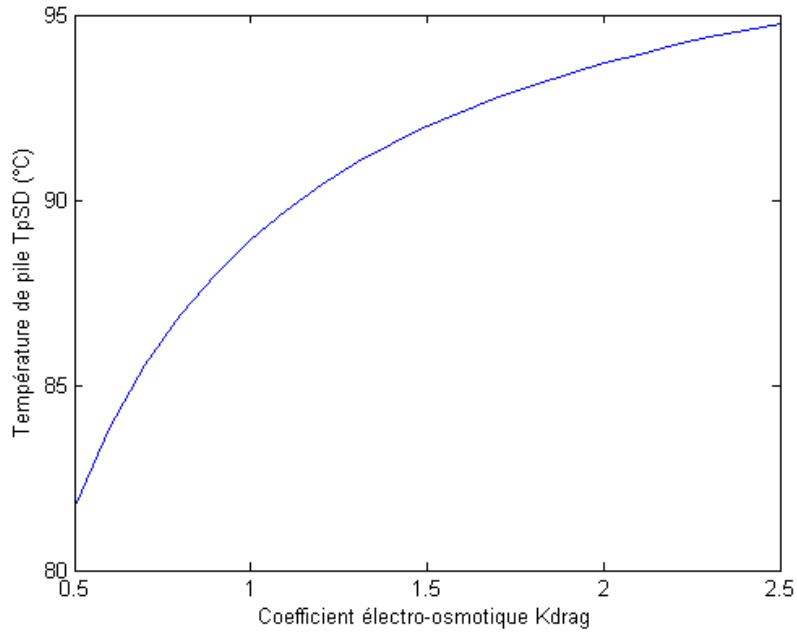


Fig VI.13 : Evolution de la température de pile permettant de supprimer la diffusion en fonction du coefficient électro-osmotique

En faisant l’hypothèse que le coefficient électro-osmotique se situe environ entre 1 et 1,5, les essais suivants seront donc réalisés pour une température de pile comprise entre 88°C et 92°C.

#### 4) Seconde série d’essais

Des expériences supplémentaires ont été réalisées avec une gamme de températures de pile comprises entre 88°C et 92°C afin de tenter d’éliminer le gradient de concentration en eau.

Les températures et stœchiométries imposées pour chaque expérience sont indiquées dans le tableau suivant.

	<b><i>Tp</i></b> (°C)	<b><i>Tba</i></b> (°C)	<b><i>Tbc</i></b> (°C)	<b><i>STO</i></b>
Exp. 29 (N117)	92	88	88	2
Exp. 32 (N1110)	90	89	89	2
Exp. 33 (N1110)	90	89	80	2
Exp. 34 (N1110)	90	89	75	2
Exp. 35 (N1110)	90	90	89	2
Exp. 37 (N1110)	86	90	90	2
Exp. 38 (N115)	90	90	90	2
Exp. 39 (N115)	90	90	85	2
Exp. 40 (N115)	90	90	80	2

Tableau VI.4 : Températures et stœchiométrie imposées pour chaque expérience

Les débits d'eau ont été déduits de la mesure des capteurs d'humidité. Afin d'évaluer l'influence de l'épaisseur de la membrane sur les résultats, les essais ont été réalisés avec des membranes Nafion N115 (épaisseur 127  $\mu\text{m}$ ), N117 (épaisseur 183  $\mu\text{m}$ ) et N1110 (épaisseur 254  $\mu\text{m}$ ).

La température optimale permettant d'éliminer la diffusion énoncée précédemment est valable lorsque les gaz en entrée de pile sont saturés en eau (la température de l'humidificateur doit donc être identique à celle de la pile).

Sur plusieurs essais, la température de l'humidificateur côté cathode ( $T_{bc}$ ) a été abaissée par rapport à la température de l'humidificateur côté anode ( $T_{ba}$ ) afin de tenter d'assécher la cathode par rapport à l'anode et donc de créer un flux diffusif orienté dans le même sens que le flux électro-osmotique. Ce cas de figure a été étudié dans les essais 33, 34, 39 et 40.

Les graphes suivants illustrent l'évolution des humidités relatives dans les canaux  $HR^a_{cellMOY}$  et  $HR^c_{cellMOY}$  en fonction de l'intensité  $i$ .

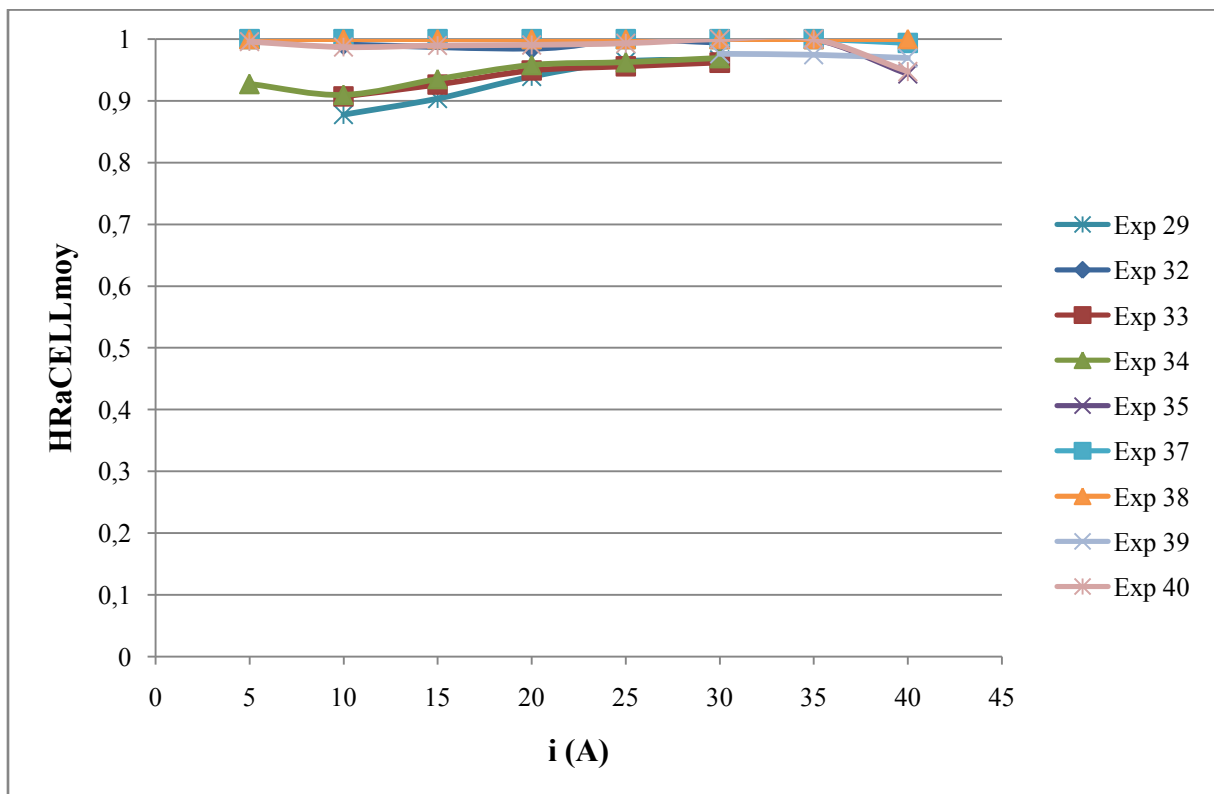


Fig VI.14 : Evolution de l'humidité relative à l'interface de la membrane  $HR^a_{cellMOY}$  en fonction de l'intensité  $i$

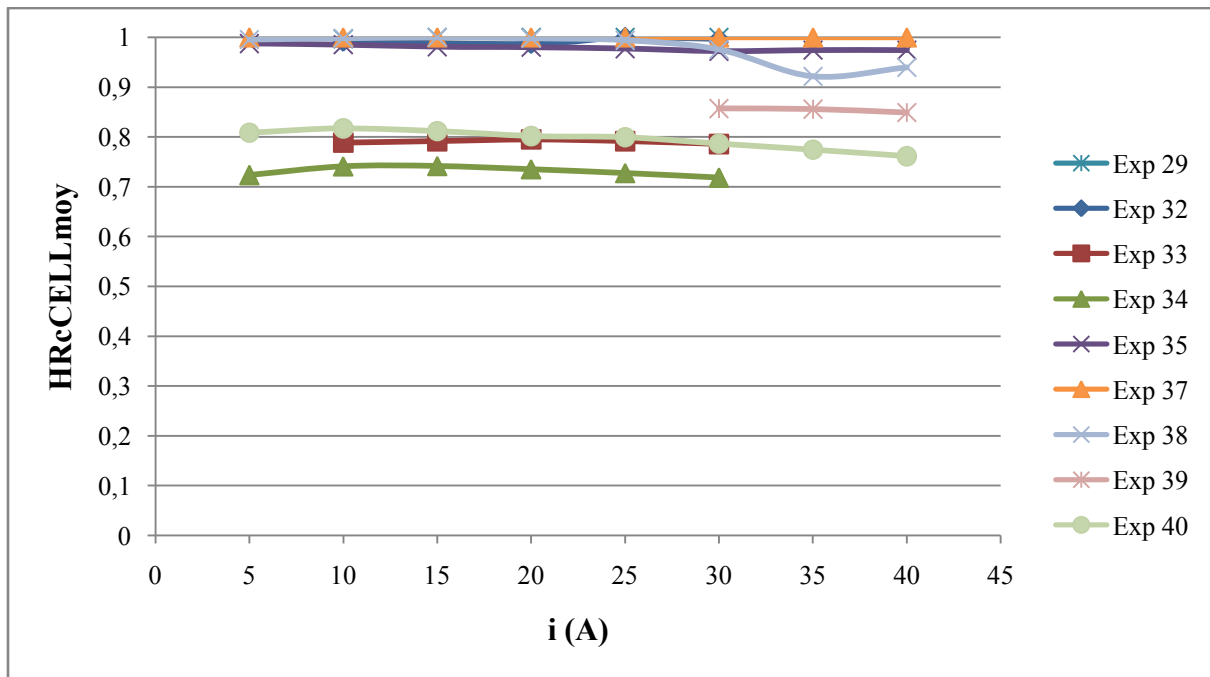


Fig VI.15 : Evolution de l'humidité relative à l'interface de la membrane  $HR^c cellMOY$  en fonction de l'intensité  $i$

Sur les deux graphes ci-dessus, pour la plupart des essais, on peut constater que suite à l'augmentation de la température de pile, l'humidité relative dans les canaux est saturée à l'anode comme à la cathode. Lors des essais 33, 34, 39 et 40 la saturation dans les canaux n'est pas atteinte et l'humidité relative est plus faible à la cathode qu'à l'anode.

Les graphes suivants illustrent l'évolution des humidités relatives à l'interface de la membrane  $HR^a membrMOY$  et  $HR^c membrMOY$  en fonction de l'intensité  $i$  :

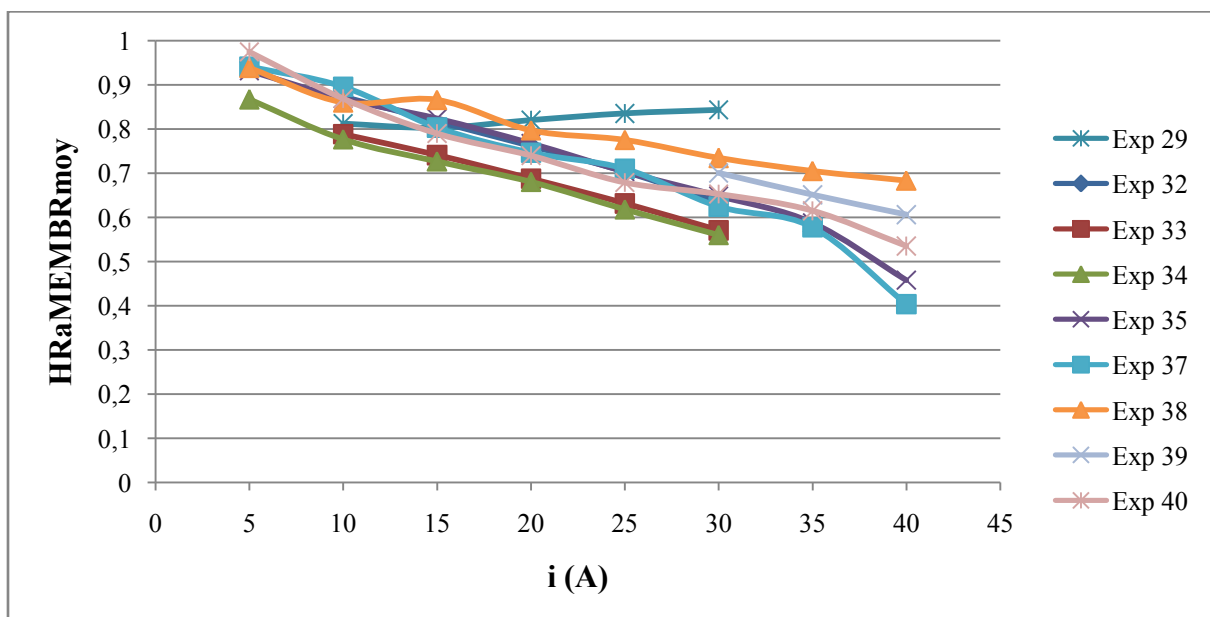


Fig VI.16 : Evolution de l'humidité relative à l'interface de la membrane  $HR^a membrMOY$  en fonction de l'intensité  $i$

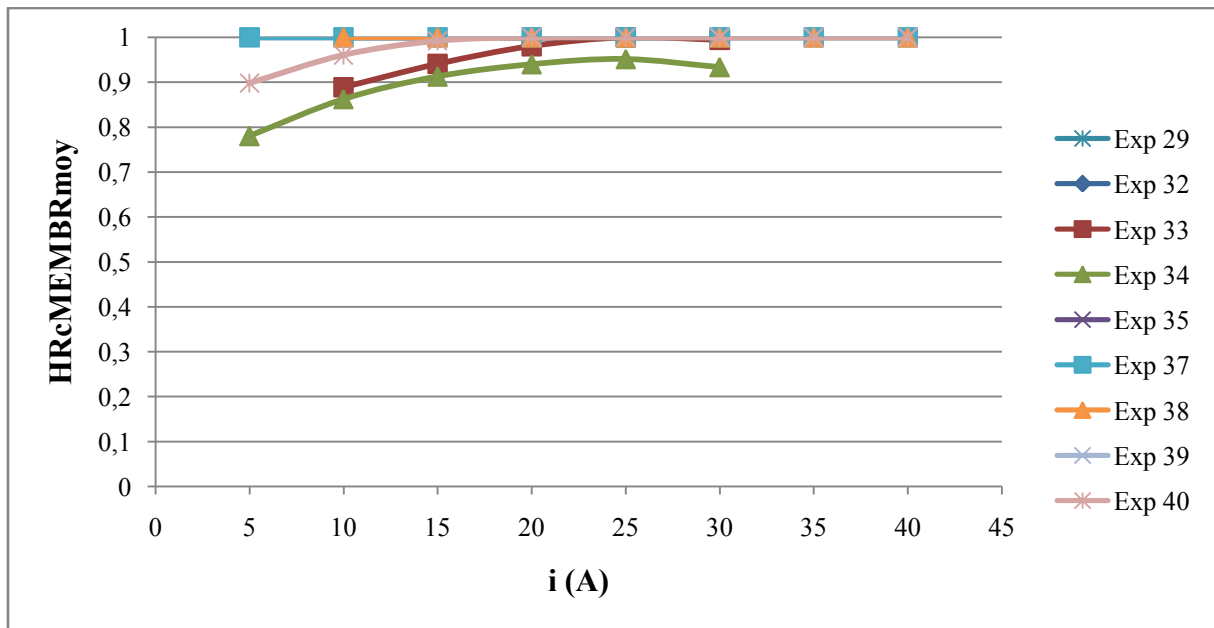


Fig VI.17 : Evolution de l'humidité relative à l'interface de la membrane  $HR^c membrMOY$  en fonction de l'intensité  $i$

Comme on peut le constater, il existe de part et d'autre de la membrane un gradient d'humidité. Un assèchement se produit côté anode, et la saturation est atteinte pour la plupart des essais côté cathode en raison de la diffusion dans les GDL.

Les graphes suivants mettent en évidence pour chaque expérience l'évolution du flux diffusif  $n_{H_2O}diff$  et du flux lié à l'électro-osmose  $n_{EO}$  en fonction de l'intensité :

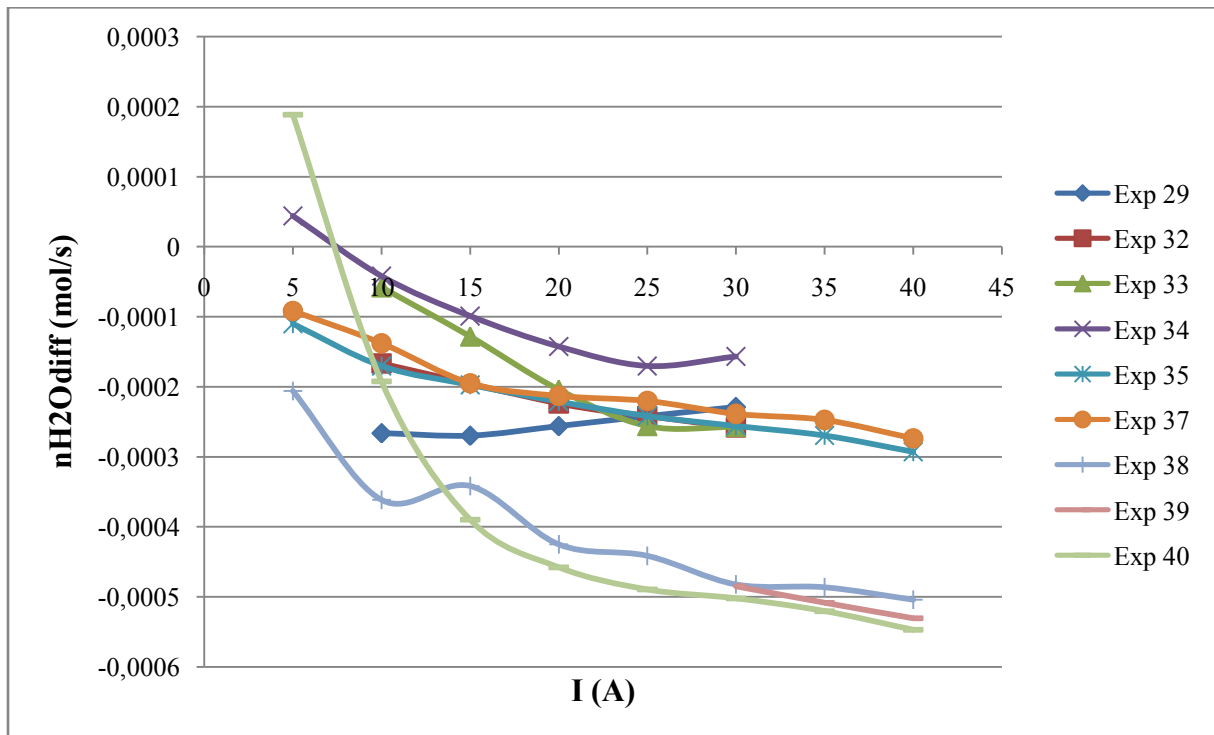


Fig VI.18 : Evolution du flux d'eau lié à la diffusion  $n_{H_2O}diff$  en fonction de l'intensité  $i$

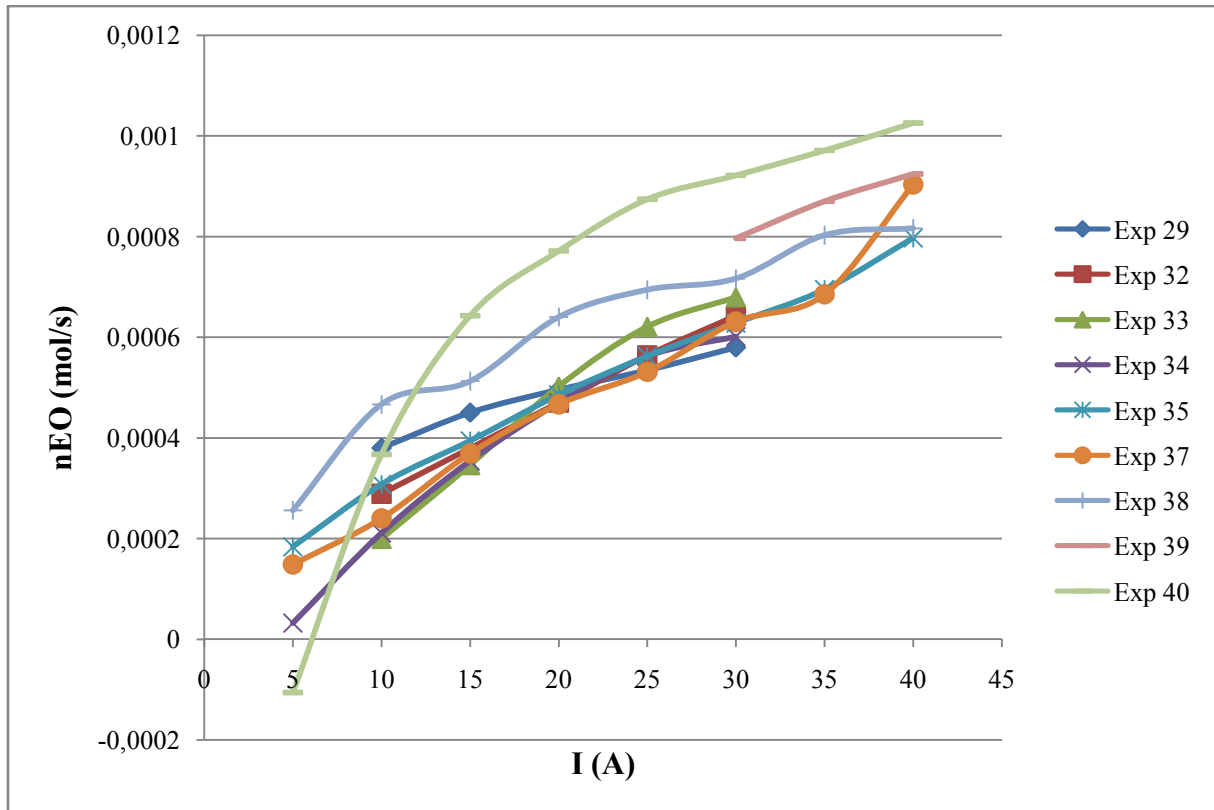


Fig VI.19 : Evolution du flux d'eau lié à l'électro-osmose  $nEO$  en fonction de l'intensité  $i$

Comme il est possible de le constater, il existe un flux diffusif, bien que plus faible que lors des essais précédents. En effet, l'eau traverse les GDL par diffusion, ce qui, compte tenu du sens du flux d'eau traversant la membrane, entraîne un assèchement au voisinage de la membrane côté anode par rapport aux canaux.

L'humidité relative à l'anode est donc inférieure à 1. Le phénomène inverse se produit à la cathode, et les gaz sont alors saturés en humidité. Le flux diffusif est sensiblement plus important lors des essais 38, 39 et 40, pour lesquels la membrane la plus fine (Nafion N115) a été employée.

La cathode reste toutefois saturée en humidité lors de ces essais en raison de la diffusion de l'eau dans la GDL ; le sens du flux diffusif n'a donc pas pu être inversé.

L'évolution du coefficient électro-osmotique en fonction de l'intensité est représentée sur les graphes suivants ; chaque graphe correspond à un type de membrane.

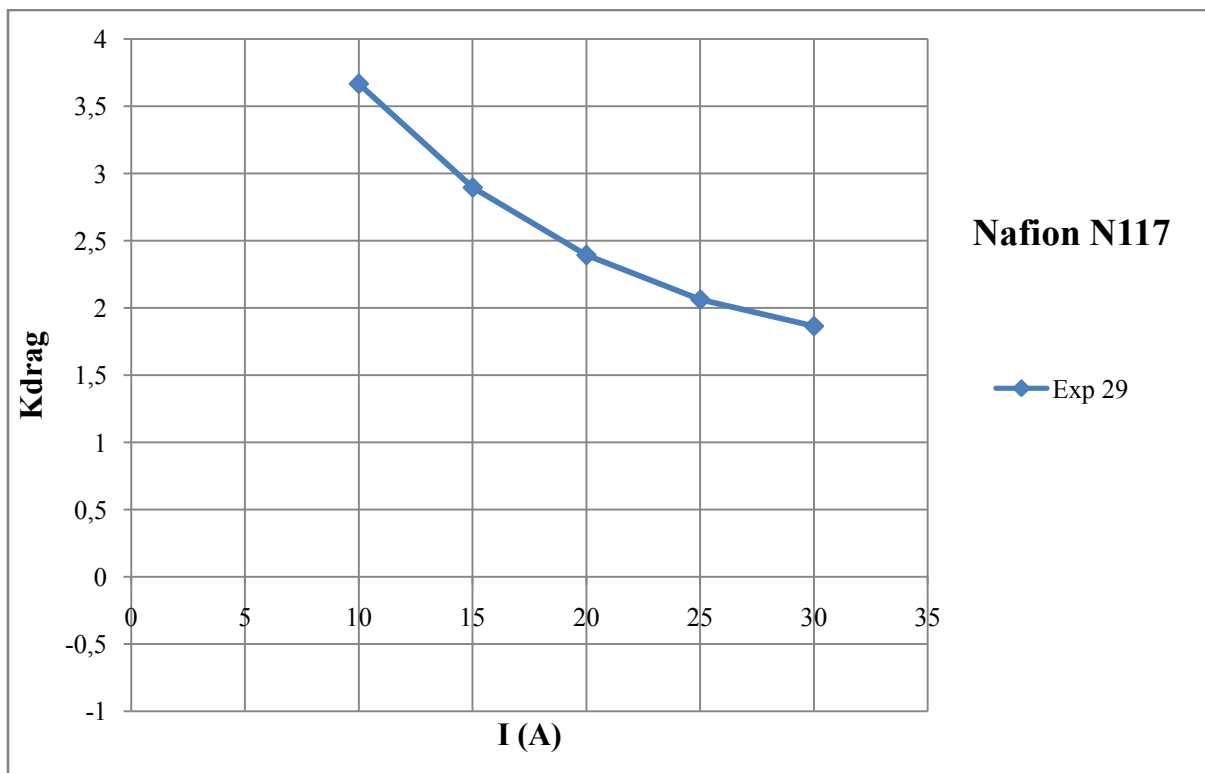


Fig VI.20 : Evolution du coefficient électro-osmotique en fonction de l'intensité avec une membrane N117

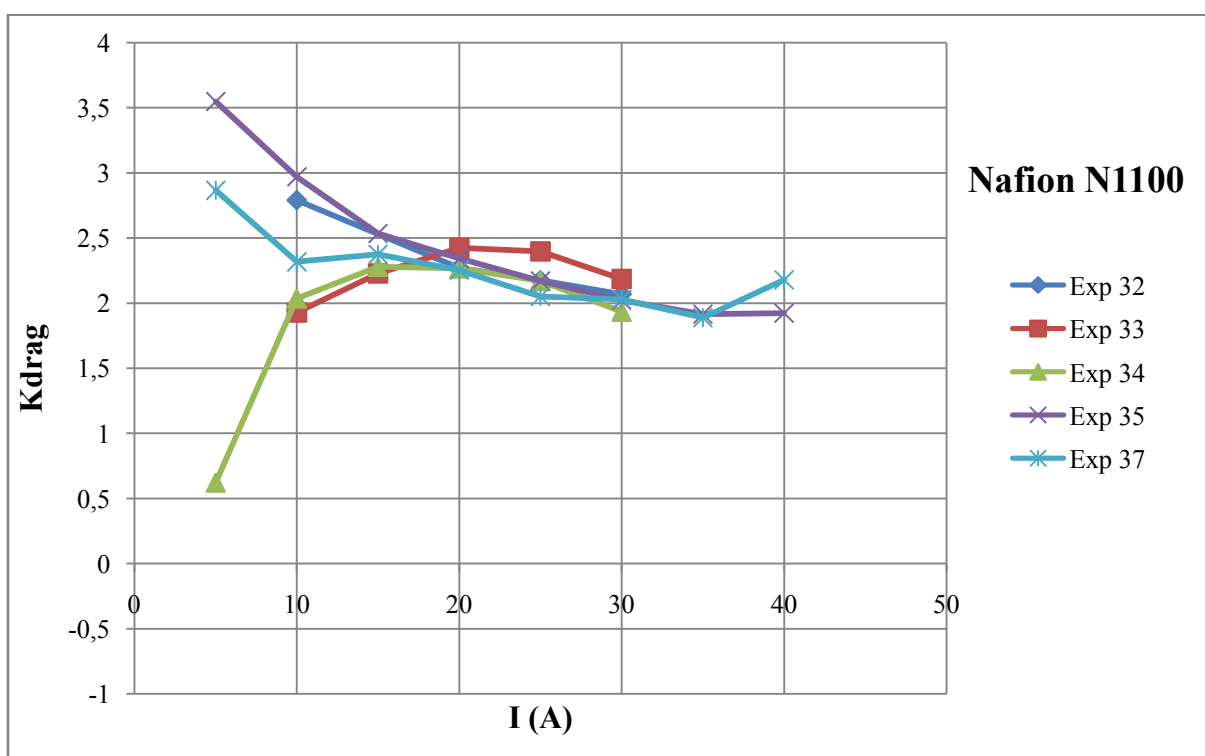


Fig VI.21 : Evolution du coefficient électro-osmotique en fonction de l'intensité avec une membrane N1110

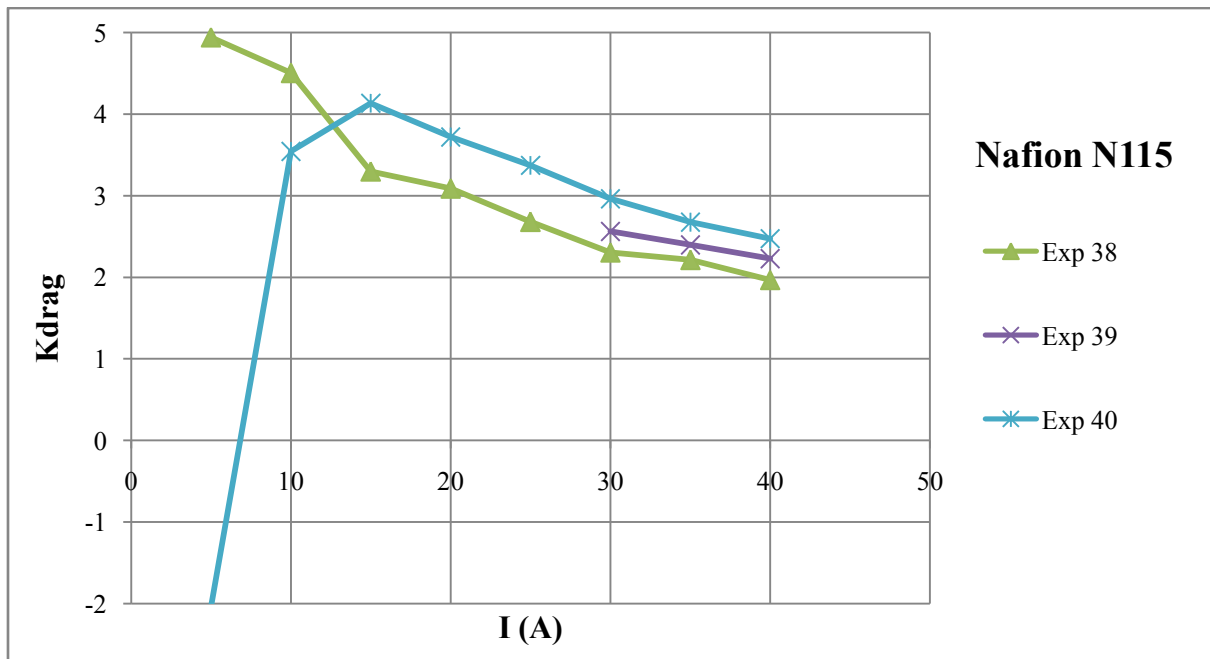


Fig VI.22: Evolution du coefficient électro-osmotique en fonction de l'intensité avec une membrane N115

La valeur estimée du coefficient électro-osmotique lors de cette série d'essais a tendance à se situer aux alentours de 2 à 2,5 alors qu'il se situait autour de 1,5 à 2 lors des essais précédents (essais 15 à 22).

Enfin, un nuage de points a été créé afin de visualiser l'évolution du coefficient électro-osmotique en fonction de la teneur en eau  $\lambda$  à partir de l'ensemble des relevés effectués :

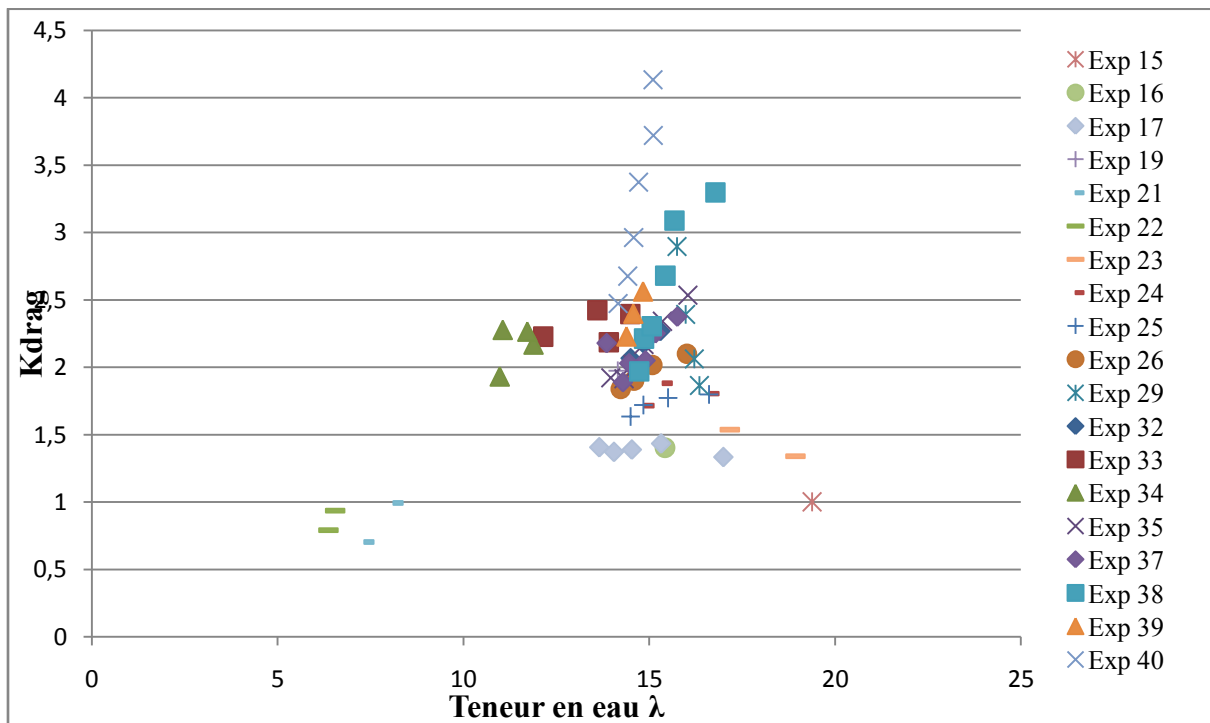


Fig VI.23 : Evolution de  $Kdrag$  en fonction de la teneur en eau  $\lambda$

A l'aide de ce nuage de points, il est possible de constater que, d'après les expériences, il existe un regroupement de points pour lesquels le coefficient électro-osmotique  $K_{drag}$  se situe entre 2 et 2,5. Cette tendance reste relativement stable pour des teneurs en eau comprises entre 10 et 15.



## Conclusion

Les différents essais réalisés ont montré que le coefficient électro-osmotique est indépendant de l'intensité. Sa valeur se situe aux alentours de 2, cependant des essais complémentaires réalisés pour couvrir l'ensemble des teneurs en eau seront nécessaires afin d'étudier l'évolution du coefficient électro-osmotique en fonction de ce paramètre.

Sur le plan personnel, ce stage m'a permis de mettre en œuvre de nombreuses compétences acquises lors de mes études supérieures, mais aussi d'élargir mes connaissances concernant les piles à combustible. Ce fut également l'occasion de me familiariser avec le logiciel Matlab.

Ce stage au Lemta a donc été pour moi une expérience très enrichissante.

## Bibliographie

- [1] Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella and Fritz B. Prinz. Fuel Cell Fundamentals. John Wiley & Sons, 2006
- [2] L. Maldonado, Caractérisation expérimentale des propriétés de sorption de l'eau et de transport des membranes de piles à combustible, Thèse de doctorat Université de Lorraine, 2012
- [3] T. Colinart, Gestion de l'eau et performances électriques d'une pile à combustible : des pores de la membrane à la cellule, Thèse de doctorat INPL, 2008
- [4] Zhe Peng, Arnaud Morin, Patrice Huguet, Pascal Schott and Joël Pauchet, In-Situ Measurement of Electroosmotic Drag Coefficient in Nafion Membrane for the PEMFC, *Journal of Physical Chemistry*, 2011, 115 (44), pp 12835–12844
- [5] A. Thomas, Transferts d'eau et de chaleur dans une pile à combustible à membrane : mise en évidence expérimentale du couplage et analyse des mécanismes, Thèse de doctorat Université de Lorraine, 2012
- [6] P. Costamagna, Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells, *Chemical Engineering Science*, 56 (2), 2001, pp 323-332

## **Résumé**

Les piles à combustibles PEMFC comportent une membrane polymère, qui assure le rôle d'électrolyte. Afin de garantir des performances optimales, il est nécessaire de contrôler la teneur en eau de cette membrane.

Le transport de l'eau dans la membrane dépend de deux phénomènes : le flux électro-osmotique, induit par le flux de protons, véhiculant les molécules d'eau de l'anode vers la cathode et le flux diffusif, allant en fonctionnement normal de la cathode vers l'anode en raison du gradient de concentration (accumulation d'eau à la cathode).

Le flux électro-osmotique, proportionnel au courant traversant la pile, peut donc être caractérisé par un coefficient. L'objectif de ce travail a donc consisté à déterminer expérimentalement ce coefficient à l'aide d'une pile instrumentalisée fonctionnant en mode « pompe à protons ». Un modèle d'inversion a été développé afin d'obtenir le coefficient électro-osmotique à partir de mesures. Il a été constaté que la précision d'évaluation du flux diffusif impacte fortement la détermination du coefficient électro-osmotique. Des essais visant à réduire l'intensité du flux diffusif devant celle du flux électro-osmotique ont été réalisés afin d'améliorer la précision des résultats.

**Mots-clés** : Nafion, transport eau, flux de chaleur, PEMFC, électro-osmose, rétro-diffusion, humidité relative

## **Abstract**

Proton exchange membrane fuel cells use a polymer membrane, which materialize the electrolyte. In order to obtain good performances, the water content of this polymer membrane must be under control.

Water transport in the membrane is controlled by two flows: the electro-osmotic flow, induced by the proton flow, drags water molecules from anode to cathode, and back diffusion, which during normal operation enable water molecules to move from cathode to anode due to a water concentration gradient (water accumulation at cathode).

The electro-osmotic flow, proportional to the cell's current, can be characterized by a coefficient. This work's aim consisted in experimental determination of electro-osmotic coefficient using the "proton pump" mode with an instrumented fuel cell. A model has been built in order to obtain experimentally the electro-osmotic drag coefficient. It has been noticed that the electro-osmotic drag coefficient determination is strongly related to the electro-osmotic flow evaluation accuracy. To improve the results, several experiments were performed in order to reduce the back diffusion flow over the electro-osmotic flow.

**Title**: Water transport study within PEMFC fuel cell's membranes : electro-osmosis and back diffusion