HAL
open science

Comportement local et performances électriques d'une pile à combustible à membrane : vers un outil de diagnostic

Sylvain Chupin

▶ **To cite this version:**

Sylvain Chupin. Comportement local et performances électriques d'une pile à combustible à membrane : vers un outil de diagnostic. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL098N . tel-01748745

HAL Id: tel-01748745

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748745

Submitted on 29 Mar 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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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-theses-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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
École doctorale EMMA « **É**nergie, **M**écanique, **Ma**tériaux »
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES
Institut National de la Recherche Scientifique

THESE

présentée pour l'obtention des titres de

Docteur de l'INPL

spécialité : Mécanique et Énergétique

et

Docteur de l'UQTR

spécialité : Sciences de l'énergie et des matériaux

par

Sylvain CHUPIN

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique de Nancy

Comportement local et performances électriques d'une pile à combustible à membrane : vers un outil de diagnostic

Soutenue publiquement le 11 décembre 2009 devant le jury constitué de :

Rapporteurs :	Mr Benoît GOYEAU	Professeur, EM2C, Paris, France
	Mr Jon PHAROAH	Assistant Professor, Queen's University,
Examinateurs :	Mr Kodjo AGBOSSOU	Professeur, UQTR, Trois-rivières, Canada
	Mme Sophie DIDIERJEAN	Maître de conférences, LEMTA, Nancy, France
	Mr Jean HAMELIN	Professeur, UQTR, Trois-rivières, Canada
	Mme Marie-Cécile PÉRA	Professeur, FEMTO, Belfort, France
Invités :	Mr Yves DUBÉ	Professeur, UQTR, Trois-rivières, Canada
	Mr Gaël MARANZANA	Maître de conférences, LEMTA, Nancy, France

Laboratoire d'**É**nergétique et de **M**écanique **T**héorique et **A**ppliquée (**LEMTA**)
UMR 7563 CNRS Nancy Université
54500 Vandoeuvre lès Nancy, France

Institut de **R**echerche sur l'**H**ydrogène **(IRH)**
Université du Québec à Trois-Rivières
Trois-Rivières (QC) G9A5H7, Canada

Remerciements

Je tiens à remercier vivement :

- Sophie Didierjean, ma directrice de thèse, pour sa bonne humeur, son dynamisme quotidien et pour m'avoir proposé cette thèse en co-tutelle.
- Kodjo Agbossou, mon directeur de thèse, pour son accueil au Canada et pour avoir lui aussi été artisan de la mise en place de cette collaboration internationale.
- Gaël Maranzana, mon co-directeur de thèse, pour sa capacité à recadrer les recherches autour de problématiques observables.
- Yves Dubé, mon co-directeur de thèse, pour ses questions, ses remarques et sa vision de la pile.
- les membres de l'équipe « pile à combustible » au LEMTA (Alain Chenu, Olivier Lottin, Jerome Dillet, Feina Xu, Libeth Maldonado, Thibaut Colinart, Corinne Dalet, Julia Mainka, Delphine Conteau, Anthony Thomas et Adrien Lamibrac).
  - à Thibaut Colinart plus particulièrement, pour l'excellent travail bibliographique qu'il a réalisé.
- l'ensemble du personnel du LEMTA.
  - Ses secrétaires, Fatiha Boumendjel, Valerie Reichhart, Dalida Simonigh, Edith Lang et Catherine Denis qui m'ont beaucoup facilité la vie.
  - Franck Lelong et Jonathan Gerardin qui m'ont supporté dans leur bureau (et vice-versa).
  - Isabelle Perry, qui m'a permis de découvrir une nouvelle facette de l'enseignement en m'envoyant régulièrement à Lunéville.
  - Toutes les autres personnes avec qui j'ai pu prend plaisir à déjeuner, discuter ou que j'ai simplement croisé au laboratoire.
- les membres de l'équipe « pile à combustible » à l'IRH (Julien Ramousse, Florent Brecque, Faouda Fofana, Kokou Adegnon, Bruno Gagnon-Vivier, Alben Cardenas, Pelope Adzakpa et Dung Tran Khanh Viet)
  - Julien Ramousse en particulier, pour notre agréable co-voisinage et pour m'avoir permis de m'insérer facilement dans l'ambiance de travail québécoise.
- l'ensemble du personnel de l'IRH.
  - Lucie Bellemare pour son travail au secrétariat du laboratoire.
  - Marc Lefebvre et Julien Lang pour m'avoir tenu compagnie pendant ma période de vie au québec.
  - Tous ceux avec qui j'ai pu diner, discuter ou que j'ai salué.
- aux potes qui m'ont soutenus (ou presque), Greg, Tom, Franckounet, Bubu, Rémi, Lorenzo, Jean Jean et ceux que j'oublie honteusement ...
- aux gens qui m'ont croisé et avec qui j'ai pu passer du bon temps ces trois dernières années....
- mon père et ma mère sans qui évidement rien n'aurait pu se passer.

Un grand merci également :

- à tous les membres du jury, qui m'ont gratifié de leur présence et qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à mes travaux. J'adresse un merci tout particulier à Jon Pharoah, Kodjo Agbossou et Jean Hamelin qui ont du traverser l'océan pour assister ma soutenance.

Contexte de l'étude

L'étude doctorale présentée dans ce document a été réalisée dans le cadre d'une thèse en co-tutelle entre le Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) de Nancy, en France, et l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH) de Trois-Rivières, au Canada. Dans chacun de ces laboratoires, une équipe effectue des travaux de recherche sur les piles à combustible, et plus particulièrement sur les piles à combustible de type PEMFC. Les travaux menés au sein du LEMTA portent essentiellement sur l'étude des mono-cellules de pile à combustibles. Ils s'attachent à modéliser finement les transferts couplés de masse et de chaleur dans le cœur d'une cellule. A l'IRH, les travaux menés portent préférentiellement sur l'étude et la gestion des systèmes complet de pile à combustible.

C'est dans ce contexte de complémentarité entre les problématiques de gestion globale d'une pile et de représentation locale des phénomènes physiques se déroulant en son cœur que l'étude a été mise en place. La nécessité pour la gestion de la pile de se baser sur des phénomènes physiques complexes et l'importance de replacer dans un contexte général les modélisations locales représentent le cœur de ce rapprochement entre les deux équipes de recherche.

Résumé

Le travail de thèse présenté ici apporte des éléments de compréhension sur l'influence de la gestion de l'eau et de la gestion thermique d'une PEMFC sur ses performances électriques. Un modèle bidimensionnel représentant les transferts de matière et de chaleur dans l'épaisseur d'une cellule élémentaire et le long des canaux d'alimentation est mis en place. Une partie spécifique de l'étude concerne la modélisation microscopique des agglomérats réactionnels et l'influence de l'eau présente dans ces zones actives sur les performances électriques locales et globales de la pile. Dans l'optique de réaliser un modèle pouvant s'intégrer à un système de contrôle, les transports couplés de l'eau liquide et vapeur, de la chaleur et des charges sont résolus analytiquement. Quelles que soient les conditions de fonctionnement, le modèle permet de calculer quel est l'état interne de la pile en terme d'hydratation, de production de courant et de chaleur. Le diagnostic de l'état interne de la pile en fonction des conditions opératoires permet de connaître précisément comment adapter les paramètres d'alimentation de la pile pour obtenir des performances électriques optimales. Les distributions locales d'eau, de courant et de température sont présentées en fonction de la stratégie d'alimentation en gaz de la pile et de l'orientation du circuit de régulation thermique. Une partie consacrée au diagnostic de fonctionnement d'une pile illustre en quoi l'utilisation du modèle et la connaissance de l'état interne de la pile apporte des informations primordiales lors de l'utilisation d'une pile à combustible.

Mots clefs : Pile à combustible, PEMFC, Performances électriques, Agglomérats, Gestion de l'eau, Gestion de la température, Transferts couplés, Milieux poreux, Simulations numériques.

Abstract

The present work contributes to the understanding of water management and thermal management of a PEM fuel cell influences on the electrical performances. A bidimensional model representing mass and heat transfer in the cell thickness and along distribution channels is done. A specific part of the study concerns a microscopic representation of reactive agglomerates. This part presents the impact of the liquid water presence on local and global current densities. In te vein of integrating this model in a total fuel cell control system, simplifications have been done and coupled mass, heat and charge transfers are solved analytically. For any operating condition, the model gives a complete view of the hydric, thermal and electric inner situation of the cell. This diagnosis of the inner state of the cell leads to find the operating conditions giving to the optimal electric performances. Water, current and temperature distributions are presenting for different gas feeding strategies and different thermal management configurations. A specific part is dedicated to illustrate how this local diagnosis of the cell state can be used to estimate its global electric performances.

Keywords : Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Electrical performances, Agglomerates, Water management, Thermal management, Coupled transfer phenomena, Porous media, Numerical simulations.

Table des matières

Nomenclature.....vii

Chapitre 1 - Du pétrole à l'hydrogène

1.La filière hydrogène.....4

1.1.Production d'hydrogène.....4

1.2.Stockage, transport et distribution d'hydrogène.....5

1.3.Utilisation de l'hydrogène.....5

2.Pile à combustible à membrane : PEMFC.....6

2.1.Principe de fonctionnement.....6

2.2.Cellule élémentaire.....7

2.3.Stack et système.....8

3.Contexte et objectif de la thèse.....8

Chapitre 2 - Transferts 2D d'eau dans une cellule de pile à combustible – transfert de chaleur le long des canaux

1.Transport d'eau – modèle 1D.....15

1.1.Transport de l'eau dans les couches de diffusion (GDL).....15

1.1.1.Présentation des GDLs (Gas Diffusion Layer).....15

1.1.2.Transport de l'eau en phase vapeur.....17

1.1.3.Transport de l'eau en phase liquide.....20

1.1.3.1.Modèle 1 : Pression capillaire de Udell Leverett, perméabilité de Corey.....22

1.1.3.2.Modèle 2 : Pression capillaire de Brooks et Corey, perméabilité de Burdine.....22

1.1.3.3.Modèle 3 : Pression capillaire de Kumbur et al., Perméabilité de Gostick.....22

1.1.3.4.Modèle 4 : Pression capillaire de Kumbur modifiée, Perméabilité de Gostick.....23

1.1.4.Cas où la GDL est partiellement saturée – modèle à deux zones.....25

1.2.Transport de l'eau dans la membrane.....26

1.2.1.Présentation de la membrane.....26

1.2.1.1.Classification.....27

1.2.1.2.Le Nafion®.....27

1.2.1.3.Modèles structuraux de membrane basés sur l'observation....28
1.2.1.4.Le paradoxe de Schröeder....30
1.2.1.5.Transport de charges et d'eau dans une membrane de pile à combustible : modélisation. 30
1.2.2.Transport de l'eau par diffusion....32
1.2.3.Transport de l'eau par électroosmose....36
1.3.Transport de l'eau dans les électrodes....37
1.4.Analogie électrique....39
2.Évolution des flux d'eau le long des canaux....41
2.1.Conditions aux limites aux interfaces GDL/canal....41
2.1.1.Calcul de l'humidité relative des gaz dans les canaux....41
2.1.2.Calcul de la saturation....42
2.1.2.1.Viscosités dynamiques....45
2.2.Évolution de la composition des fluides dans les canaux : la 2ème dimension....47
2.3.Stratégies d'alimentation à co- et à contre-courant....49
3.Modélisation macroscopique de l'évolution de la température....51
3.1.Sources de chaleur....52
3.2.Évolution de la température le long de l'écoulement....52
3.2.1.Circuit de refroidissement....52
3.2.2.Bilans d'énergie....53
4.Bilan modèle 54
5.Algorithmique....54
5.1.Différents cas 1D, conditions de validités....54
5.2.Pseudo 2D, couplage courant/eau/température, géométrie....57
6.Conclusion....59
Annexe : limites de validité des cas d'hydratation dans l'épaisseur de la pile....61

Chapitre 3 - Influence de l'eau sur les performances électriques : engorgement des électrodes

1.Gestion de l'eau....67
2.Relations courant / tension....67

2.1.Tension thermodynamique.....68

2.2.Surtensions d'activation et de concentration à la cathode.....71

2.3.Résistance ionique de la membrane.....74

3.Impact de l'eau liquide dans les électrodes : engorgement.....75

3.1.Structure de l'électrode et agglomérats réactionnels.....75

3.2.Concentration en oxygène réactif.....79

3.2.1.Concentration en oxygène dissous dans l'eau.....79

3.2.2.Diffusion de l'oxygène jusqu'aux sites réactionnels.....80

3.3.Relation avec la saturation.....81

3.3.1.Saturation dans l'électrode.....81

3.3.2.Saturation et épaisseur d'eau liquide autour des agglomérats.....85

3.4.Exemples de variations.....86

4.Conclusion.....88

Chapitre 4 - Résultats

1.Résultats locaux.....93

1.1.Co-courant.....95

1.1.1.Distribution en eau.....95

1.1.2.Distribution de courant.....99

1.1.3.Distribution de température.....101

1.1.4.Influence de la température sur le courant.....102

1.2.Contre-courant.....106

1.2.1.Distribution en eau.....106

1.2.2.Distribution de courant.....109

1.2.3.Distribution de température.....111

1.2.4.Influence de la température sur le courant.....112

1.3.Comparaison des différentes configurations fluidiques et thermiques envisagées.....115

2.Résultats globaux.....116

2.1.Courbe de polarisation.....117

2.1.1.Puissance/courant.....117

2.1.2.Gestion de l'eau.....119

2.2.Variation de l'humidité relative des gaz en entrée de pile.....121

2.2.1.Humidité relative de l'hydrogène entrant (HRa).....122

2.2.1.1.Influence sur la densité de courant.....122

2.2.1.2.Influence sur la gestion globale de l'eau.....123

2.2.2.Humidité relative de l'air entrant (HRc).....124

2.2.2.1.Influence sur la densité de courant.....124

2.2.2.2.Influence sur la gestion globale de l'eau.....126

2.3.Variation des stœchiométries.....126

2.3.1.Stœchiométrie de l'hydrogène.....127

2.3.1.1.Influence sur la densité de courant.....127

2.3.1.2.Influence sur la gestion globale de l'eau.....129

2.3.2.Stœchiométrie de l'air.....129

2.3.2.1.Influence sur la densité de courant.....129

2.3.2.2.Influence sur la gestion globale de l'eau.....131

2.4.Variation de la température.....131

2.4.1.Influence sur la densité de courant.....132

2.4.2.Influence sur la gestion globale de l'eau.....133

2.5.Conclusion de la partie étude globale.....134

3.Étude de sensibilité.....135

3.1.Paramètres de transport.....135

3.2.Paramètres liés aux électrodes.....140

3.2.1.Réaction électro-chimique.....140

3.2.2.Structure de l'électrode.....141

3.3.Conclusion sur l'étude de sensibilité du modèle.....143

4.Conclusion.....144

Chapitre 5 - Diagnostic de fonctionnement : exemples d'utilisation du modèle local

1.Intérêt de la connaissance des conditions locales d'hydratation et de courant dans la pile 149

2.Identification d'un organe défectueux du système.....152

3.Changement des conditions opératoires suite à un défaut de fonctionnement du système de régulation thermique.....157

3.1.Panne du système de régulation thermique : pile sèche.....157

3.2.Panne du système de régulation thermique : pile humide.....160

4.Conclusion.....162

Chapitre 6 - Profil de température dans l'épaisseur de la pile : influence sur le transport de l'eau

1.Profil de température dans l'épaisseur de la pile.....169

1.1.Localisation des sources de chaleur.....169

1.1.1.Chaleur de réaction et effet joule.....169

1.1.2.Chaleur de changement de phase.....171

1.2.Modélisation du transfert de chaleur dans l'assemblage GDL/membrane/GDL.....172

1.2.1.Transferts de chaleur par conduction.....172

1.2.2.Équations de la chaleur dans l'assemblage.....174

1.2.3.Conditions aux limites.....175

1.2.4.Profils de température.....176

2.Influence de la température sur le transport de l'eau.....180

2.1.Transport de l'eau dans une GDL en fonction de la température.....181

2.1.1.Influence de la température sur le flux d'eau vapeur.....181

2.1.2.Gradient de température nécessaire au transport de l'eau.....184

2.1.3.Influence de la température sur le transport de l'eau dans une GDL en présence d'eau liquide 185

2.2.Résolution couplée du transfert d'eau et de chaleur dans l'épaisseur de la pile.....187

2.2.1.Couplage.....187

2.2.2.Résultats.....188

2.2.2.1.Profils de température et distribution de l'eau dans la pile.....189

2.2.2.2.Influence de l'orientation du circuit de refroidissement.....191

2.2.2.3.Comparaison avec les résultats précédents.....194

3.Conclusion et perspectives.....197

Conclusion générale

Bibliographie.....205

Nomenclature

Notations associées à l'alphabet romain

A	Surface de la cellule	cm^2
C	Concentration	$mol.m^3$
D	Coefficient de diffusion de l'eau	$m^2.s^{-1}$
e	Épaisseur	μm
E	Tension	V
EW	Poids équivalent membrane	$g.mol^{-1}$
HR	Humidité relative	-
I	Densité de courant	$A.cm^{-2}$
j_0^C	Densité de courant d'échange	$A.m^{-2}$
k	Pente de linéarisation des courbes de sorption	-
K	Perméabilité absolue des GDL	m^2
K_H	Constante de Henry	$mol.atm^{-1}.m^{-3}$
N	Densité de flux molaire	$mol.s^{-1}.cm^{-2}$
P	Pression	atm
R_0	Rayon moyen des agglomérats	μm
S	Saturation	-
T	Température	$°C$

Notations associées à l'alphabet grecque

α	Proportion de GDL anode liquide	-
α_C	Coefficient de transfert de charge	-
ε	Porosité	-
γ	Rugosité de la couche active	-
λ	Teneur en eau de la membrane	-
λ_{Air}	Stœchiométrie d'air	-
λ_{H_2}	Stœchiométrie d'hydrogène	-
η	Surtensions	V
ρ_{dry}	Densité volumique de la membrane sèche	$g.m^{-3}$
ξ	Coefficient de transport électro-osmotique	-

Indices

A	Anode
AC	Canal anode
AE	Electrode anode
C	Cathode
CC	Canal cathode
CE	Electrode Cathode
CL	Couche active
GDL	Couche de diffusion
mem / m	membrane

Exposant

D	Diffusion
EO	Electro-osmose
i / i+1	Indice de discrétisation
IN	Premier point du canal

Chapitre 1 - Du pétrole à l'hydrogène

1.La filière hydrogène.....4

1.1.Production d'hydrogène.....4

1.2.Stockage, transport et distribution d'hydrogène.....5

1.3.Utilisation de l'hydrogène.....5

2.Pile à combustible à membrane : PEMFC.....6

2.1.Principe de fonctionnement.....6

2.2.Cellule élémentaire.....7

2.3.Stack et système.....8

3.Contexte et objectif de la thèse.....8

Depuis quelques années il ne fait aucun doute que deux crises mondiales majeures vont se produire dans un futur plus ou moins proche. Une crise environnementale, liée au réchauffement climatique, risque de bouleverser nos habitudes de vie et l'intégralité des écosystèmes mondiaux. Une crise énergétique, conséquence de la raréfaction de notre principale ressource énergétique que sont les hydrocarbures provoquera elle aussi de profonds bouleversements dans nos sociétés.

Bien que la production d'hydrocarbure ne cesse d'augmenter, le nombre de sites découverts diminue et le pic correspondant au maximum de production devrait bientôt être atteint (Figure 1.1). Il sera alors primordial de trouver des solutions viables se substituant au pétrole. Une solution simple de remplacement du pétrole pourrait être l'utilisation massive de l'autre ressource fossile encore très abondante sur terre qu'est le charbon. Si dans un premier temps cette solution est envisageable, il ne fait aucun doute que, de part la nature fossile du charbon, son utilisation ne fera que repousser le problème et qu'une fois les gisements épuisés, un autre combustible devra être trouvé.

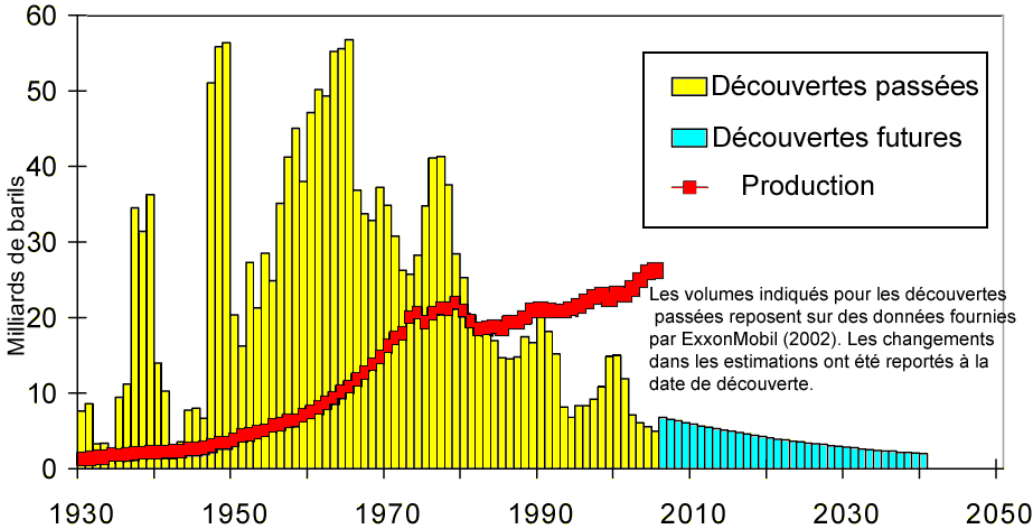


Figure 1.1: Découvertes de sites pétrolifères et production de pétrole depuis 1930 [0]

De plus, une grande majorité des experts est maintenant d'accord sur le lien existant entre l'utilisation massive des matières fossiles et le réchauffement climatique. Alors, l'utilisation de charbon en substitution du pétrole apparaît non seulement comme une solution ne faisant que repousser le problème mais surtout serait un catalyseur des problèmes environnementaux.

Si dans un premier temps, la raréfaction des ressources en pétrole apparaît comme une aubaine pour la résolution des problèmes climatiques, il est cependant nécessaire de trouver un moyen de répondre aux besoins actuels en énergie afin que les bénéfices provoqués par la disparition du pétrole ne soient pas compensés par l'utilisation du charbon.

Dans l'optique de résoudre, ou du moins de minimiser, les effets de ces changements futurs, il est nécessaire d'envisager une nouvelle manière de produire et d'utiliser l'énergie. L'hydrogène de part sa forte présence sur terre et ses possibilités multiples d'utilisation pourrait être une des solutions à nos problèmes. En tant que vecteur énergétique, il permettrait de stocker, transporter et utiliser l'énergie.

1. La filière hydrogène

L'hydrogène apparaît comme une alternative intéressante au pétrole ou aux combustibles actuellement utilisés pour produire notre énergie. L'hydrogène est très présent sur terre mais n'est pas une source d'énergie car il n'existe pas à l'état naturel : comme l'électricité l'hydrogène est un vecteur énergétique qui permet de stocker et de transporter de l'énergie. Le principal avantage de l'hydrogène sur l'électricité réside dans sa capacité à être stocké « facilement ». Il est primordial d'utiliser un vecteur énergétique stockable, transportable, non polluant, permettant de produire de l'énergie thermique, de l'énergie mécanique, et de l'électricité. Tout le monde s'accorde pour considérer que l'hydrogène rempli ces critères.

Avant que l'hydrogène ne soit utilisé couramment, un certains nombre de problèmes sont à résoudre. Les problématiques liés à l'hydrogène peuvent être classifiées selon trois types. Dans un premier temps de nombreuses questions liées à la production même de l'hydrogène restent en suspend. Ensuite, les préoccupations liées au stockage de l'hydrogène sont très importantes. Et enfin, énormément de travaux doivent être réalisés au niveau des dispositifs utilisant l'hydrogène pour le convertir en énergie.

1.1. Production d'hydrogène

Bien que l'hydrogène soit présent dans nombre de molécules sur terre, « l'extraction » de la molécule de di-hydrogène (H_2) nécessite la mise en place de procédés complexes. Les problématiques sont multiples mais la principale reste celle lié au coût et à la demande. Il existe actuellement quatre principaux moyens de former de l'hydrogène et trois de ces moyens reposent sur l'utilisation de matières fossiles. En 2004, 96% de l'hydrogène produit dans le monde était issue de ressources fossiles [1].

Le principal moyen utilisé pour créer de l'hydrogène consiste à reformer du gaz naturel. En 2004, le coût du gaz naturel étant assez faible et les procédés de reformage étant peu couteux, 48% de l'hydrogène produit était issue de cette filière. Près de 30% de l'hydrogène produit est en fait un coproduit issue de la transformation du pétrole en essence. Il est aussi possible de produire de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures lourds comme le charbon. Cette voie fait appel à des procédés de type oxydation partielle plus coûteux que le reformage en termes d'investissement mais cette méthode représentait 18% de l'hydrogène produit en 2004. Ces trois voies de fabrication d'hydrogène présentent le même double inconvénient : elles reposent sur l'utilisation de matières fossiles donc épuisables et elles ne sont pas particulièrement respectueuses de l'environnement (les dégagements de CO_2 ou de CO bien que localisés et potentiellement « captables » restent importants).

Une quatrième voie dite « propre » consiste à produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau. En 2004, cette méthode ne produisait que 4% de la production totale d'hydrogène. Les principales limitations liées à l'électrolyse viennent du coût de l'électricité. Tant que l'électricité reste chère et que le gaz naturel est « abondant », l'utilisation de l'électrolyse restera marginale. De plus, la formation d'hydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau ne fait que décaler le problème puisque son impact environnemental dépend de la façon dont l'électricité est produite.

D'autres méthodes de productions, encore marginales, permettent de former de l'hydrogène. Ainsi, plusieurs prototypes utilisant la gazéification de la biomasse ont été installés. De même, on peut citer les recherches menées sur des micro-organismes dégageant de l'hydrogène.

1.2. Stockage, transport et distribution d'hydrogène

L'hydrogène est un gaz très léger, ce qui constitue un handicap pour son stockage et son transport. De nombreuses recherchent sont en cours afin de déterminer les moyens les plus pratiques, efficaces et moins couteux pour stocker et transporter l'hydrogène. L'hydrogène peut être sotcké/transporté sous trois formes différentes. Les principales méthodes utilisées consistent à utiliser de l'hydrogène dans sa forme liquide ou dans sa forme gazeuse.

Lorsque l'hydrogène est utilisé sous sa forme gazeuse, il est nécessaire de le maintenir à très haute pression afin que le volume qu'il occupe reste faible. Pour de l'hydrogène sous forme liquide, le problème ne réside pas dans la pression à laquelle il doit être maintenue mais dans la température : -253°C.

La principale méthode utilisée actuellement pour transporter l'hydrogène entre les lieux de production et d'utilisation consiste à utiliser de l'hydrogène liquide circulant dans des pipelines. Ainsi, un réseau de 1500km serpente à travers l'Europe et un réseau de 900km existe en Amérique du nord.

La méthode de stockage la plus discutée actuellement concerne l'utilisation de l'hydrogène dans les applications embarquées. Des autobus embarquant de l'hydrogène fonctionnent en Europe. La solution retenue est d'utiliser des bouteilles d'hydrogènes sous-pression (300 atmosphères). BMW en revanche a préféré utiliser un réservoir d'hydrogène liquide pour stocker le carburant de certains de ses prototypes.

Une troisième façon de stocker de l'hydrogène est aussi étudiée. Elle consisterait à fixer les molécules d'hydrogène dans des hydrures métalliques. Sous l'action de la pression et/ou de la température les molécules d'hydrogène peuvent être adsorbées ou désorbées dans l'hydrure. Cette méthode ne présente ni l'inconvénient des hautes pressions de l'hydrogène gazeux ni celui des basses températures de l'hydrogène liquide. En revanche, les matériaux actuellement retenus présentent des rapports entre la masse d'hydrogène adsorbé et la masse du matériaux très faibles (moins de 5%).

1.3. Utilisation de l'hydrogène

L'hydrogène est aujourd'hui essentiellement utilisé comme gaz industriel pour la production d'ammoniac, le raffinage des produits pétroliers et pour la production de méthanol. La consommation mondiale d'hydrogène est actuellement d'environ 50 Mt, représentant près de 140 Mtep (tonnes équivalent pétrole), soit moins de 2% de la consommation mondiale d'énergie.

Au-delà de leur valeur absolue, ces chiffres montrent qu'avant que l'hydrogène ne devienne le principal vecteur énergétique de la planète, des investissements colossaux seront nécessaires autant pour sa production que pour sa distribution.

Si l'hydrogène est aujourd'hui propulsé sur le devant de la scène énergétique c'est grâce à son association avec les piles à combustible (PAC). Le couple hydrogène/PAC pourrait remplacer l'option classique que représente le couple hydrocarbures/système à combustion. Les bénéfices d'une telle évolution, pour ne pas dire révolution, sont :

- une diminution de la pollution des centres urbains ;
- une réduction des émissions de gaz à effet de serre ;
- et, un renforcement de l'indépendance énergétique des pays consommateurs de pétrole.

Plusieurs types de PAC existent et leurs utilisations différent en fonction de l'endroit où elles sont incorporée, de leur température de fonctionnement ou des gaz réactifs qui les alimentent. Pour une utilisation embarquée, l'essentiel des études menées concernent l'implantation de PAC à membrane

polymères appelées PEMFC (« Proton Exchange Membrane Fuel Cell » ou « Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell »). La mise en avant des PAC vient aussi des très bons rendements qu'elles présentent.

2. Pile à combustible à membrane : PEMFC

Depuis plus de 40 ans, les piles à combustibles sont sur le point d'être commercialisées. Si ce n'est toujours pas le cas, c'est qu'en dépit d'un principe de fonctionnement élémentaire, de nombreux aspects scientifiques et technologiques doivent être précisés et optimisés afin d'obtenir une technologie viable. Les PEMFC constituent un assemblage complexe de matériaux et une phase de modélisation et de simulations numériques est nécessaire à la compréhension des phénomènes et à la conception de procédés plus innovants.

2.1. Principe de fonctionnement

Les piles à combustibles sont des convertisseurs d'énergie permettant de transformer directement l'énergie contenue dans un carburant en électricité au travers de réactions électro-chimiques. Ces convertisseurs sont dit propres puisqu'ils fonctionnent sur le principe inverse de l'électrolyse de l'eau et ne rejettent alors que de l'eau et les gaz réactifs non consommés. Les possibles utilisations embarquées de PEMFC en font les piles les plus abondamment étudiées actuellement. Les PEMFC convertissent l'énergie issues de la réaction d'oxydo-réduction du couple hydrogène/oxygène en électricité et en chaleur. La réaction globale s'écrit :

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + \Delta H_{réac} , \tag{1.1}$$

où $\Delta H_{réac}$ est l'enthalpie de la réaction. Cette réaction est la même que la combustion de l'hydrogène alors, afin de récupérer une partie de l'énergie sous forme électrique (et non sous forme thermique comme dans une réaction de combustion), la réaction globale est dissociée en deux demi-réactions. Elles ont lieu sur deux électrodes séparées par un électrolyte dans lequel circulent les ions échangés. A l'anode, l'hydrogène est oxydé suivant la demi-réaction :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- . \tag{1.2}$$

A la cathode, l'oxygène est réduit :

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O . \tag{1.3}$$

Les électrons passent dans un circuit électrique externe rattaché aux deux électrodes. La Figure 1.2 représente l'expérience historique menée par William Groove en 1839 quand il mis en évidence le principe de la pile à combustible. Il utilisait alors une solution d'acide sulfurique comme électrolyte.

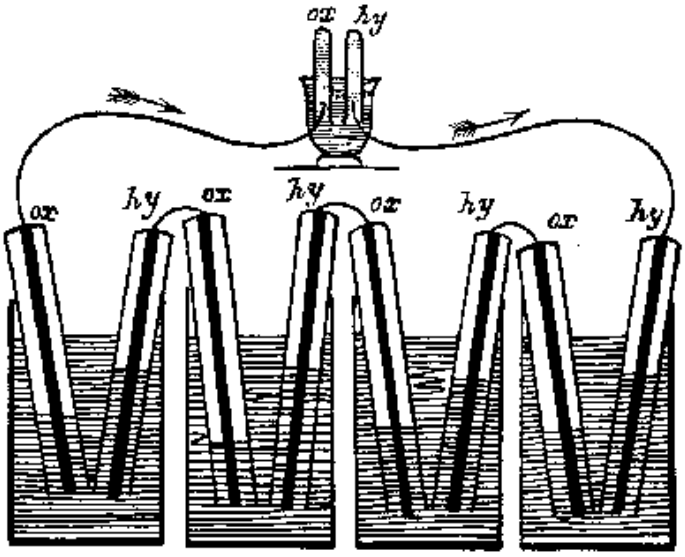


Figure 1.2: Représentation historique du fonctionnement des piles à combustible données par William Grove en 1839.

2.2. Cellule élémentaire

Dans les piles à combustible de type PEMFC, l'électrolyte utilisé est un polymère solide. Les électrodes sont constituées d'une base de carbone qui est appliquée de part et d'autre de la membrane. Cette assemblage des électrodes et de l'électrolyte constitue l'AME (Assemblage Membrane/Electrodes) de la pile à combustible.

Afin d'assurer une répartition homogène des gaz réactifs sur toute la surface des électrodes et d'optimiser le fonctionnement de la pile, des couches de diffusion (appelées GDL) sont accolées de chaque coté de l'AME. A cet assemblage des GDL et de l'AME s'ajoute des plaques de distribution des gaz appelées « plaques bipolaires » permettant d'alimenter chacune des électrodes en gaz réactif.

Une cellule élémentaire de PEMFC peut être représentée par la Figure 1.3.

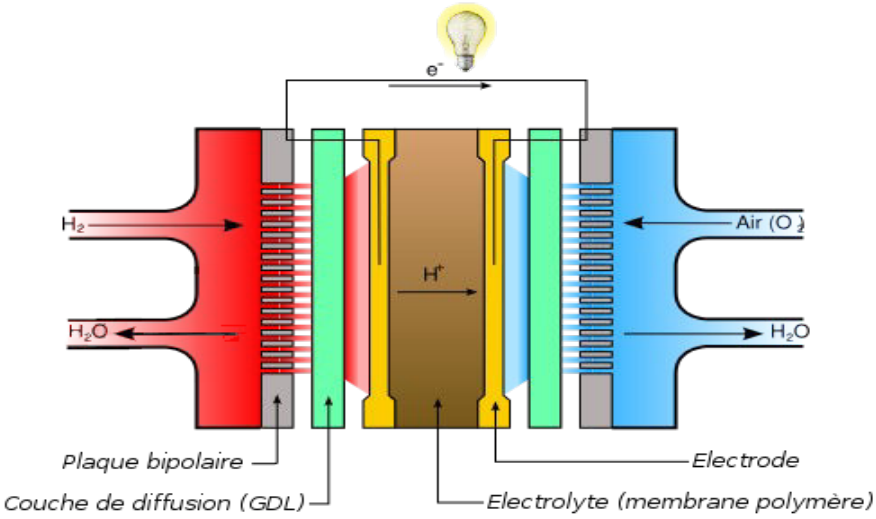


Figure 1.3: Schématisation d'une cellule élémentaire

2.3. Stack et système

Une cellule élémentaire fournit une tension variable en fonction du courant qu'elle débite. Afin de multiplier la puissance fournie par la pile, plusieurs cellules élémentaires peuvent être montées en série pour former ce qu'on appelle un « stack » (ou un « empilement » en français). Le courant débité par la pile reste le même, mais la tension aux bornes du stack correspond à la somme des tensions aux bornes de chaque cellule élémentaire. Les plaques bipolaires assurent le contact électrique entre les cellules élémentaires et servent aussi à réguler thermiquement la pile.

Pour son bon fonctionnement, une PEMFC nécessite différents systèmes auxiliaires. L'alimentation en gaz réactifs est contrôlée en débit et en pression et nécessite l'utilisation de compresseurs et/ou de détendeurs. Des systèmes d'humidification des réactifs peuvent être utilisés afin de palier à d'éventuels problème d'assèchement de la membrane et afin de lui assurer de meilleures performances. Dans certaines conditions, il est aussi nécessaire de mettre en place des systèmes de purification des gaz afin d'éviter un empoisonnement des électrodes.

Tout ces auxiliaires ont un coût énergétique qu'il convient de prendre en compte afin de connaître le rendement énergétique complet d'une pile à combustible.

3. Contexte et objectif de la thèse

Les PEMFC fonctionnant à basses températures (T<90°C), l'eau est un élément omniprésent. L'eau provient de la réaction électrochimique et peut aussi être introduite pour humidifier les gaz réactifs. L'eau est alors présente dans tous les éléments constituant une cellule élémentaire de pile et se trouve sous forme liquide et/ou vapeur. Sa présence est nécessaire pour assurer la conduction protonique de la membrane polymère mais doit être surveillée car, sous forme liquide l'eau perturbe l'acheminement des gaz jusque dans les électrodes.

L'objectif principal de cette étude doctorale est donc de mettre en place un modèle représentant les transferts de matière dans une cellule élémentaire de pile à combustible de type PEM et d'estimer ses performances électriques. Quelles que soient les conditions de fonctionnement, le modèle doit permettre de calculer quel est l'état interne de la pile en terme d'hydratation, de production de courant et de chaleur. Le diagnostic de l'état interne de la pile en fonction des conditions opératoires permet de connaître précisément comment adapter les paramètres d'alimentation de la pile pour obtenir des performances électriques optimales.

Dans un premier temps, une analyse des phénomènes physiques prépondérants se déroulant dans la pile est proposée afin de mettre en place un modèle rapide utilisant des paramètres intrinsèques à la pile et cadrant de manière pertinente avec les transferts ayant réellement lieu. Cette modélisation passe par la prise en compte des transferts d'eau liquide et vapeur dans les différents milieux constituant la pile. Les milieux sont considérés homogènes et des lois de transport macroscopiques sont utilisées. La chaleur produite et transportée dans la pile est aussi globalement modélisée.

Dans un deuxième temps, on s'intéresse aux interactions entre l'eau dans la pile et le courant produit. Alors qu'un excès d'eau liquide dans les électrodes semble gênant d'un point de vue électrochimique, sa présence garantit pourtant une bonne hydratation de la membrane. Un modèle microscopique de transport des réactifs dans les électrodes en présence d'eau liquide et/ou vapeur est réalisé.

Les résultats obtenus à l'aide du modèle réalisé sont présentés et étudiés en détails. Les distributions locales d'eau, de courant et de température sont présentées en fonction de la stratégie d'alimentation

en gaz de la pile et de l'orientation du circuit de régulation thermique. Les résultats globaux montrant comment varient les performances électriques de la pile en fonction des conditions opératoires sont aussi mis en avant. L'utilisation des données locales permet de mieux comprendre ces évolutions globales. Le modèle dépendant de nombreux paramètres structuraux ou physiques, une étude de sensibilité est présentée afin de connaître l'impact des données utilisées dans le modèle et dont les valeurs sont encore mal déterminées. Tous ces résultats sont regroupés afin de montrer comment le diagnostic de l'état interne de la pile peut être utilisé pour prévoir un fonctionnement réel de la pile à combustible.

Enfin, une dernière partie est consacrée à la modélisation du couplage entre le transport de l'eau et le champ de température local dans la pile. L'équation de la chaleur et les équations de transport de l'eau sont résolues simultanément afin de comprendre leurs interactions et leurs impacts sur le courant produit par la pile.

Chapitre 2 - Transferts 2D d'eau dans une cellule de pile à combustible – transfert de chaleur le long des canaux

1.Transport d'eau – modèle 1D.....15

1.1.Transport de l'eau dans les couches de diffusion (GDL).....15

1.1.1.Présentation des GDLs (Gas Diffusion Layer).....15

1.1.2.Transport de l'eau en phase vapeur.....17

1.1.3.Transport de l'eau en phase liquide.....20

1.1.3.1.Modèle 1 : Pression capillaire de Udell Leverett, perméabilité de Corey.....22

1.1.3.2.Modèle 2 : Pression capillaire de Brooks et Corey, perméabilité de Burdine.....22

1.1.3.3.Modèle 3 : Pression capillaire de Kumbur et al., Perméabilité de Gostick.....22

1.1.3.4.Modèle 4 : Pression capillaire de Kumbur modifiée, Perméabilité de Gostick.....23

1.1.4.Cas où la GDL est partiellement saturée – modèle à deux zones.....25

1.2.Transport de l'eau dans la membrane.....26

1.2.1.Présentation de la membrane.....26

1.2.1.1.Classification.....27

1.2.1.2.Le Nafion®.....27

1.2.1.3.Modèles structuraux de membrane basés sur l'observation.....28

1.2.1.4.Le paradoxe de Schröeder.....30

1.2.1.5.Transport de charges et d'eau dans une membrane de pile à combustible : modélisation. 30

1.2.2.Transport de l'eau par diffusion.....32

1.2.3.Transport de l'eau par électroosmose.....36

1.3.Transport de l'eau dans les électrodes.....37

1.4.Analogie électrique.....39

2.Évolution des flux d'eau le long des canaux.....41

2.1.Conditions aux limites aux interfaces GDL/canal.....41

2.1.1.Calcul de l'humidité relative des gaz dans les canaux.....41

2.1.2.Calcul de la saturation.....42

2.1.2.1.Viscosités dynamiques.....45

2.2.Évolution de la composition des fluides dans les canaux : la 2ème dimension.....47

2.3.Stratégies d'alimentation à co- et à contre-courant.....49

3.Modélisation macroscopique de l'évolution de la température.....51

3.1.Sources de chaleur.....52

3.2.Évolution de la température le long de l'écoulement.....52

3.2.1.Circuit de refroidissement.....52

3.2.2.Bilans d'énergie.....53

4.Bilan modèle 54

5.Algorithmique.....54

5.1.Différents cas 1D, conditions de validités.....54

5.2.Pseudo 2D, couplage courant/eau/température, géométrie.....57

6.Conclusion.....59

Annexe : limites de validité des cas d'hydratation dans l'épaisseur de la pile.....61

Dans une cellule de pile à combustible, plusieurs phénomènes physiques couplés se produisent. Ainsi, la réaction électrochimique impose un transfert des protons au travers de l'électrolyte et un transport des électrons d'une électrode à l'autre. Cette réaction étant exothermique, une source de chaleur est localisée au niveau des électrodes et des transferts de chaleur s'y produisent. La réaction produit aussi de l'eau au niveau de la cathode. De l'eau circule donc dans les différents éléments constituant la PEMFC. Ces trois types de transports que sont le transport de l'eau, des charges et de la chaleur sont intimement couplés. En effet, l'hydratation de l'électrolyte aura une influence directe sur le transport des protons. De même, il est évident que le transport de la chaleur et donc la température dans la pile aura un impact sur la quantité d'eau et donc sur son transport.

Les interactions entre tout ces transports ont une influence directe sur la puissance électrique de la pile et il est nécessaire d'établir un modèle prenant en compte tous ces phénomènes afin d'estimer l'état interne et les performances de la pile en fonction des conditions opératoires.

On s'attachera dans un premier temps à étudier le transport de l'eau, qu'elle soit sous forme liquide ou vapeur dans les différents éléments constituant une pile. L'évolution de la température le long de la pile sera aussi étudié ici avant d'être présenté plus en détail dans la partie Chapitre 6 - . De même, le couplage entre l'eau dans la pile et les transferts de charges sera présenté dans le Chapitre 3 - .

1. Transport d'eau – modèle 1D

La réaction électrochimique se produisant dans une PEMFC est décomposée en deux demi-réactions : l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'air à la cathode. Pour cela, les gaz sont distribués sur toute la surface de la cellule par les canaux d'alimentation gravés dans les plaques bipolaires. Afin de garantir une répartition homogène des gaz réactifs au niveau des sites de réaction, une couche de diffusion est insérée entre la plaque bipolaire et l'électrode. La réaction électrochimique produit de l'eau qui doit être évacuée pour ne pas encombrer les sites réactionnels. De plus, pour assurer une hydratation suffisante de la membrane nécessaire au passage des protons, les gaz réactifs sont parfois humidifiés. Il convient alors de prendre en compte le transport des gaz réactifs (hydrogène et air) et de l'eau (produite et introduite) dans le modèle.

Dans cette partie, la modélisation du transfert de matière dans les couches de diffusion et dans la membrane, dans la direction perpendiculaire au plan des électrodes, est présentée.

1.1. Transport de l'eau dans les couches de diffusion (GDL)

1.1.1. Présentation des GDLs (Gas Diffusion Layer)

Dans les piles à combustible, les couches de diffusion ou GDL ont quatre fonctions principales :

- La première est d'homogénéiser la distribution des gaz sur l'ensemble de la surface des électrodes. Les matériaux utilisés sont donc poreux et la taille de leurs pores est intermédiaire entre celle des pores des électrodes et la taille des canaux de distribution des gaz.
- Par ailleurs, les GDL doivent permettre le transport des électrons. En effet, les électrons produits par l'oxydation de l'hydrogène traversent les couches de diffusion, puis les plaques bipolaires, avant de circuler dans le circuit extérieur sur lequel est branché la charge à alimenter, pour finalement participer à la réduction de l'oxygène à la cathode. Les matériaux

utilisés doivent donc être conducteurs électroniques.

- Les couches de diffusion doivent permettre le passage de l'eau. D'une part l'eau accompagnant les réactifs est acheminée jusqu'aux électrodes via les GDL, mais d'autre part l'eau produite par la réaction électrochimique ne peut être évacuée qu'en passant au travers de ce matériau. La problématique de gestion de l'eau dans la pile sera discutée plus en détail dans la partie consacrée au couplage entre l'eau et le courant produit par la pile (cf. Chapitre 3 -). Pour faciliter le transport de l'eau, les matériaux utilisés sont traités de manière à être partiellement hydrophobes.
- Enfin, les GDL participent à l'évacuation de la chaleur produite par la réaction électrochimique au niveau des électrodes et par effet Joule lors du passage des protons dans la membrane. Les matériaux constituant les couches de diffusion doivent donc permettre le transport de la chaleur des zones réactives jusqu'aux plaques bipolaires dans lesquelles est inséré le circuit de régulation thermique.

Dans les PEMFC, les GDL utilisées sont généralement constituées de fibres de carbone partiellement recouvertes de Téflon® pour les rendre hydrophobes. Le carbone assure la conductivité électronique et thermique du matériau. Comme on peut le voir sur la Figure 2.21, les fibres de carbone utilisées ont un diamètre compris entre 5 et 10µm.

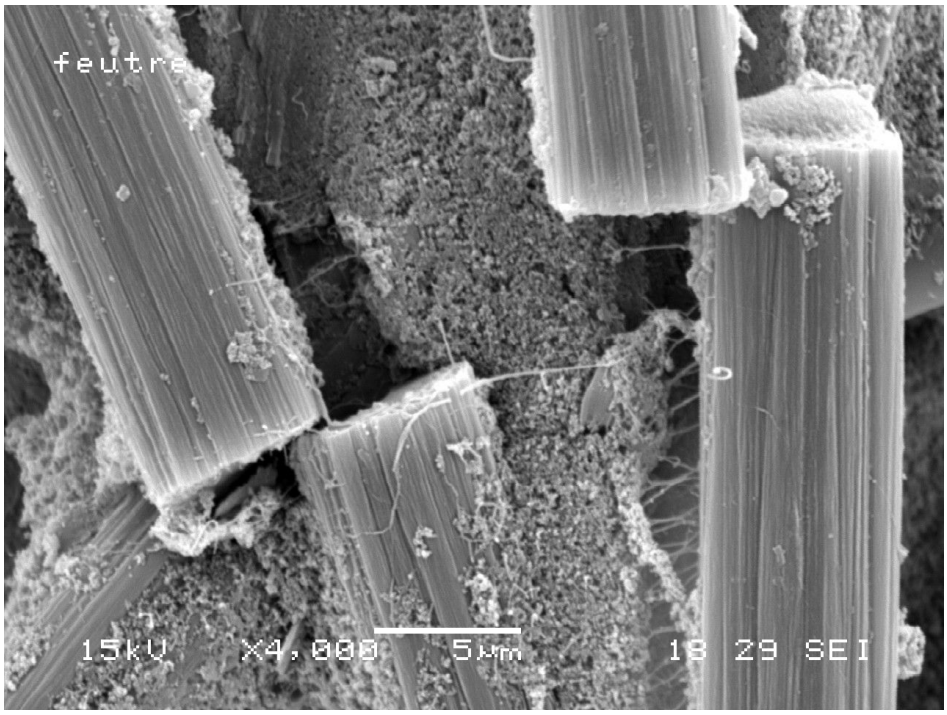


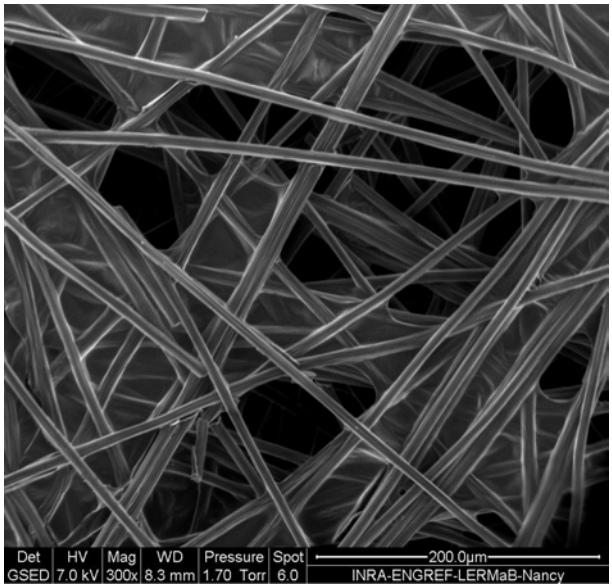
Figure 2.1: Image MEB d'une GDL usagée. CIPP (Centre Intégré en Pâtes et Papiers)– UQTR – Trois Rivières

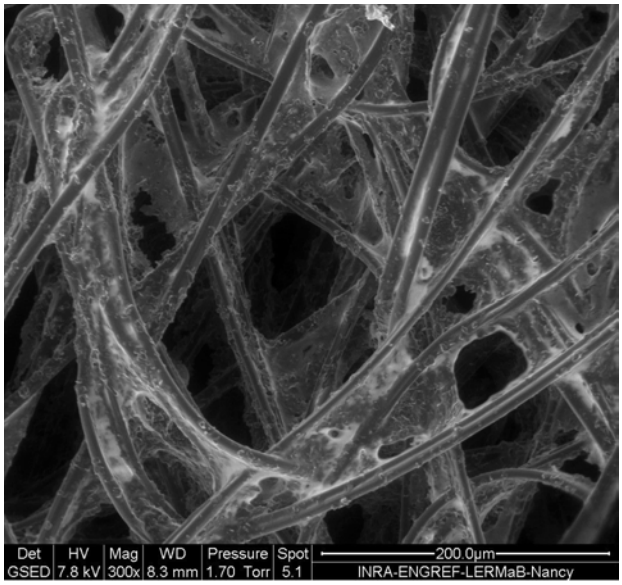
Les GDL couramment utilisées présentent des épaisseurs « hors pile » variant entre 200 et 400µm. Une fois montées dans une pile à combustible, elles se trouvent comprimées entre les plaques bipolaires et l'assemblage membrane/électrode et leur épaisseur effective diminue de 10 à 40% [2].

Le Téflon® étant un isolant électronique, et afin que le transport des électrons reste possible, le traitement hydrophobe n'est pas appliqué sur l'intégralité des fibres. La charge massique de Téflon® des GDL varie entre 5 et 30% et il a été montré qu'elle a une influence directe sur les performances électriques de la pile [3]-[4]-[5].

La Figure 2.2 présente les images de deux GDL réalisées au microscope électronique à balayage. La

structure des GDL varie selon le procédé de fabrication. Deux principaux type de structures sont utilisés. Sur l'image de gauche, on observer une structure faite de fibres rectilignes correspondant à une GDL de type feutre (ou « paper »). Sur l'image de droite, les fibres de carbone sont courbes et composent une GDL de type tissu (ou « cloth »). Ces différences de structures peuvent engendrer des différences de comportement, en particulier au niveau du transfert de chaleur.





Telles que le laisse supposer ces images, les matériaux utilisés pour les couches de diffusion sont anisotropes. Dans la suite de cette étude, les transferts seront supposés 1D dans le sens de l'épaisseur (perpendiculaire au plan des images de la Figure 2.2).

La porosité ε_{GDL} quantifie la fraction de volume occupée par la phase fluide (ou les pores) par rapport au volume total du matériau. La porosité des GDL se situe autour de 80% selon leur structure [6]. Elle est modifiée par le traitement hydrophobe appliqué. Ainsi, plus la charge en Téflon® augmente, plus la porosité diminue [4]. Benziger et al. [7] montrent que la porosité passe de 72% pour du feutre non traité à 50% pour un feutre chargé en masse avec 60% de Téflon®. La compression des GDL n'agit pas seulement sur l'épaisseur mais aussi sur la porosité et la perméabilité des matériaux. La résistance au transfert de matière est alors augmentée. Lee et al. [2] ont mesuré que pour des contraintes comprises entre 0 et 10,3 bars, la perméabilité diminue d'un facteur 2 environ, puis se stabilise au-delà.

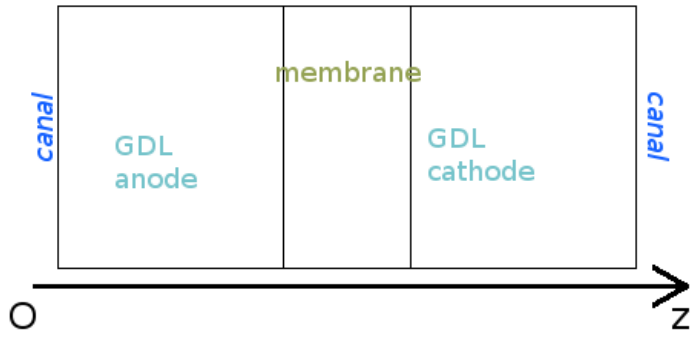
Dans le modèle présenté dans ce chapitre, on néglige la résistance des GDL au transport des gaz par diffusion. Cette hypothèse est justifiée par la valeur élevée du coefficient de diffusion moléculaire des gaz et par la faible épaisseur des GDL. Cependant, une étude bidimensionnelle plus détaillée à l'échelle locale, prenant en compte l'allongement des lignes de flux du fait de la présence des parois des canaux doit être entreprise pour confirmer ou non cette hypothèse.

1.1.2. Transport de l'eau en phase vapeur

Dans les GDL circulent les gaz réactifs et de l'eau. Dans un premier temps, on s'intéresse au cas où l'eau présente dans les GDL est en phase vapeur.

Les flux des gaz réactifs sont connus et ne dépendent que de la densité de courant produite par la pile. Les flux d'eau doivent eux être calculés. Classiquement, la diffusion moléculaire d'une espèce est décrite par la loi de Fick. Dans le cas d'un mélange de deux espèces (mélange binaire), Krishna

et Wesselingh [8] montrent les limites d'utilisation de la loi de Fick et justifient l'existence des lois de Maxwell-Stefan. Plus généralement, les lois de Maxwell-Stefan établies pour un mélange binaire peuvent être étendues à des mélanges multi-espèces. Cependant, en se basant sur une étude préliminaire menée par Ramousse [9] utilisant la loi de diffusion multi-composant de Stefan-Maxwell, on peut montrer que, les écarts avec la loi de Fick sont faibles dans des conditions standards. C'est pourquoi la loi de Fick est utilisée ici pour le calcul des flux d'eau vapeur dans les GDL. Cela revient à négliger le transport convectif d'eau engendré par le mouvement des autres gaz.



La Figure 2.3 représente l'orientation choisie pour les calculs mono-dimensionnels des transferts de matière dans l'épaisseur de la pile. Les grandeurs, projetées sur l'axe $\overrightarrow{Oz}$, sont comptées positivement du canal anodique vers le canal cathodique.

Selon la loi de Fick, la densité de flux molaire ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) de vapeur d'eau dans une couche de diffusion s'écrit alors :

$$N_{GDLvap} = -D_{GDL} \frac{d\,Cw(z)}{dz}\,, \tag{2.1}$$

où D_{GDL} est le coefficient de diffusion effectif de l'eau vapeur dans le milieu et $C_w(z)$ la concentration en eau dans le milieu à la position z. D_{GDL} est inférieur au coefficient de diffusion de la vapeur dans le gaz pur (hydrogène ou air) hors GDL(noté $D_{vapeur \to gaz}$). En effet, les couches de diffusion sont des matériaux poreux et le parcours des molécules dans le milieu est allongé par la présence des obstacles solides. Ainsi, la valeur du coefficient de diffusion de la vapeur dans le gaz est corrigée en prenant en compte la porosité et la tortuosité du milieu. Plusieurs corrélations sont utilisées dans le domaine pour estimer ce coefficient de diffusion effectif [10]-[11]-[12]. Ici, la relation proposée par Bruggeman [13] pour des lits granulaires fixes est utilisée :

$$D_{GDL} = \varepsilon^{1,5} D_{vapeur \to gaz}\,. \tag{2.2}$$

La plupart des corrélations proposées dans la littérature reposent sur des observations faites sur des milieux poreux relativement différents des couches de diffusion utilisées en pile (des lits granulaires fixes par exemple). Une étude numérique de la diffusion dans un milieu formé de fibres a été présentée en 1993 par Tomadakis et Sotirchos [14] et a permis d'établir une relation entre le coefficient de diffusion effectif et la porosité du milieu telle que :

$$D_{GDL} = D_{vapeur \to gaz}\, f(\varepsilon)\,. \tag{2.3}$$

Dans une étude récente, Pharoah et al. [15], comparent les résultats de Tomadakis et Sotirchos avec la corrélation de Bruggeman. Leurs résultats indiquent que la relation de Bruggeman surévalue la

valeur du coefficient de diffusion effectif :

$$pour\, 0{,}6<\varepsilon<1 \qquad 0{,}8<f(\varepsilon)/\varepsilon^{1,5}<1\ . \tag{2.4}$$

Ces résultats concordent avec ceux présentés par Nam et Kaviany [16]. Nam et Kaviany proposent en plus d'introduire un coefficient corrigeant le coefficient de diffusion effectif en fonction de l'eau liquide présente dans la GDL :

$$D_{GDL}=D_{vapeur\rightarrow gaz}\, f(\varepsilon)\, g(S)\ , \tag{2.5}$$

$g(S)$ étant une fonction décroissante de la saturation S dans la GDL. Cette fonction reste très proche de 1 tant que les saturations restent faibles, ce qui est notre cas comme on le verra dans la suite (Chapitre 4 - 1.1.1.).

Le calcul du coefficient de diffusion effectif reste très dépendant de la valeur de la porosité qui est donnée hors pile et ne prend pas en compte ni la pression de serrage ni la déformation résultant du gonflement éventuel de la membrane. Cependant, la valeur du coefficient de diffusion effectif n'étant pas sûre, une étude de sensibilité sera présentée dans la suite pour estimer l'impact que peut avoir une erreur sur l'estimation de ce coefficient.

En considérant la vapeur d'eau comme un gaz parfait, la concentration en eau dans la GDL s'écrit :

$$C_w(z)=\frac{HR(z)}{RT}P_{SAT}(T)\ , \tag{2.6}$$

avec $HR(z)$ l'humidité relative qui, par définition, est égale à la pression partielle de vapeur dans le mélange gazeux divisée par la pression de vapeur saturante à la température donnée ($P_{SAT}(T)$) :

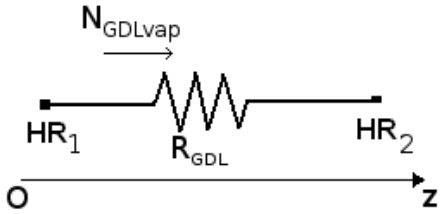
$$HR(z)=\frac{P_{H_2O}(z)}{P_{SAT}(T)}\ . \tag{2.7}$$

En insérant la relation (2.6) dans la loi de Fick (2.1), le flux d'eau vapeur dans la couche de diffusion peut s'écrire en fonction de la différence d'humidité relative ΔHR de part et d'autre de la GDL :

$$N_{GDLvap}=\frac{\Delta HR}{R_{GDL}}\ , \tag{2.8}$$

avec $R_{GDL}=\dfrac{e_{GDL}RT}{P_{SAT}(T)D_{GDL}}$ et e_{GDL} l'épaisseur de la GDL.

Comme présenté sur la Figure 2.4, l'équation (2.8) peut facilement être représentée par une analogie électrique où R_{GDL} correspond à la résistance du milieu au transport de la vapeur d'eau et où $\Delta HR=HR_2-HR_1$.



1.1.3. Transport de l'eau en phase liquide

Dans le cas où la vapeur d'eau atteint sa pression de saturation, de l'eau liquide se forme dans les GDL. A saturation, la vapeur et le liquide sont supposés être à l'équilibre et l'humidité relative de la vapeur est égale à 1. En supposant la température uniforme dans la GDL, le flux de vapeur est nul et le transport de l'eau se fait en phase liquide. Le couplage thermique dans le cas où la température est non uniforme, est traité dans le Chapitre 6 - .

De très nombreux modèles ont été présentés dans la littérature et simulent le transport de l'eau liquide dans les piles à combustible. On peut citer les plus anciens modèles qui ont été présentés dans [17], [18], [19] ou [20]. Les premiers modèles représentaient les écoulements unidimensionnels ou ne considéraient qu'une partie de la pile. Plus récemment des modèles plus complets ont vu le jour. Par exemple, Berning et al. [21] présentent un modèle tri-dimensionnel diphasique de transport d'eau dans la pile. Dans tous les cas, les écoulements d'eau liquide dans les GDL sont décrits par les équations classiques de transport en milieu poreux.

La généralisation de la loi de Darcy est utilisée pour décrire le transport macroscopique d'un fluide dans un milieu poreux non saturé. On suppose que l'eau dans la GDL est une phase continue dont la répartition spatiale dépend de la forme des pores et de la quantité et de la distribution spatiale de l'agent hydrophobe utilisé. La densité de flux molaire d'eau liquide dans le milieu poreux s'écrit alors :

$$N_{GDLliq} = -\frac{\rho_w}{M_w}\frac{K\,K_{rl}}{\mu_w}\frac{dP_{liq}}{dz} . \tag{2.9}$$

ρ_w, M_w et μ_w sont respectivement la masse volumique, la masse molaire et la viscosité dynamique de l'eau. K est la perméabilité du milieu et K_{rl} est la perméabilité relative de la phase liquide. P_{liq} est la pression de l'eau liquide. La GDL est hydrophobe alors, par définition de la pression capillaire (P_{cap}), la pression de l'eau liquide est telle que : $P_{liq} = P_{cap} + P_{gaz}$, où P_{gaz} est la pression totale des gaz.

La pression totale des gaz est supposée uniforme dans toute la pile, alors on peut écrire :

$$\frac{dP_{liq}}{dz} = \frac{dP_{cap}}{dz} . \tag{2.10}$$

Le flux d'eau liquide devient alors :

$$N_{GDLliq} = -\frac{\rho_w}{M_w}\frac{K\,K_{rl}}{\mu_w}\frac{dP_{cap}}{dz} . \tag{2.11}$$

La perméabilité est une donnée intrinsèque au milieu alors que la perméabilité relative et la pression capillaire dépendent de la quantité d'eau présente dans le milieu donnée par la saturation S. Elle est définie par le rapport du volume occupé par l'eau liquide sur le volume total de fluide disponible, soit :

$$S = \frac{V_{liquide}}{V_{pores}} . \tag{2.12}$$

En différenciant l'équation (2.11), le flux d'eau s'écrit :

$$N_{GDLliq} = -\frac{\rho_w}{M_w}\frac{K\,K_{rl}}{\mu_w}\frac{dP_{cap}}{dS}\frac{dS}{dz} . \tag{2.13}$$

Dans la plupart des études sur le transport de l'eau dans les piles à combustible, les modèles de perméabilité relative et de pression capillaire utilisés se basent sur des corrélations empiriques établies dans des milieux poreux dont la structure est parfois très éloignée de celle des couches de diffusion des piles. En effet, classiquement, les corrélations utilisées ont été établies dans des sols ou sables [22]-[23]-[24]. La structure fibreuse des GDL et leur traitement partiellement hydrophobe font que les propriétés de transport peuvent être totalement différentes.

L'approche de Leverett [25] développée en 1941 est classiquement utilisée pour corréler la variation de la pression capillaire en fonction de la saturation par la relation suivante : $P_{cap}=\sigma\cos(\theta)(\varepsilon/k)^{0.5}J(S)$. Plusieurs fonctions de Leverett $J(S)$ sont disponibles dans la littérature, dont celle de Udell [22] sous la forme d'un polynôme de degré 3. Brooks et Corey [24] ont développé un modèle de pression capillaire dépendant de la saturation, de la pression de déplacement P_d et d'un indice de répartition des pores λ : $P_{cap}=\frac{p_d}{\sqrt[\lambda_B]{S}}$. Ce modèle est comparable avec celui de Van-Genuchten [26] qui fait intervenir trois paramètres : $P_{cap}=P_0(S^{-1/m}-1)^{1/n}$.

Évidemment, ces modèles n'ont pas été développés pour des matériaux utilisés dans les piles à combustible. Récemment, plusieurs études se sont attachées à déterminer plus précisément les propriétés de transport de l'eau liquide dans des couches de diffusion de PEMFC. Cependant, les mesures expérimentales sont rendues très délicates par l'anisotropie et la faible épaisseur des matériaux.

Les résultats expérimentaux obtenus sur des GDL par Gostick et al. [27] ont été confrontés à l'approche de Leverett et un accord satisfaisant a été observé par les auteurs. Certains chercheurs du domaine des piles à combustible ont établi leur propre modèle empirique ou numérique. Acosta et al. [28] proposent deux modèles de courbe capillaire, une pour l'imbibition, une pour le drainage dans le cas d'une couche de diffusion. Koido et al. [29] ont quand à eux proposé une corrélation entièrement basée sur leurs résultats numériques. Ils calculent les propriétés de transport diphasique des GDL dans des réseaux de pores reconstruits numériquement à partir d'observations par tomographie X. Les variations de la pression capillaire et de la perméabilité relative avec la saturation ont également été calculées numériquement par Markicevic et al. [30] sur la base d'un réseau de pores simplifié. Utilisant les résultats de Gostick et al., Kumbur et al. [31] proposent un modèle qui donne la variation de la pression capillaire sous la forme d'un polynôme de degré 2 de la saturation.

Tous les modèles de perméabilité relative reportés dans la littérature s'accordent pour écrire K_{rl} en fonction de la saturation par une loi de puissance telle que :

$$K_{rl}=S^p . \tag{2.14}$$

Corey [23] propose d'utiliser $p=3$ et cette solution a souvent été utilisée dans les modèles d'écoulement dans les piles. Burdine [32] quand à lui propose une valeur de p non entière et dépendant de l'indice de distribution des pores dans le milieu. Plus récemment, Djilali et Sui [33] ont estimé la valeur de cette puissance en modélisant un écoulement de fluides dans un milieu poreux créé numériquement et correspondant à une GDL. En fonction des paramètres géométriques du milieu, ils trouvent des valeurs de p comprises entre 1,7 et 2,8. En utilisant les valeurs expérimentales de Gostick et al., Kumbur et al. proposent $p=2{,}16$ pour la variation de la perméabilité relative avec la saturation.

En utilisant ces différents modèles de pression capillaire et de perméabilité relative, le flux molaire d'eau liquide dans une GDL de l'équation (2.13) peut être estimé. Dans la suite plusieurs modélisations sont proposées et comparées.

1.1.3.1. Modèle 1 : Pression capillaire de Udell Leverett, perméabilité de Corey

Il repose sur le modèle de pression capillaire développé par Leverett [25] utilisant des polynômes de Udell [22] :

$$P_{cap}(S)=\sigma\cos(\theta)\left(\frac{\varepsilon}{K}\right)^{1/2}J(S) \tag{2.15}$$

Avec $J(S)=1{,}417S-2{,}120S^2+1{,}263S^3$. σ est la tension superficielle et θ l'angle de mouillage.

Le modèle de perméabilité relative développé par Corey [23] est tel que :

$$K_{rl}=S^3 \tag{2.16}$$

La densité de flux d'eau liquide dans une GDL s'écrit alors :

$$N_{GDLliq}=\frac{A_U}{e_{GDL}}\left(\frac{1{,}417}{4}\Delta S^4-\frac{4{,}24}{5}\Delta S^5+\frac{3{,}789}{6}\Delta S^6\right) \tag{2.17}$$

Avec $A_U=\frac{\rho_w}{M_w}\frac{K}{\mu_w}\sigma\cos(\theta)\left(\frac{\varepsilon}{K}\right)^{1/2}$ et $\Delta S^n=S_2^n-S_1^n$. S_1 et S_2 sont les saturations de part et d'autre de la GDL.

1.1.3.2. Modèle 2 : Pression capillaire de Brooks et Corey, perméabilité de Burdine

Pour comparaison un second modèle est étudié. Il se base pour la pression capillaire sur le modèle de Brooks et Corey [24] tel que :

$$P_{cap}=\frac{p_d}{\sqrt[\lambda_B]{S}} \tag{2.18}$$

Où P_d est la pression de déplacement et λ_B l'indice de distribution des pores.

Le modèle de perméabilité utilisé est celui de Burdine [32] tel que :

$$K_{rl}=S^{\frac{2+3\cdot\lambda_B}{\lambda_B}} \tag{2.19}$$

Le flux dans une GDL s'écrit alors :

$$N_{GDLliq}=\frac{A_{Bur}}{e_{GDL}}\Delta S^{\alpha_B} \tag{2.20}$$

Où $A_{Bur}=\frac{\rho_w}{M_w}\frac{K}{\mu_w}P_d\left(\frac{1}{1+3\lambda_B}\right)$ et $\alpha_B=\frac{1+3\lambda_B}{\lambda_B}$ et $\Delta S_B^{\alpha}=S_2^{\alpha_B}-S_1^{\alpha_B}$

1.1.3.3. Modèle 3 : Pression capillaire de Kumbur et al., Perméabilité de Gostick

Kumbur et al. [31] ont établit une corrélation donnant la pression capillaire en fonction de la saturation à partir des données expérimentales de Gostick et al. [6]. Les mesures de Gostick ont été

réalisées sur des GDL de PEMFC et, pour des saturations comprises entre 0 et 80%, la relation est telle que :

$$P_{cap}(S)=\left(12{,}9\,S+4{,}85\,S^2\right)10^3 \quad (Pa) \tag{2.21}$$

En utilisant les valeurs de Gostick et al., Kumbur et al. proposent aussi un modèle de perméabilité relative en fonction de la saturation :

$$K_{rl}=S^{2,16} \tag{2.22}$$

Le flux d'eau liquide dans la GDL s'écrit alors :

$$N_{GDLliq}=\frac{A_K}{e_{GDL}}\left(\frac{12{,}9}{3{,}16}\Delta S^{3,16}+\frac{9{,}7}{4{,}16}\Delta S^{4,16}\right) \tag{2.23}$$

avec $A_K=\frac{\rho_w}{M_w\mu_w}K$ et $\Delta S^n=S_2^n-S_1^n$

1.1.3.4. Modèle 4 : Pression capillaire de Kumbur modifiée, Perméabilité de Gostick.

Les modèles 1 et 2 sont des modèles empiriques issus de l'étude des sols et dont les paramètres ont été modifiés pour correspondre au transport dans les GDL. Le modèle 3 correspond à un modèle empirique établi directement à partir de mesures faites sur des GDL. Ces trois modèles sont issus de la littérature. Ce quatrième modèle est une modification du modèle 3 que l'on propose ici afin de simplifier la relation entre la densité de flux molaire d'eau traversant la membrane et les saturations aux bornes de la GDL. Dans le modèle 3 (2.23), le flux s'écrit en fonction d'un polynôme en saturation. Il est alors délicat de pouvoir inverser la relation pour écrire une des saturation en fonction du flux. On fait en sorte ici d'établir un modèle qui permet d'écrire analytiquement la saturation à une des extrémités de la GDL en fonction de la densité flux d'eau liquide la traversant.

Pour des saturations entre 0 et 60% l'expression de la pression capillaire de Kumbur et al. (2.21) peut être approximée par une loi de puissance telle que :

$$P_{cap}(S)=P_0 S^{\alpha_{cap}} \tag{2.24}$$

Avec $P_0=10{,}54\,10^3\,Pa$ et $\alpha_{cap}=0{,}94$.

L'expression de la perméabilité relative en fonction de la saturation trouvée par Kumbur est conservée (2.22) :

$$K_{rl}=S^{2,16} \tag{2.25}$$

En intégrant l'équation du flux (2.20) sur l'épaisseur de la GDL, on obtient :

$$N_{GDLliq}=\frac{A_B}{e_{GDL}}\left(S_1^{2,16+\alpha_{cap}}-S_2^{2,16+\alpha_{cap}}\right) \tag{2.26}$$

En posant $\Delta S^{2,16+\alpha_{cap}}=S_1^{2,16+\alpha_{cap}}-S_2^{2,16+\alpha_{cap}}$, la densité molaire de flux d'eau liquide traversant la GDL s'écrit :

$$N_{GDLliq}=\frac{A_B}{e_{GDL}}\Delta S^{2,16+\alpha_{cap}} \tag{2.27}$$

Avec $A_B = \frac{\rho_w}{M_w \mu_w} K P_0 \frac{\alpha_{cap}}{\alpha_{cap}+2,16}$ et $\Delta S^n = S_1^n - S_2^n$.

On peut adopter ici une même représentation « électrique », comme présenté sur la Figure 2.5.

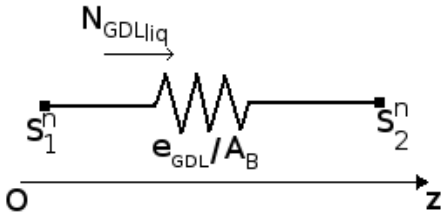


Figure 2.5: Représentation par analogie électrique du transport d'eau liquide dans une GDL

Cette « analogie électrique » est abusive puisque que la relation entre le « courant » (densité de flux) et le « potentiel » (saturations) n'est pas linéaire. On conservera cependant ce schéma puisqu'il permet une représentation claire de la modélisation réalisée.

Comme expliqué précédemment, les simplifications apportées au modèle de Kumbur et al. permettent d'écrire analytiquement la saturation d'un coté de la GDL (S_1) en fonction de la saturation de l'autre coté (S_2) et du flux d'eau liquide la traversant (N_{GDLLiq}). On a ainsi :

$$S_1 = \left(\frac{e_{GDL} N_{GDLLiq}}{A_B} + S_2^{2,16+\alpha_{cap}} \right)^{\frac{1}{2,16+\alpha_{cap}}} . \tag{2.28}$$

La Figure 2.6 représente les profils de saturation dans une GDL en fonction du modèle d'écoulement liquide utilisé. Ces profils sont calculés pour un flux d'eau donné correspondant au flux d'eau produit par une pile fonctionnant à $0,5\, A.cm^{-2}$ et la saturation est fixée à 0 en $z=0$. La différence entre les modèles empiriques issus d'études sur les sols (Leverett-Udel et Brooks-Corey et Burdine) et un modèle basé sur des expériences menées sur des couches de diffusion de PEMFC (Kumbur et al.) est significative. L'approximation consistant à convertir la corrélation de Kumbur et al. en loi de puissance ne modifie pas de façon importante le profil de saturation.

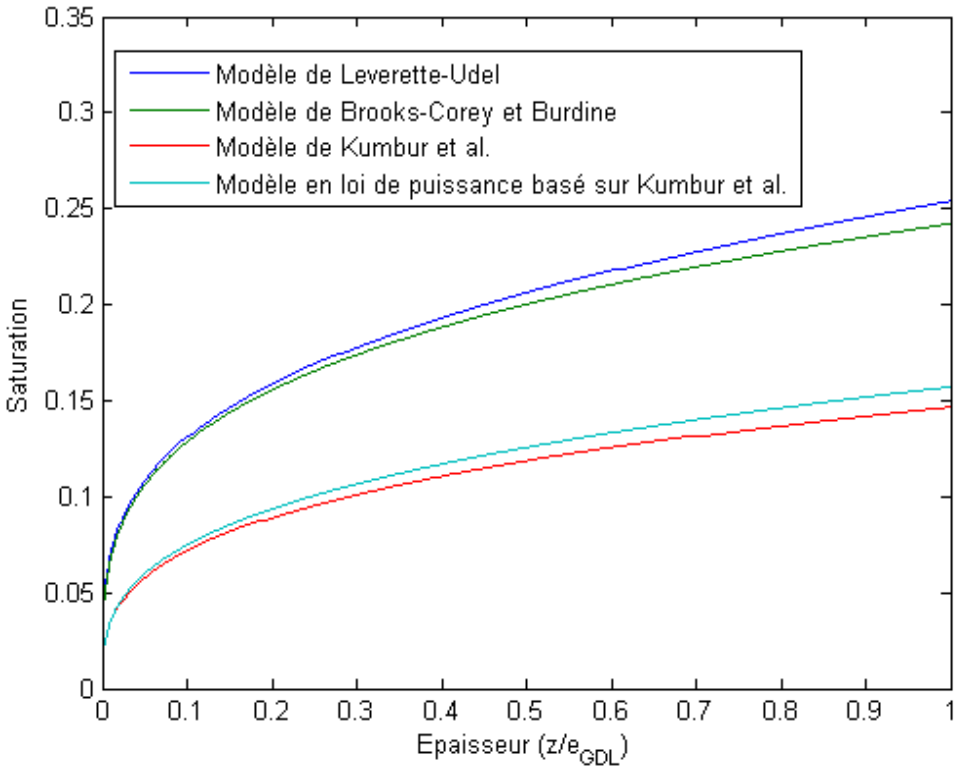


Figure 2.6: Profil de saturation dans une GDL selon les modèles de perméabilité et de pression capillaire utilisés. Flux d'eau = 0,036 $mol.s^{-1}.cm^{-2}$ (correspondant à un flux d'eau produit pour une densité de courant de $0{,}5\,A.cm^{-2}$) et $S(z=0)=0$.

L'influence des différents paramètres (dont la perméabilité K) introduits dans le modèle de transport d'eau liquide sur le calcul du transfert global dans la pile sera tout de même étudiée en détail dans une étude de sensibilité.

1.1.4. Cas où la GDL est partiellement saturée – modèle à deux zones

Les modèles d'écoulement ci-dessus permettent de calculer soit le flux d'eau liquide en fonction des saturations aux extrémités de la GDL s'il y a de l'eau liquide dans tout le milieu, soit le flux de vapeur en fonction des humidités relatives si l'eau n'est que sous forme vapeur dans le milieu.

Dans le cas où les deux extrémités du diffuseur ne sont pas dans le même état (saturation d'un coté et pas de l'autre), les deux modèles précédents sont utilisés simultanément pour calculer le flux d'eau dans la GDL. Le diffuseur est alors divisé en deux parties : dans l'une le transfert se fait en phase vapeur, dans l'autre il se fait en phase liquide. Une variable (γ) supplémentaire est donc introduite : elle représente la proportion du diffuseur dans laquelle l'écoulement se fait en phase liquide (γ est l'interface entre le liquide et la vapeur, on a donc $HR_\gamma=1$ et $S_\gamma=0$).

Pour illustrer ce phénomène, la Figure 2.7 présente le cas où de l'eau liquide est présente à l'électrode et l'eau est sous forme vapeur dans le canal.

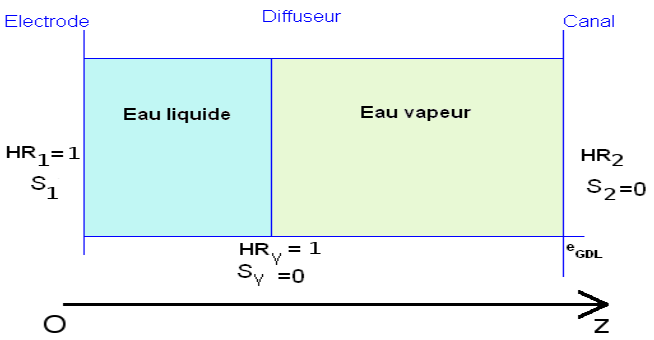


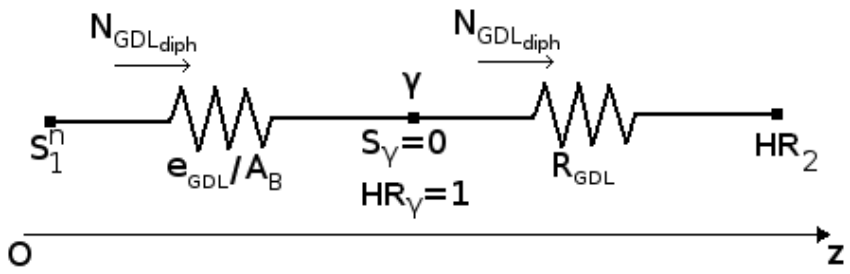
Figure 2.7: Modèle à deux zones dans une GDL

Ainsi, le flux est calculé grâce au système de deux équations suivant :

$$\begin{cases} N_{GDL_{diph}} = \dfrac{A_B}{e_{GDL}\gamma} S_1^{2,16+\alpha_{cap}} \\ N_{GDL_{diph}} = \dfrac{1}{R_{GDL}(1-\gamma)}(1-HR_2) \end{cases} \tag{2.29}$$

Sa résolution permet donc de déterminer le flux d'eau dans la GDL ainsi que l'épaisseur de diffuseur dans laquelle de l'eau circule sous forme liquide.

L'utilisation des représentations électriques précédemment proposées permet de schématiser simplement cet écoulement à deux zones (Figure 2.8).



1.2. Transport de l'eau dans la membrane

1.2.1. Présentation de la membrane

Les propriétés que doivent avoir la membrane de PEMFC ne se limitent pas au transport des protons. En effet, celle-ci doit aussi être imperméable aux gaz afin d'empêcher la combustion directe de l'hydrogène dans l'oxygène. Afin de pouvoir utiliser les électrons produit par la réaction électrochimique, la membrane doit être un isolant électrique. Les électrons circulent alors dans un circuit extérieur alimentant la charge. Dans le but d'assurer le meilleur contact possible entre les éléments, l'électrolyte (pris en sandwich entre les zones actives, les GDL et les plaques bipolaires) doit d'une part être solide, et d'autre part avoir une bonne tenue mécanique. Aussi, la membrane doit

avoir une bonne stabilité chimique pour que ses propriétés ne se détériorent pas dans le temps : en vue d'une utilisation à grande échelle des piles à combustible, il est nécessaire que la durée de vie des membranes soit la plus grande possible.

On note qu'aucune recommandation particulière n'existe sur les propriétés de transport de l'eau dans les membranes utilisées comme électrolytes. Cependant, les protons n'existant que sous forme hydratée, la conductivité protonique de la membrane est directement liée à sa teneur en eau.

1.2.1.1. Classification

Actuellement, de nombreuses membranes respectent ces critères de fonctionnement. Comme il est possible de le voir sur la Figure 2.9, elles sont réparties en 5 catégories par Smitha et al. [34]

Les différentes membranes existantes peuvent être classifiées selon la nature de leur squelette polymère.

1.2.1.2. Le Nafion®

Historiquement, les membranes perfluorosulfonées (PFSA) de type Nafion® sont les membranes les plus utilisées dans les piles à combustible de type PEMFC. Elles ont une bonne stabilité chimique et possèdent une bonne conductivité ionique lorsqu'elles sont bien hydratées. La membrane Nafion® a été développée dans les années 1970 par la société Dupont de Nemours. Le polymère est formé d'un squelette fluoro-carboné et de groupements acides sulfoniques comme représenté sur la Figure 2.10. Les sites sulfonés électronégatifs permettent la progression des protons hydratés dans la membrane.

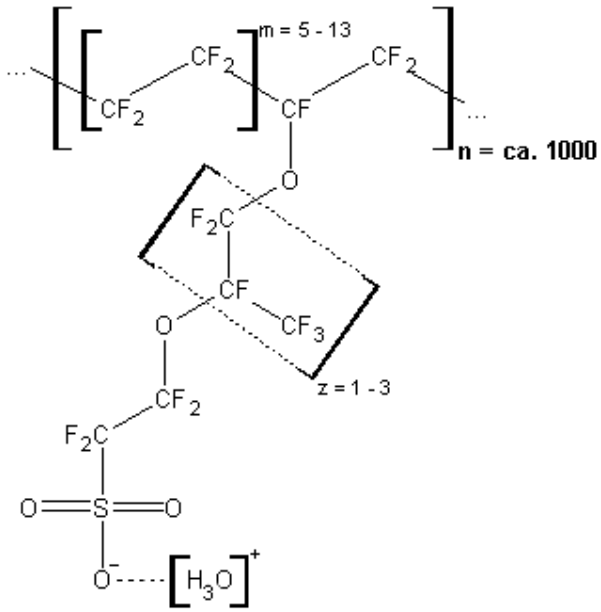


Figure 2.10: Structure chimique du Nafion®

Usuellement, les membranes Nafion® sont notées Nafion® XYZ. XY*100 est la masse équivalente de la membrane, EW, en $mol.g^{-1}$; l'inverse de EW s'appelle la capacité d'échange ionique : c'est la masse de polymère par mole de site actif (SO_3^-). Z correspond à l'épaisseur de la membrane en millième de pouce (1.10^{-3} pouce $\approx 25\mu m$). Les membranes Nafion® les plus couramment utilisées ont une épaisseur « Z » de 2, 5 ou 7 (c'est à dire, environ 50, 125 et 170 μm). Les masses équivalentes varient entre 900 et 1350 $mol.g^{-1}$. Une nouvelle nomenclature existe dorénavant pour les membranes Nafion®, mais n'est pas encore couramment utilisée. Les membranes sont notées A-BCZ. A correspond à la façon dont la membrane a été traitée thermiquement, BC se rapporte à la masse équivalente et Z reste l'épaisseur de la membrane.

L'intérêt actuel pour les membranes Nafion® provient de leur usage comme conducteur protonique dans les PEMFC. Toutefois, cela nécessite d'établir une stratégie d'humidification.

Elles ont été largement étudiées durant les trois dernières décennies et un état de l'art sur les connaissances liées au Nafion® est proposé par Mauritz et Moore [35]. Une problématique encore partiellement irrésolue concerne l'évolution de la structure et des propriétés du Nafion® en fonction de son hydratation. Une grande partie des recherches actuelles sur les membranes polymères (en particulier le Nafion®) concerne les phénomènes de transports.

Par ailleurs, la température de transition vitreuse des membranes Nafion® est de l'ordre de 130°C et elle ne peuvent alors pas être utilisées en pile pour des températures supérieures à 90°C. Les travaux de recherches sur de nouvelles membranes visent principalement à se défaire de ces limitations.

1.2.1.3. Modèles structuraux de membrane basés sur l'observation

De nombreuses études ont porté sur la caractérisation morphologique des membranes Nafion® en vue de déterminer la structure des ionomères perfluorosulfonés pour différents états d'hydratation. L'élaboration de modèles structuraux de membranes est basée sur l'interprétation d'expériences de diffusion de rayonnement de neutrons ou de rayons X aux petits angles (SANS ou SAXS). Ces techniques permettent d'étudier des structures complexes plus ou moins organisées sur des échelles allant de l'angström au micromètre [36].

L'un des modèles structuraux qui a longtemps été le plus répandu est celui présenté par Grieke et al. [37]. Les observations menées montrent la présence de deux phases : une première phase dite ionique, associée à l'eau et aux sites sulfonés ; une seconde phase dite matricielle, associée au squelette polymère de la membrane. Les observations de Grieke et al. ont montré qu'une fois la membrane hydratée, des agrégats de sites sulfonés d'environ 40Å de diamètre se formaient dans la matrice du polymère.

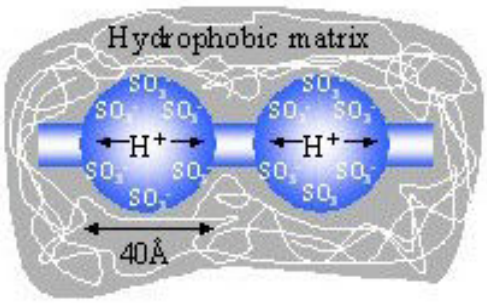
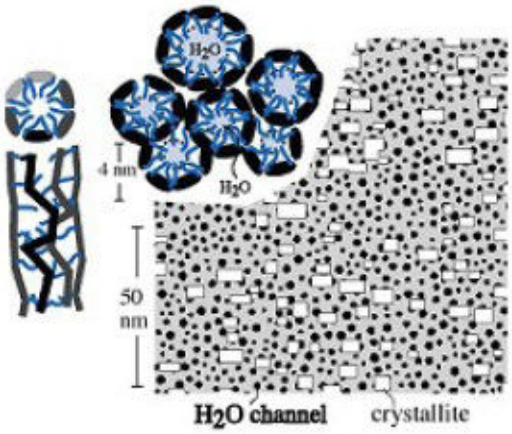


Figure 2.11: Représentation du modèle de Griek et al. [37]

Au-delà d'un seuil de percolation, ces agrégats sont reliés entre eux par des canaux d'une dizaine d'angström de diamètre, permettant la diffusion des ions et des molécules d'eau au sein de la membrane. Cependant, ces canaux n'ont pas été observés et ont été introduis pour permettre de retrouver les propriétés de transport du Nafion®.

D'autres études ont ensuite été menées utilisant des techniques plus avancées et permettant d'établir de nouveaux modèles. Ainsi, Gebel [38] propose un modèle conceptuel de gonflement de la membrane. Dans ce modèle qualitatif, la membrane faiblement humidifiée contient des agrégats ioniques sphériques d'environ 1.5 nm de diamètre. Les premiers effets de l'introduction d'eau dans la membrane sont le gonflement et la percolation des agrégats. Au fur et à mesure que la fraction volumique d'eau augmente, il se produit un phénomène d'inversion de phase au sein de la membrane : l'eau « entoure » la matrice de la membrane. Pour les fortes teneurs en eau, la membrane se dissout en une suspension colloïdale d'objets polymériques allongés. Cependant, dans les conditions de fonctionnement d'une pile à combustible, le modèle de Gebel se comporte comme celui de Griek et al.



A partir d'observations, Kreuer a proposé un modèle de milieu microporeux chargé en surface [39].

Le modèle considère la matrice polymère hydrophobe et chargée en surface. La phase ionique, mélange d'eau et de protons circule dans ce milieu poreux. Plus récemment, en se basant sur les observations de Rubatat et al. [40], Schmidt-Rohr et Chen ont proposé un nouveau modèle structurel de membrane [41]. Le modèle décrit en Figure 2.12 constitue une nouvelle approche puisqu'il suppose la formation de canaux d'eau entourés de branches partiellement hydrophobes. Cette nouvelle représentation permettrait d'expliquer la diffusion rapide de l'eau et des protons à travers les membranes Nafion®.

1.2.1.4. Le paradoxe de Schröeder

Les modèles structuraux sont de plus en plus fins et représentent de mieux en mieux la structure interne de la membrane en présence d'eau. Cependant, une des particularités des membranes polymères n'est pas clairement élucidée : le paradoxe de Schröeder.

La teneur en eau de la membrane correspond au nombre de moles d'eau par mole de sites sulfonés. Cette teneur en eau varie avec l'activité de l'eau dans laquelle elle est baignée. Lorsque l'eau est sous forme vapeur, la teneur en eau varie de façon continue (courbes de sorption Figure 2.13). Mais, lorsque l'eau entourant la membrane est liquide, la teneur en eau dans la membrane fait un saut : il s'agit du « paradoxe de Schröeder ».

Un des défis de la recherche sur les membranes est alors d'expliquer pourquoi la membrane ne se comporte pas de la même manière alors que l'activité de l'eau garde la même valeur.

1.2.1.5. Transport de charges et d'eau dans une membrane de pile à combustible : modélisation.

Les études empiriques présentées ci-dessus concernent la structure de la membrane, mais dans une pile en fonctionnement il est également primordial de modéliser correctement le transport des protons et de l'eau à travers l'électrolyte.

A l'échelle macroscopique, on considère que le transport de l'eau dans la membrane est assuré par deux mécanismes parfois antagonistes. D'une part, un gradient de quantité d'eau de part et d'autre de la membrane engendre un transport par diffusion. D'autre part, les protons qui traversent la membrane sont hydratés et entrainent avec eux des molécules d'eau : c'est l'électroosmose. L'objectif est donc de décrire les phénomènes élémentaires de transport et d'en déduire les

propriétés macroscopiques (telles que le coefficient de diffusion de l'eau ou le nombre de molécules d'eau transportées par un proton). Cette modélisation est faite à différentes échelles : microscopique, mésoscopique ou macroscopique.

A l'échelle microscopique, deux approches existent pour modéliser le transport des protons et de l'eau dans la membrane polymère : la dynamique moléculaire et la mécanique statistique. Pour chacune, un système moléculaire est étudié et un volume microscopique est pris en compte. Un modèle de transport utilisant la dynamique moléculaire a été présenté par Din et Michaelides [42]. En se basant sur les lois de la mécanique classique newtonienne, ils calculent l'évolution dans le temps du parcours de chaque molécule présente dans l'élément de volume considéré. La mécanique statistique permet d'étudier le mouvement brownien des particules et se base sur le principe que les équations de la mécanique classique restent vraies en moyenne. Paul et Paddison [43] ont présenté un modèle permettant de calculer les variations de la perméabilité relative de l'eau dans les pores des membranes polymères. Ces deux approches permettent d'obtenir des modèles extrêmement fins, mais leur résolution implique l'utilisation de méthodes numériques très lourdes et ne peuvent pas être adaptés à la modélisation du transport global dans une membrane et encore moins dans une pile à combustible entière.

Le principe de la modélisation du transport à l'échelle mésoscopique est d'appliquer des lois macroscopiques à des systèmes de taille microscopique. Ainsi dès 1969, Gross et Osterle [44] ont développé un modèle de transferts couplés de charges et d'eau dans un pore cylindrique chargé avec une densité surfacique de charge uniforme. En se basant sur la loi de Poisson-Boltzman ils décrivent les interactions entre le champ électrostatique et la concentration en ions dans les pores. Ils aboutissent alors à un modèle décrivant la répartition des ions dans les pores chargés. Leur modèle a ensuite été amélioré en vue de décrire le transport des ions. Ainsi, Choi et al. [45] utilisent en plus l'équation de Nernst-Planck pour modéliser le transport des ions dans les pores. En ajoutant la résolution des équations de Navier et Stokes, le transport complet des protons et de l'eau dans la membrane peut être décrit. Le travail de Colinart et al. [36] a également montré l'intérêt et la pertinence de cette approche qui permet de relier les propriétés de transport macroscopique aux données structurales du matériaux et de retrouver leurs variations avec la teneur en eau.

La modélisation du transfert de charges et de matière à l'échelle macroscopique est par nature la plus adaptée à la modélisation des phénomènes à grande échelle et donc à un système complet de pile. Son principe est de fournir des informations globales sur le système et le transport tout en tenant compte des mécanismes à l'échelle microscopique. Cette approche est la plus développée lorsque l'on s'intéresse à la modélisation des piles et deux types de modèles en ressortent. La première approche est celle présentée par Springer et al.[46]. Dans ce modèle, la membrane polymère est considérée comme un matériau homogène et le transport de matière se fait exclusivement par diffusion. Le principe se base sur la théorie des solutions diluées : le transport se fait par interaction entre les espèces diluées (eau et protons) et le solvant (polymère). La deuxième approche est celle présentée par Bernardi et Verbrugge [47], [48]. La membrane est considérée comme un milieu composé de deux phases : une phase solide inerte : le polymère, et une phase liquide contenant l'eau et les protons. Sous l'action d'un gradient de pression et d'un champ électrique, l'équation de Schlögl [49] est utilisée pour calculer le transport de la phase chargée.

La structure des membrane Nafion® et les modes de transport de l'eau et des charges à l'intérieur sont encore discutés actuellement. En ce qui concerne la modélisation d'une cellule de pile à combustible ou d'un système complet, il n'est pas envisageable d'implémenter des modèles microscopiques ou mésoscopiques. En effet, la connexion de ces modèles à des modèles à plus grande échelle est complexe et les ressources numériques nécessaires pour modéliser un système multi-phasique, multi-échelle et multi-matériaux basé sur de telles approches sont trop importantes.

Le modèle retenu pour cette étude est un modèle macroscopique de transport de l'eau dans la membrane.

1.2.2. Transport de l'eau par diffusion

L'eau dans la membrane est adsorbée et se trouve alors sous forme liquide [50]. En fonction de la concentration locale en eau dans la membrane, la loi de Fick permet d'estimer la contribution diffusive au flux d'eau total traversant la membrane. Ainsi, la densité de flux diffusif molaire projeté suivant l'axe Oz, perpendiculaire au plan des électrodes s'écrit :

$$N_m^D = -D_m \frac{d\,C_w}{dz}\,, \tag{2.30}$$

avec D_m le coefficient de diffusion effectif de l'eau dans la membrane et C_w la concentration locale en eau dans la membrane.

Dans le cas des membranes, la quantité d'eau contenue dans le polymère s'exprime généralement en terme de teneur en eau, notée λ, plutôt qu'en terme de concentration. La teneur en eau correspond au nombre de molécules d'eau « attachées » à chaque groupement sulfoné de la chaine polymère. Elle s'exprime en fonction de la concentration telle que :

$$\lambda = \frac{EW}{\rho_{dry}} C_w\,. \tag{2.31}$$

Où EW est la masse équivalente. ρ_{dry} est la masse volumique de la membrane sèche. Généralement, ce sont des données fournies par le fabricant des matériaux. Pour le Nafion®, on a : $EW = 1100\,g.mol^{-1}$ et $\rho_{dry} = 2020.10^3\,g.m^{-3}$.

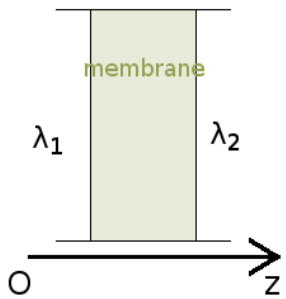


Figure 2.14: Schématisation de l'orientation de la membrane polymère

Plusieurs études se sont intéressées à la mesure et à l'établissement de corrélations donnant le coefficient de diffusion effectif de l'eau dans la membrane en fonction de sa teneur en eau et de sa température. Colinart ([36]) a répertorié les différentes corrélations existantes. On peut noter que, selon les modèles, le coefficient de diffusion varie entre 1.10^{-9} et $5.10^{-9} m^2.s^{-1}$ en fonction de la teneur en eau ou de la température. De plus, il faut noter que ces mesures ont toujours été effectuées sur des membranes hors pile, c'est à dire des membranes ne subissant pas les contraintes mécaniques qui peuvent s'exercer lorsqu'elles se trouvent dans une cellule de pile à combustible. Weber et Newman [51] ont étudié l'influence de la contrainte mécanique exercée sur la membrane sur sa teneur en eau. D'après leur étude, la teneur en eau dans la membrane diminue lorsqu'elle est non libre. Les différences entre une membrane libre et une membrane contrainte apparaissent principalement à basses températures et lorsque l'humidité relative de la vapeur est grande. Dans la

suite de l'étude, le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane sera considéré indépendant de la teneur en eau de la membrane et variant avec la température de la manière décrite par Dutta et al. [52]:

$$D_m = D_m(303)\exp\left[2416\left(\frac{1}{303}-\frac{1}{T}\right)\right] \tag{2.32}$$

$D_m(303) = 1.10^{-9}\, m^2.s^{-1}$ est le coefficient de diffusion à $T = 303$K.

En utilisant l'équation (2.31), l'expression de la densité de flux devient :

$$N_m^D = -D_m \frac{EW}{\rho_{dry}} \frac{d\lambda}{dz} \tag{2.33}$$

En utilisant l'orientation de la Figure 2.14, le flux d'eau transporté par diffusion dans la membrane s'écrit en fonction de la différence entre les teneurs en eau aux extrémités de la membrane tel que :

$$N_m^D = D_m \frac{EW}{\rho_{dry}} \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{e_m}, \tag{2.34}$$

avec e_m est l'épaisseur de la membrane.

Aux extrémités de la membrane, la teneur en eau dépend de l'activité de l'eau en contact avec le polymère. Tant que l'eau est sous forme vapeur, les courbes de sorption décrivent l'évolution de la teneur en eau en fonction de l'humidité relative des gaz en contact avec la membrane. Les courbes de sorption ont été mesurées par [53] et [46] à 80°C et 30° et ils proposent une corrélation en fonction de l'humidité relative HR de l'eau telle que :

$$\begin{aligned} \lambda(30^\circ\mathrm{C}) &= 0{,}043 + 17{,}81\, HR - 39{,}85\, HR^2 + 36{,}0\, HR^3 \\ \lambda(80^\circ\mathrm{C}) &= 0{,}3 + 10{,}8\, HR - 16\, HR^2 + 14{,}1\, HR^3 \end{aligned} \tag{2.35}$$

Les variations de la teneur en eau en fonction de HR sont représentées sur la Figure 2.15.

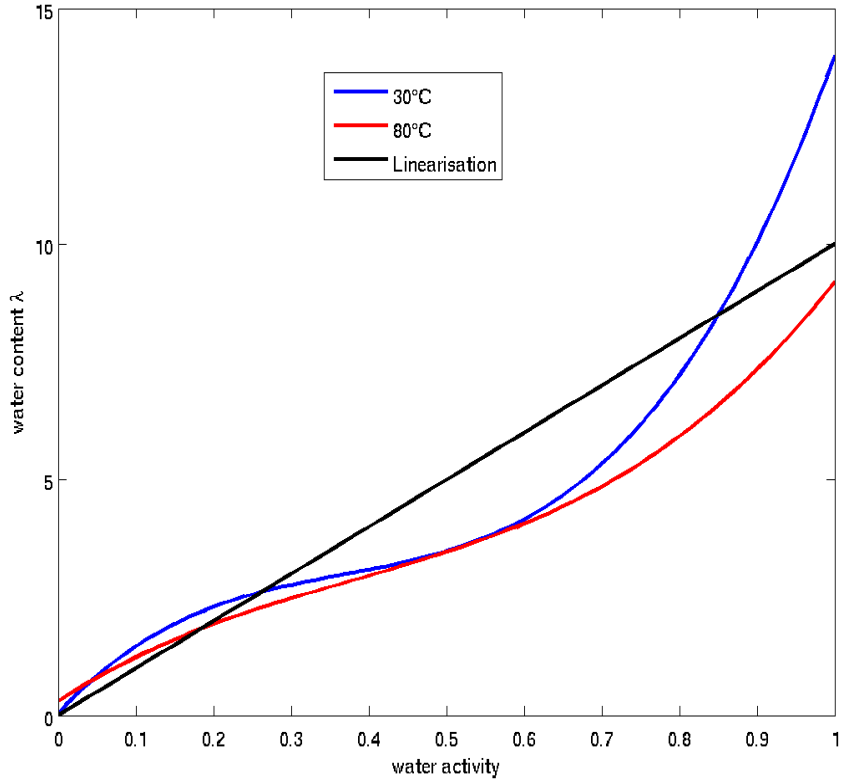


Figure 2.15: Isothermes de sorption du Nafion® (d'après [53] et [46]) et isotherme linéarisée.

Les interfaces entre la membrane et les électrodes sont supposées être à l'équilibre et les teneurs en eau λ_1 et λ_2 dans la relation (2.34) sont calculées à l'aide des courbes de sorption. Dans le but d'une intégration au modèle global de transport et dans l'idée de réaliser un modèle simple, l'évolution de la teneur en eau en fonction de HR est linéarisée. Cette linéarisation est représentée par la droite noire de la Figure 2.15. La teneur en eau aux bornes d'une membrane en contact avec de la vapeur d'eau est alors telle que :

$$\lambda = k\, HR\ . \tag{2.36}$$

Afin de s'approcher au mieux des courbes de sorption observées expérimentalement quelle que soit la température, la valeur de k est fixée à 10. Cette simplification étant importante et pouvant avoir des répercutions sur les résultats, la sensibilité des résultats du modèle complet à ce paramètre sera étudiée dans la suite.

La surface de la membrane polymère est hydrophobe. L'eau déposée sur des membranes hors-pile forme des gouttelettes comme l'indique la Figure 2.16 issue de [54].

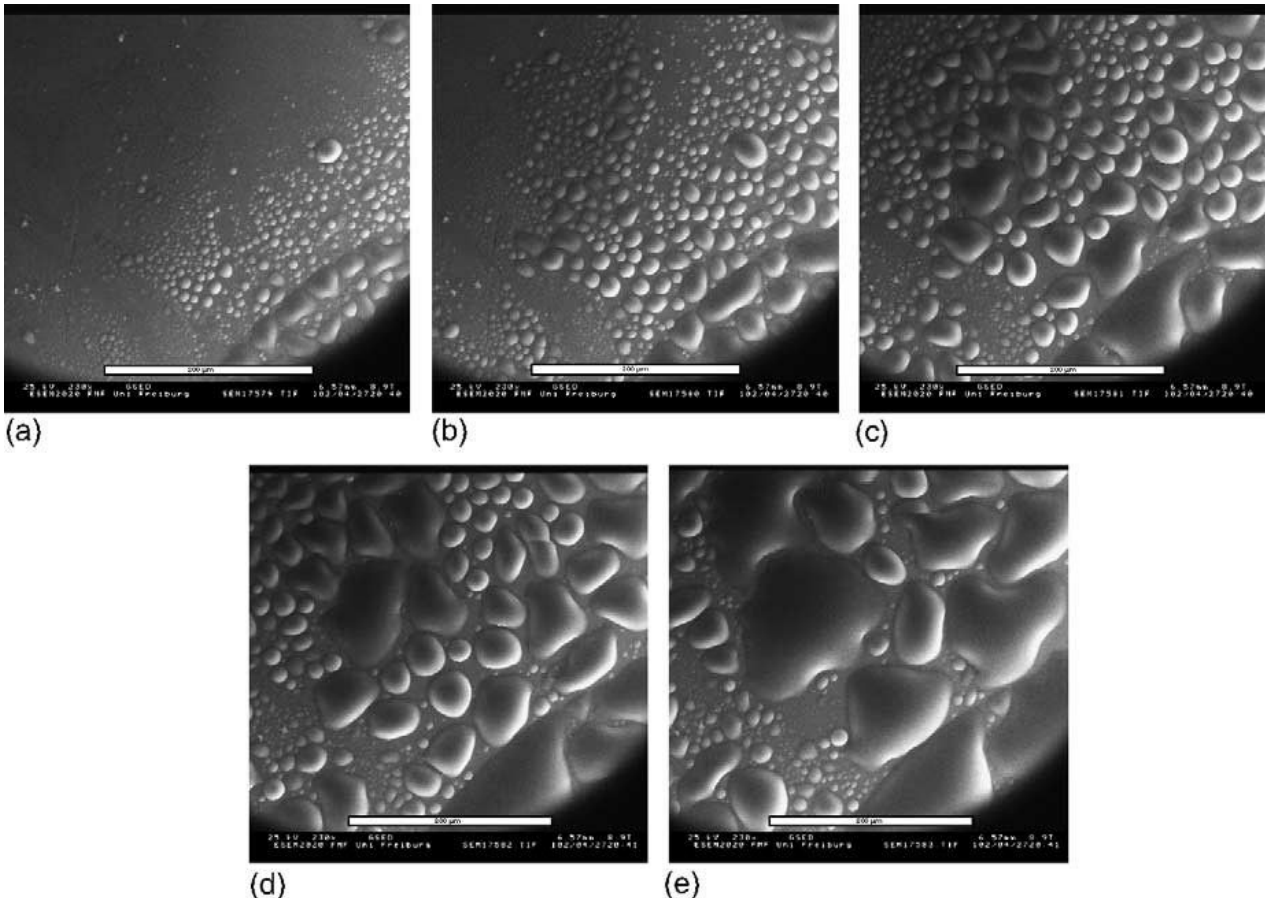


Figure 2.16: Processus de formation de gouttes d'eau sur une membrane Nafion® [54]

Localement, l'eau à la surface de la membrane correspond non pas à un film mais à une série de gouttes. Dans la pile, la membrane est collée aux électrodes et de l'eau liquide peut être présente dans ces électrodes. La quantité d'eau dans les électrodes est définie par la saturation. La saturation S dans un milieu poreux est le rapport entre entre le volume d'eau liquide et le volume total disponible (volume de pores) : $S = V_{liquide} / V_{pores}$. La répartition de l'eau liquide dans les électrodes est supposée uniforme (cette hypothèse est détaillée dans la partie 1.3. de ce chapitre). Ainsi, en valeur moyenne sur un élément de surface de la membrane, la saturation peut être considérée

comme étant égale à la fraction de surface couverte d'eau liquide : $S = A_{liquide} / A_{pores}$. $A_{liquide}$ est la surface de membrane couverte d'eau liquide et A_{pores} la surface disponible (surface des pores).

Dans les pores, l'eau liquide est en équilibre avec la vapeur saturée et la teneur en eau moyenne sur la surface de la membrane est alors égale à :

$$\lambda = (1-S)\lambda_{vap}^{sat}(T) + S\,\lambda_{liq}(T)\ . \tag{2.37}$$

$\lambda_{vap}^{sat}(T)$ correspond à la teneur en eau de la membrane au contact de vapeur saturée à la température T et $\lambda_{liq}(T)$ est la teneur en eau de la membrane baignée dans le liquide à cette même température.

Hinatsu et al. [53] ont mesuré les teneurs en eau de membranes baignées dans l'eau liquide et les valeurs de λ_{liq} varient avec la température. Weber et Hickner [55] ont mesuré une teneur en eau de 20,4 pour une membrane baignée dans l'eau liquide à 80°C alors que la teneur en eau dans un bain de vapeur à 80°C est égale à 9,4. De même, Springer et al. [46] donnent une teneur en eau de 14 lorsque la membrane est plongée dans de la vapeur saturante et une valeur de 22 si elle est plongée dans l'eau liquide. Que ce soient les mesures de Weber et Hickner, celles d'Hinatsu et al. ou celles de Springer et al., elles résultent d'expériences réalisées sur des membranes hors-pile et donc non soumises aux contraintes pouvant exister dans une pile en fonctionnement. On remarque que l'ordre de grandeur de la différence entre λ_{liq} et λ_{vap}^{sat} est environ de 10, soit $\lambda_{liq} - \lambda_{vap}^{sat} \approx 10$. L'équation (2.37) peut également se mettre sous la forme :

$$\lambda = \lambda_{vap}^{sat} + S(\lambda_{liq} - \lambda_{vap}^{sat})\ . \tag{2.38}$$

De l'hypothèse émise lors de la linéarisation des courbes de sorption on déduit que $\lambda_{vap}^{sat} = 10 = k$. Avec $\lambda_{liq} - \lambda_{vap}^{sat} \approx 10$, on pose alors $\lambda_{liq} - \lambda_{vap}^{sat} = k$. De cette manière, l'équation (2.38) devient :

$$\lambda = k(S+1)\ . \tag{2.39}$$

Les hypothèses simplificatrices émises ici sont également très importantes. Cependant, étant données les incertitudes concernant les valeurs exactes des paramètres pour le matériau en pile, ces hypothèses sont admissibles. De plus, elles permettent (comme on le verra dans la partie Chapitre 4 - 2.) de retrouver des comportements caractéristiques du fonctionnement de la pile.

L'équation (2.36) permet d'écrire la teneur en eau aux bornes de la membrane en contact avec de l'eau vapeur. L'équation (2.39) décrit l'évolution de la teneur en eau à la surface de la membrane en contact avec de l'eau liquide et de la vapeur saturante. L'utilisation de ces deux expressions dans l'équation (2.34), amène à écrire la densité de flux d'eau dans la membrane telle que :

$$N_m^D = \frac{\Delta X}{R_m}\ . \tag{2.40}$$

Où $R_m = \dfrac{e_m \rho_{dry}}{D_m EW\, k}$ est la résistance de la membrane au transfert de l'eau par diffusion. $\Delta X = X_2 - X_1$ est la différence de teneur en eau de part et d'autre de la membrane. Si il y a de l'eau sous forme liquide $X = S+1$, sinon $X = HR$. Par exemple si de l'eau liquide est présente du côté anodique mais pas du côté cathodique, le flux d'eau par diffusion au travers de la membrane (compté positivement dans le sens anode-cathode) s'écrit :

$$N_m^D = \frac{1}{R_m}\left((S_{AE}+1) - HR_{CE}\right)\ , \tag{2.41}$$

où S_{AE} est la saturation à l'anode et HR_{CE} est l'humidité relative à la cathode.

1.2.3. Transport de l'eau par électroosmose

Les protons qui traversent la membrane polymère de l'anode vers la cathode sont hydratés ($H^+(H_2O)^n$). Ainsi, le flux de protons dans la membrane induit un mouvement d'eau dans la même direction, c'est à dire de l'anode vers la cathode. Ce flux d'eau est appelé flux électroosmotique. Le coefficient de transport électroosmotique ξ est égal au nombre de molécules d'eau accompagnant chaque proton traversant la membrane :

$$\xi = \frac{n_{H_2O}}{n_{H^+}} . \tag{2.42}$$

La densité de flux d'eau alors transportée par électroosmose (N_m^{EO}) est alors directement proportionnelle au nombre de molécules d'eau transportées (ξ) et au flux de protons (c'est à dire à la densité de courant I) :

$$N_m^{EO} = \xi \frac{I}{F} . \tag{2.43}$$

F est la constante de Faraday.

Plusieurs études ont été menées afin de connaître la valeur du coefficient ξ. Deux types d'approches en résultent. D'un coté certains auteurs écrivent ce coefficient en fonction de la teneur en eau de la membrane et de l'autre, certains le considèrent constant. Ainsi, Springer et al. ([46]) écrivent $\xi = \frac{2,5}{22}\lambda$. Dutta et al. [52] ainsi que Meier et Eigenberger [56] présentent des modèles de variation de ξ avec la teneur en eau sous la forme de polynômes d'ordre 2 ($\xi = -3,4.10^{-9} + 0,05\lambda + 0,0029\lambda^2$ pour Dutta et al. et $\xi = 1 + 0,028\lambda + 0,0026\lambda^2$ pour Meier et Eigenberger). Zawodzinski et al. [57] ont considéré le coefficient ξ égal à 1 dès que la teneur en eau dans la membrane est supérieure à 1. Dans d'autres études, le coefficient électroosmotique est considéré constant par morceau. Kulikovsky ([58]) l'estime égal à 1 tant que la teneur en eau est inférieure à 9 et, à l'inverse Fuller et Neuman ([59]) utilisent un coefficient constant et égal à 1,5 pour des teneurs en eau supérieures à 9 environ.

Dans cette étude, le coefficient ξ est pris constant et égal à 1. Comme pour les approximations précédentes, le choix de cette valeur sera discuté ultérieurement dans une étude de sensibilité du modèle global à ce paramètre.

Le flux d'eau total dans la membrane est alors égal à la somme du flux diffusif et du flux électroosmotique :

$$N_m = N_m^D + N_m^{EO} . \tag{2.44}$$

L'analogie électrique utilisée pour représenter les flux d'eau dans les GDL peut aussi être utilisée ici (Figure 2.17). Comme dans les GDL, le transport diffusif fait apparaître une résistance. La densité de flux électroosmotique est représentée par une « source de courant » (à ne pas confondre avec le courant produit par la pile – dans l'analogie électrique, le courant est le flux de matière) constante transportant l'eau du point 1 (l'anode) vers le point 2 (la cathode).

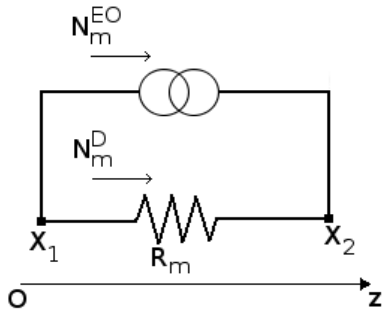


Figure 2.17: Représentation par analogie électrique du transport d'eau dans la membrane

1.3. Transport de l'eau dans les électrodes

Les électrodes sont les lieux des demi réactions électrochimiques. Dans les PEMFC, l'hydrogène est oxydé à l'anode et l'oxygène est réduit à la cathode. Aux températures de fonctionnement des PEMFC (<90°C), les gaz réactifs ont une faible réactivité électrochimiques. Il est donc nécessaire d'ajouter un catalyseur afin d'augmenter la cinétique des réactions.

Puisque les électrodes sont les zones réactionnelles, l'ensemble des éléments participant à la réaction doit être présent. Il est donc essentiel que dans leur conception les électrodes permettent à la fois le transport des protons (produits à l'anode et consommés à la cathode), le transport des électrons (produits à l'anode et consommés à la cathode), le transport des gaz (hydrogène à l'anode et oxygène à la cathode) et de l'eau produite, et leur contact avec les particules de catalyseur (le plus souvent du platine pour les PEMFC). Le composant de base des électrodes est généralement une poudre de carbone appliquée en couche fine de part et d'autre de la membrane. La poudre constitue ainsi un milieu poreux ce qui permet le transport des gaz dans toute l'épaisseur de la zone active. La bonne conductivité électrique du carbone permet la conduction des électrons des sites réactionnels jusqu'aux couches de diffusion (elles même conductrices comme on l'a vu précédemment). Pour assurer le transport de protons, les particules de carbone sont imprégnées d'un matériau identique à celui utilisé comme électrolyte. Enfin, une faible quantité de platine est incorporée à la poudre de carbone afin d'assurer la catalyse de la réaction. Les demi-réactions se produisent au point de contact entre le carbone, l'électrolyte, le platine et les gaz. La Figure 2.18 représente schématiquement l'organisation d'une électrode imprégnée de Nafion®.

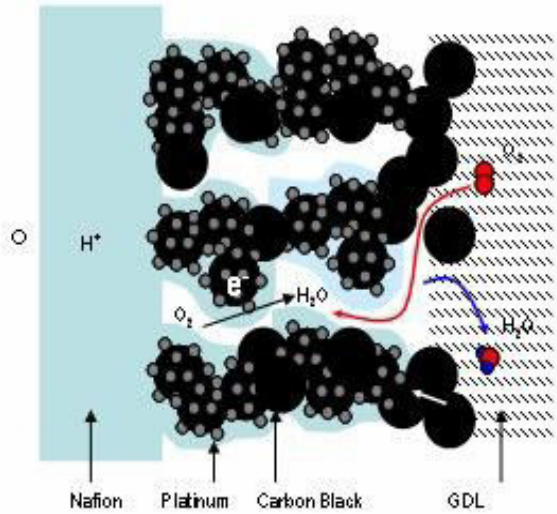


Figure 2.18: Représentation schématique d'une électrode

La fabrication des électrodes consiste à distribuer de manière optimale les volumes de chaque phase (vide, électrolyte et conducteur électronique) afin que la coexistence des éléments nécessaires à la réaction soit garantie. De plus, l'activité catalytique augmente si la surface de catalyseur accessible est grande. Celle-ci peut être fortement augmentée si on augmente la porosité du matériau ou si on réduit la taille des particules de catalyseur.

Plusieurs méthodes existent pour fabriquer les électrodes des PEMFC. L'imprégnation consiste à greffer des particules catalytiques sur une structure en carbone puis à imprégner cet ensemble d'électrolyte [60], [61]. Dans le cas du greffage (thin films method), les particules catalytiques sont directement greffées sur le Nafion® (coating). Le greffage permet une meilleure accessibilité au platine tout en diminuant la quantité utilisée (entre 0,4 et 0,6 $mg.cm^{-2}$ pour de l'imprégnation et 0,1 $mg.cm^{-2}$ pour du greffage). Une alternative consiste à vaporiser sur les GDL une solution colloïdale issue de la dilution du Nafion® dans un solvant ayant une grande constante dielectrique [62]. Cette méthode qui possède l'avantage d'assurer un contact homogène et correct avec l'électrolyte est facile à mettre en œuvre. Les taux de chargement en platine sont de l'ordre de 0,1 $mg.cm^{-2}$. Pour chacune de ces méthodes, le platine est supporté par un substrat. Dans le cas des PEFMC, ce substrat est le carbone. Le ratio massique entre le carbone et le platine est généralement compris entre 20% et 40%.

L'épaisseur caractéristique des électrodes varie entre 5 et 50 μm [63]. La structure poreuse des électrodes est engendrée par les agencements de particules de carbones utilisées. Les particules de carbone ont des tailles caractéristiques de 30 à 100 nm [64]. Les particules de platine assurant la catalyse des réactions ont des tailles de l'ordre du nanomètre [65]. Les électrodes sont imprégnées d'électrolyte afin d'assurer la conductivité des protons et les agglomérats formés par le carbone, le platine et l'électrolyte ont une taille caractéristique inférieure à 10 μm (les agglomérats réactionnels sont étudiés plus en détails dans la partie Chapitre 3 - 3.1.). Alors, la porosité de cette structure varie entre 20 et 30% [66].

Dans les électrodes, de l'eau est créée et/ou transportée vers la membrane et/ou les couches de diffusion. A la cathode, l'eau est supposée se former de manière homogène dans toute l'épaisseur. Alors, la teneur en eau vapeur et/ou liquide est supposée uniforme dans les électrodes. En phase liquide, le changement de structure du milieu poreux au passage de l'électrode à la GDL est pris en compte en considérant que la pression capillaire est continue d'un milieu à l'autre. Cette continuité de la pression capillaire et la discontinuité de la structure du milieu poreux produisent un saut de saturation. Dans les piles récentes, une fine couche de matériau poreux, appelée Micro Porous Layer (MPL) est insérée entre les électrodes et les GDL. Cette MPL est généralement constituée de carbone et sa porosité, intermédiaire entre celle des GDL et celle des électrodes assure la transition entre ces deux matériaux. Elle permettrait théoriquement de limiter le saut de saturation et les phénomènes d'engorgement dans l'électrode [66]. Dans le modèle présenté ici, on considère que la pile ne contient pas de MPL.

Dans le modèle de transport de l'eau mis en place, l'uniformité de la quantité d'eau dans les électrodes implique que son transport ne soit pas pris en compte. En revanche, les électrodes ont un rôle primordial dans la puissance électrique délivrée. Elles seront donc étudiées finement dans la partie s'y consacrant (Chapitre 3 - 3.). Alors, l'impact de la quantité d'eau présente de façon uniforme dans les couches actives sera présenté et modélisé.

1.4. Analogie électrique

En écrivant les densités de flux dans chaque milieu en fonction des gradients des grandeurs intensives correspondantes, une représentation simple basée sur l'analogie électrique a été associée

au transport de l'eau. Ainsi, les figures 2.4, 2.5, 2.8 et 2.17 représentent les flux d'eau liquide ou vapeur dans les GDL ou la membrane. Ces différentes représentations sont assemblées afin de schématiser l'ensemble du transfert mono-dimensionnel d'eau dans les différentes couches constitutives d'une cellule de PEMFC (dans la direction perpendiculaire au plan des électrodes). La Figure 2.19 représente la schématisation électrique équivalente au transfert de l'eau au travers de la GDL anodique, la membrane et la GDL cathodique en régime permanent.

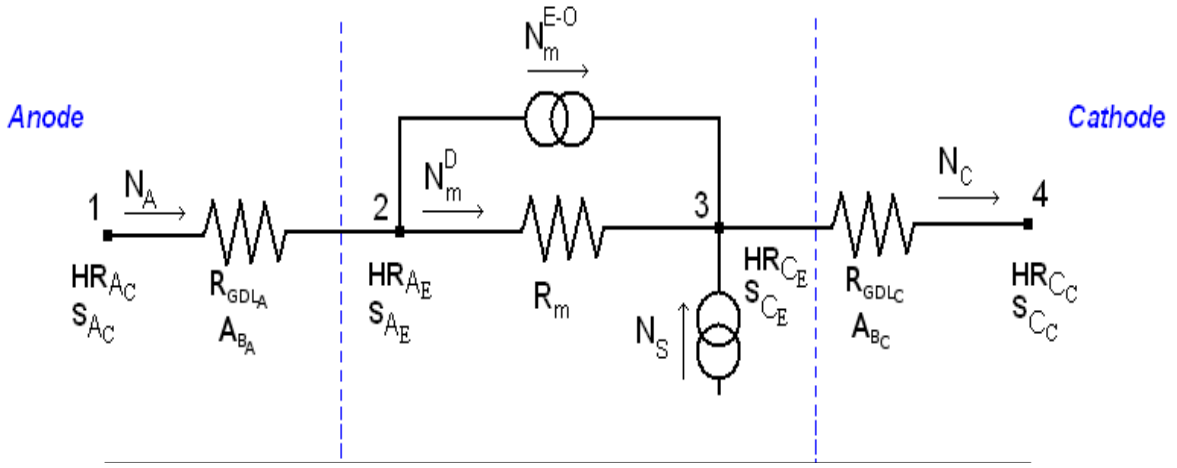


Figure 2.19: Représentation électrique du transport de l'eau dans l'épaisseur d'une cellule de pile à combustible

Les flux d'eau sont comptés positivement du canal anodique (point « 1 », indicé AC) vers le canal cathodique (point « 4 », indicé CC). Les points « 2 » (indicé AE) et « 3 » (indicé CE) correspondent aux points d'interface entre les GDL et la membrane, c'est à dire ici aux électrodes. Les électrodes n'intervenant pas dans le transport de l'eau (teneur en eau homogène), l'interface entre les GDL et la membrane est ponctuelle. Dans l'analogie électrique, la production d'eau dans l'électrode cathode est schématisée par une source de « courant » (donc une source de flux) ponctuelle à l'interface entre la membrane et la GDL cathodique.

Dans la membrane, le flux d'eau est écrit en fonction d'une différence d'humidité relative ou de saturation de la même manière qu'un courant est donné en fonction d'une différence de potentiel en électricité. Dans les diffuseurs, si le flux d'eau est vapeur, les humidités relatives font office de potentiels, et la représentation électrique est tout à fait cohérente. Dans le cas où le transport de l'eau dans les diffuseurs se fait en phase liquide, l'équivalent d'un potentiel électrique dans les GDL est la saturation et dans la membrane l'équivalent est $1+Saturation$. Évidemment dans les GDL, les équations qui relient le flux d'eau à la saturation ne sont pas linéaires et dans ces conditions l'analogie électrique n'est plus valide (la résistance au transfert est alors dépendante du potentiel). Cependant, la représentation utilisant des résistances électriques est conservée pour faciliter la visualisation des différents phénomènes.

Dans les cas où le transport de l'eau dans les GDL est « diphasique » (eau liquide d'un coté et eau vapeur de l'autre), la Figure 2.8, utilisant deux « résistances » en séries est utilisée. Le point reliant ces deux résistances est le point de changement de potentiel : la saturation est nulle et l'humidité relative est égale à 1.

Si les « potentiels » dans les canaux (les humidités relatives ou saturations) sont connus, la résolution se fait analytiquement.

La continuité des flux est bien illustrée par l'analogie électrique des transferts. Les flux respectent la lois des nœuds. Alors, le flux d'eau dans la GDL anodique (N_A) est tel que :

$$N_A = N_m^D + N_m^{EO} . \tag{2.45}$$

De même, le flux d'eau dans la GDL cathodique (N_C) s'écrit :

$$N_C = N_m^D + N_m^{EO} + N_S = N_A + N_S . \tag{2.46}$$

Les modèles de transport présentés ci-dessus dans la membrane ou dans les diffuseurs permettent d'ajouter trois à cinq équations :

- Trois équations si les écoulements dans chacun des deux diffuseurs sont « monophasiques » (une équation dans chaque diffuseur (2.8 ou 2.27) et une dans la membrane (2.40))
- Quatre équations si l'eau est sous une seule phase dans une GDL et sous phase liquide et vapeur dans l'autre (une équation dans un diffuseur (2.8 ou 2.27), deux dans l'autre (2.29) et une dans la membrane (2.40))
- Cinq équations si les écoulements dans les deux diffuseurs se font à la fois sous forme liquide et vapeur (deux équations dans chaque diffuseur (2.29) et une dans la membrane (2.40))

Pour une densité de courant donnée (N_m^{EO} et N_S connues) et si les « potentiels » dans les canaux sont fixés (humidités relatives ou saturations), pour une température donnée, la résolution d'un système de 5 à 7 équations permet de calculer les flux d'eau (N_A , N_C et N_m^D) ainsi que les humidités relatives et/ou saturations aux électrodes. La partie consacrée au programme mis en place détaille plus précisément la résolution de ces équations (cf. Chapitre 2 - 5.).

2. Évolution des flux d'eau le long des canaux

Comme représenté sur le schéma analogique de la Figure 2.19, la solution du problème de transfert d'eau dans le sens de l'épaisseur sera obtenue si les humidités relatives et/ou les saturations dans les canaux sont connues. Elles dépendent de la composition et des débits de gaz lesquels évoluent entre l'entrée et la sortie de la pile du fait de la consommation des réactifs et des échanges d'eau aux interfaces GDL/canal. C'est en suivant leur évolution pendant leur parcours dans la pile qu'est introduite la seconde dimension du modèle.

2.1. Conditions aux limites aux interfaces GDL/canal

Pour la résolution complète du transport de l'eau dans l'épaisseur de la pile, les conditions hydriques aux interfaces GDL/canal doivent être calculées. Cela consiste donc à déterminer l'état et la quantité d'eau.

2.1.1. Calcul de l'humidité relative des gaz dans les canaux

On considère un mélange homogène de gaz non condensables et de vapeur d'eau. Par définition, l'humidité relative s'écrit :

$$HR = \frac{P_{H_2O}}{P_{SAT}(T)} , \tag{2.47}$$

où P_{H_2O} est la pression partielle de l'eau dans le mélange supposé obéir à la loi de Dalton : $P_{H_2O} = x_{H_2O} P$, avec P la pression totale du mélange gazeux supposée uniforme dans toute la pile. $P_{SAT}(T)$ est la pression de vapeur saturante à la température T, également uniforme (puisque la température est uniforme). Dans le cas où l'ensemble des constituants gazeux a la même vitesse,

alors la fraction molaire d'eau est donnée par :

$$x_{H_2O} = \frac{N_{H_2O}}{N_{H_2O} + N_{gaz}}, \tag{2.48}$$

où N_{H_2O} et N_{gaz} sont respectivement les densités de flux molaire de vapeur et de gaz dans les canaux. L'humidité relative s'écrit alors :

$$HR = \frac{P}{P_{SAT}} \frac{N_{H_2O}}{N_{H_2O} + N_{gaz}}. \tag{2.49}$$

Lorsque le calcul de l'humidité relative (2.49) produit une valeur supérieure à 1, cela signifie que de le mélange gaz/eau est saturé en eau et que de l'eau liquide est présente. L'humidité relative est alors fixée à 1 et il est nécessaire d'estimer la saturation en fonction des flux d'eau et de gaz en présence.

2.1.2. Calcul de la saturation

La condition à appliquer à l'interface GDL/canal lorsque de l'eau liquide est présente reste actuellement une des plus difficile à établir. En effet, les observation expérimentales ([66], [67]) montrent que, après avoir traversé les pores de la GDL, l'eau liquide émerge sous forme de gouttes : leur taille et leur fréquence d'apparition sont des paramètres très mal connus.

La déformation de la gouttelette dans le canal et son expulsion de la surface de la GDL dépendent de la vitesse du gaz et des propriétés de surface du matériau dans lequel est gravé le canal ainsi que de l'état de surface de la GDL (qui constitue une paroi poreuse du canal). Une étude numérique récente [68] montre que pour des angles de contact goutte/paroi inférieurs à 90° (parois mouillantes et dans le cas d'une GDL hydrophobe), la goutte s'étale sur la paroi pour former un film. Au niveau de la GDL, il a été observé expérimentalement que, malgré un fonctionnement en régime permanent de la pile, les gouttes d'eau sortaient de manière intermittente [69]. En installant une pile à combustible dans un synchrotron, Hartnig et al. [67] ont observé un phénomène similaire et émettent l'hypothèse que l'eau liquide reste dans la GDL au niveau des dents des plaques bipolaires pour remplir certains pores. Une fois pleins ces pores se vident dans le canal avant de se remplir à nouveau. D'après Nam et Kaviany [16], pour qu'une goutte puisse se former à la surface de la GDL, la pression de liquide doit être supérieure à $4\sigma\cos(\theta)/D_p$ (avec D_p le diamètre d'un pore). Cette expression correspond à une saturation minimale prise égale à 0,1 par les auteurs mais dépendant des conditions fluidiques dans le canal. De la même façon, de nombreux auteurs ([70], [71], [72]) fixent arbitrairement la saturation à 0 dans le canal.

Dans le modèle présenté dans cette étude, on connait dans chaque canal :

- le flux de gaz non condensable,
- le flux total d'eau $N_{H_2O}^{Tot}$ dont on peut calculer la partie en phase vapeur saturante $N_{H_2O}^{SAT}$ pour déduire le flux liquide $N_{H_2O}^{Liq}$.

Avec $HR = 1$ et $P_{H_2O} = P_{SAT}(T)$, le flux de vapeur saturante $N_{H_2O}^{SAT}$ est tel que :

$$1 = \frac{P}{P_{SAT}} \frac{N_{H_2O}^{SAT}}{N_{H_2O}^{SAT} + N_{gaz}}. \tag{2.50}$$

Soit :

$$N_{H_2O}^{SAT} = \frac{N_{gaz}}{P/P_{SAT} - 1} \,. \tag{2.51}$$

Avec $N_{H_2O}^{Tot}$ connu, on a :

$$N_{H_2O}^{Liq} = N_{H_2O}^{Tot} - N_{H_2O}^{SAT} \,. \tag{2.52}$$

Les flux de gaz (Air ou Hydrogène + vapeur saturée) et de liquide sont utilisés pour calculer le volume occupé par la phase liquide dans le cas d'un écoulement laminaire stratifié liquide/gaz dans un canal cylindrique de section circulaire. De cette façon, la saturation dans le canal, V_{liq}/V_{total}, peut être évaluée. Une autre façon de faire le calcul consiste à se donner arbitrairement le rapport des vitesses des deux phases.

Bien que reposant sur une description géométrique de l'écoulement gaz/liquide dans le canal qui n'est pas rigoureusement conforme à la réalité, ce calcul permettra de suivre l'évolution de la saturation le long du canal et servira de condition aux limites pour le calcul du flux d'eau dans l'épaisseur de la pile. Il serait intéressant par la suite d'améliorer ce modèle afin de se rapprocher de la réalité physique de l'écoulement.

La Figure 2.10 schématise l'écoulement laminaire stratifié imaginé dans le canal de rayon R.

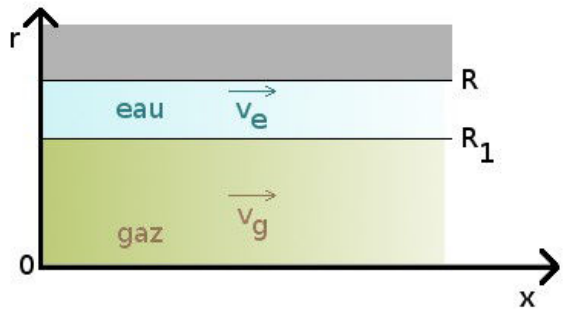


Figure 2.20: Schématisation de l'écoulement diphasique stratifié dans un canal

On suppose que l'écoulement des deux fluides (gaz et liquide) est laminaire et mono dimensionnel (selon l'axe des « x »). En coordonnées cylindriques, l'équation de Navier-Stokes projetée suivant $\overrightarrow{Ox}$ et $\overrightarrow{Or}$ s'écrit alors :

$$\begin{aligned} -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\mu}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial v}{\partial r}\right) = 0 \qquad & (a) \\ -\frac{\partial P}{\partial r} = 0 \qquad & (b) \end{aligned} \,. \tag{2.53}$$

Avec v la vitesse du fluide, P sa pression et μ sa viscosité dynamique.

L'équation 2.53(b) nous permet de dire que $\frac{dP}{dx}$ est indépendant de r. La solution de l'équation 2.53(a) est la suivante :

$$v(r)=\left(\frac{dP}{dx}\right)\frac{r^2}{4\mu}+A\ln(r)+B\,, \tag{2.54}$$

avec A et B des constantes à déterminer avec les conditions aux limites pour chacun des fluides. Dans le cas d'un écoulement stratifié, les conditions aux limites sont :

$$\begin{aligned}
&\textit{Axe de symétrie au centre du canal cylindrique, en } r=0 \;:\; \frac{dv_g}{dr}=0\\
&\textit{Contact à la paroi, en } r=R \;:\; v_e=0\\
&\textit{A l'interface liquide/gaz, en } r=R_1\\
&\qquad \textit{Continuité de la vitesse :}\; v_e=v_g\\
&\qquad \textit{Frottements :}\; \mu_e\frac{d\,u_e}{dr}=\mu_g\frac{d\,u_g}{dr}
\end{aligned} \tag{2.55}$$

Les indices e et g correspondent respectivement aux grandeurs associées à la phase liquide et à la phase gazeuse. Avec ces conditions aux limites, les profils de vitesse de chaque fluide sont donnés par :

$$\begin{aligned}
v_g&=-\left(\frac{dP}{dx}\right)\frac{R^2}{4\mu_g}\left(1-\frac{r^2}{R^2}+(\alpha_\mu-1)(1-\beta_r^2)\right)\\
v_e&=-\left(\frac{dP}{dx}\right)\frac{R^2}{4\mu_e}\left(1-\frac{r^2}{R^2}\right)
\end{aligned}\,. \tag{2.56}$$

On note α_μ le rapport des viscosité dynamiques : $\alpha_\mu=\frac{\mu_g}{\mu_e}$ et β_r le rapport entre l'épaisseur de gaz et le rayon du canal : $\beta_r=\frac{R_1}{R}$.

A partir de ces vitesses, les débits volumiques (q) sont calculés. Par définition, on a :

$$\begin{aligned}
q_g&=\int_0^{R_1} v_g(r)2\pi\, r\, dr\\
\textit{et}\;\; q_e&=\int_{R_1}^{R} v_e(r)2\pi\, r\, dr
\end{aligned} \tag{2.57}$$

$\frac{dP}{dx}$ est indépendant de r , donc en utilisant le résultat 2.56, on obtient :

$$\begin{aligned}
q_g&=-\left(\frac{dP}{dx}\right)\frac{\pi R^4}{8\mu_g}\left(2\alpha_\mu\beta_r^2+\beta_r^4(1-2\alpha_\mu)\right)\\
\textit{et}\;\; q_e&=-\left(\frac{dP}{dx}\right)\frac{\pi R^4}{8\mu_e}\left(1-\beta_r^2\right)^2
\end{aligned} \tag{2.58}$$

Le rapport des débits volumiques est égal à :

$$\frac{q_g}{q_e}=\frac{1}{\alpha_\mu}\frac{2\alpha_\mu\beta_r^2+\beta_r^4(1-2\alpha_\mu)}{(1-\beta_r^2)^2}\,. \tag{2.59}$$

Par définition la saturation est le volume d'eau liquide par rapport au volume total disponible (ici le canal complet). La saturation est donc écrite telle que :

$$S=\frac{V_{liq}}{V_{total}}=\frac{\pi(R^2-R_1^2)}{\pi R^2}=1-\frac{R_1^2}{R^2}. \tag{2.60}$$

Soit :

$$S=1-\beta_r^2. \tag{2.61}$$

Alors, le rapport des débits volumiques s'écrit en fonction de la saturation :

$$\frac{q_g}{q_e}=\frac{1}{\alpha_\mu}\frac{2\alpha_\mu(1-S)+(1-2\alpha_\mu)(1-S)^2}{S^2}. \tag{2.62}$$

La saturation S est comprise entre 0 et 1, on en déduit :

$$S=\frac{\sqrt{(q_e\alpha_\mu^2+q_g q_e\alpha_\mu)}+q_e\alpha_\mu-q_e}{\alpha_\mu(2q_e+q_g)+q_e}. \tag{2.63}$$

Les débits volumiques q sont calculés à partir des flux molaires N par la relation :

$$q=\frac{M\,N}{\rho}, \tag{2.64}$$

avec M la masse molaire du fluide et ρ sa masse volumique. Soit :

$$\begin{gathered} q_e=\frac{N_{H_2O}^{Liq}M_{H_2O}}{\rho_{H_2O_Liq}} \\ et\ q_g=\left(N_{H_2O}^{SAT}+N_{gaz}\right)V_{gaz}^M \end{gathered} \tag{2.65}$$

M_{H_2O} et $M_{réactif}$ sont respectivement les masses molaires de l'eau et du gaz réactif (hydrogène à l'anode et air à la cathode). Tous les gaz sont supposés parfaits et leur volume molaire V_{gaz}^M est alors connus.

2.1.2.1. Viscosités dynamiques

Les viscosités dynamiques des gaz dépendent de la température dans le canal. La viscosité de l'eau liquide est estimée en fonction de la température telle que :

$$\mu_{H_2O}^{Liq}=A_\mu 10^{\frac{B_\mu}{T-C_\mu}}, \tag{2.66}$$

avec $A_\mu=2{,}414.10^{-5}kg.m^{-1}.s^{-1}$, $B_\mu=247{,}8\,K$, $C_\mu=140\,K$ et T la température en K.

La viscosité des gaz purs est estimée à l'aide de la formule de Sutherland [73]:

$$\mu_{gaz}=\mu_{gaz}^0\frac{a_{gaz}}{b_{gaz}}\left(\frac{T}{T_{gaz}^0}\right)^{3/2}. \tag{2.67}$$

μ_{gaz}^0 est la viscosité du gaz à la température T_{gaz}^0 exprimée en degré Rankin (R). Quels que soient les gaz a_{gaz} et b_{gaz} sont tels que :

$$\begin{gathered} a_{gaz}=0{,}555\,T_{gaz}^0+c_{gaz} \\ b_{gaz}=0{,}555\,T+c_{gaz} \end{gathered}, \tag{2.68}$$

où c_{gaz} est une constante mesurée empiriquement pour chaque gaz considéré. Pour l'air et l'hydrogène on utilise les valeurs du Tableau 2.1 suivant.

Tableau 2.1: valeurs utilisées dans la formule de Sutherland pour calculer les viscosité dynamiques des gaz purs.

	$\mu^0_{gaz}(kg.m^{-1}.s^{-1})$	$T^0_{gaz}(R)$	$c_{gaz}(R)$
Air	$1{,}827.10^{-2}$	524,07	120
Hydrogène	$0{,}876.10^{-2}$	528,93	72

Entre 300 et 400K, la variation de la viscosité dynamique de la vapeur d'eau saturée avec la température est supposée linéaire. A 300K la viscosité de la vapeur saturée est : $\mu^{SAT}_{H_2O}=1{,}049.10^{-5}kg.m^{-1}.s^{-1}$ et à 400K on a : $\mu^{SAT}_{H_2O}=1{,}376.10^{-5}kg.m^{-1}.s^{-1}$ [74].

Dans les canaux, la phase gazeuse est un mélange d'eau saturée et de gaz (hydrogène ou air). La formule de Wilke [74] est utilisée pour estimer la viscosité dynamique de ce mélange (μ_g) en fonction des fractions molaires de l'eau (x_{H_2O}) et du gaz (x_{gaz}) en présence :

$$\mu_g=\frac{\mu^{SAT}_{H_2O}}{1+\frac{x_{gaz}}{x_{H_2O}}\frac{\left(1+\left(\frac{\mu^{SAT}_{H_2O}}{\mu_{gaz}}\right)^{1/2}\left(\frac{M_{H_2O}}{M_{gaz}}\right)^{1/4}\right)^2}{2{,}83\left(1+\frac{M_{H_2O}}{M_{gaz}}\right)^{1/2}}}+\frac{\mu_{gaz}}{1+\frac{x_{H_2O}}{x_{gaz}}\frac{\left(1+\left(\frac{\mu_{gaz}}{\mu^{SAT}_{H_2O}}\right)^{1/2}\left(\frac{M_{gaz}}{M_{H_2O}}\right)^{1/4}\right)^2}{2{,}83\left(1+\frac{M_{gaz}}{M_{H_2O}}\right)^{1/2}}} \tag{2.69}$$

La Figure 2.21 représente l'évolution de la viscosité d'un mélange de vapeur et d'air sec en fonction de la fraction molaire de vapeur et de la température.

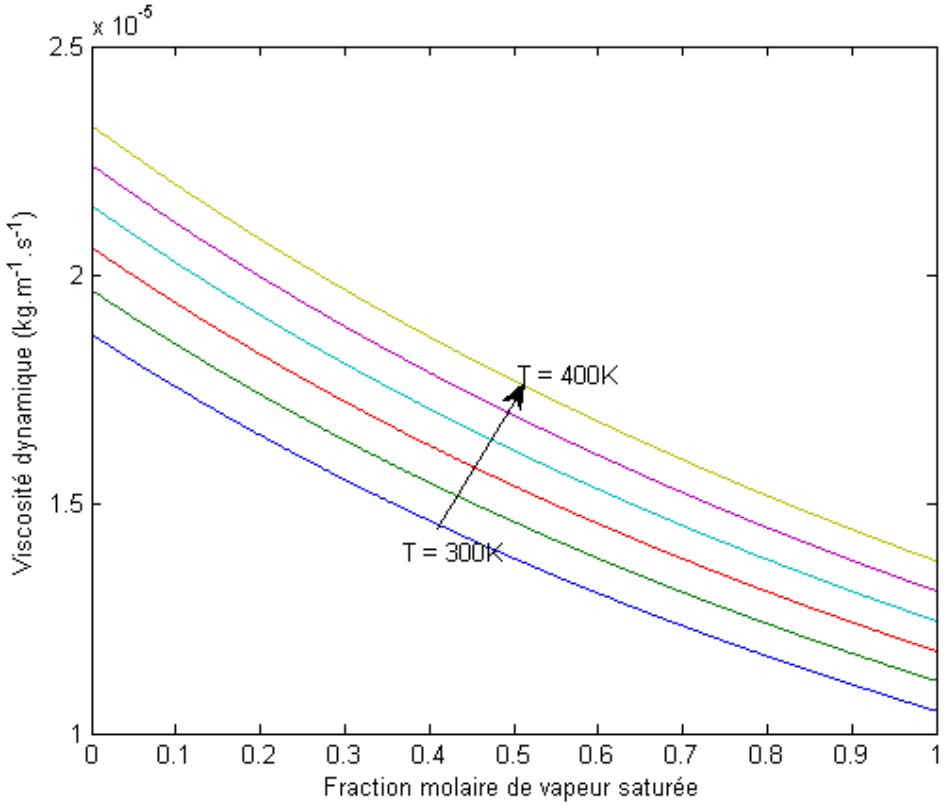


Figure 2.21: Évolution de la viscosité d'un mélange d'air et de vapeur en fonction de la fraction molaire de vapeur et de la température

2.2. Évolution de la composition des fluides dans les canaux : la 2ème dimension

Dans chaque plaque bipolaire, un mono-canal en « serpentin » est gravé pour alimenter toute la surface la cellule en réactifs. Une représentation schématique des circuits de fluides est donnée sur la Figure 2.22. Les transferts d'eau modélisés précédemment, d'un canal à l'autre dans le sens perpendiculaire au plan des plaques ont lieu dans un élément dit « 1D » représenté sur la Figure 2.22. De l'entrée vers la sortie, la composition des gaz évolue du fait de la consommation des réactifs et des échanges d'eau. L'élément de modélisation « 1D » est donc translaté le long des canaux et les humidités relatives et/ou saturations qui servent de conditions aux limites au calcul des flux d'eau dans l'épaisseur de la pile sont calculées localement.

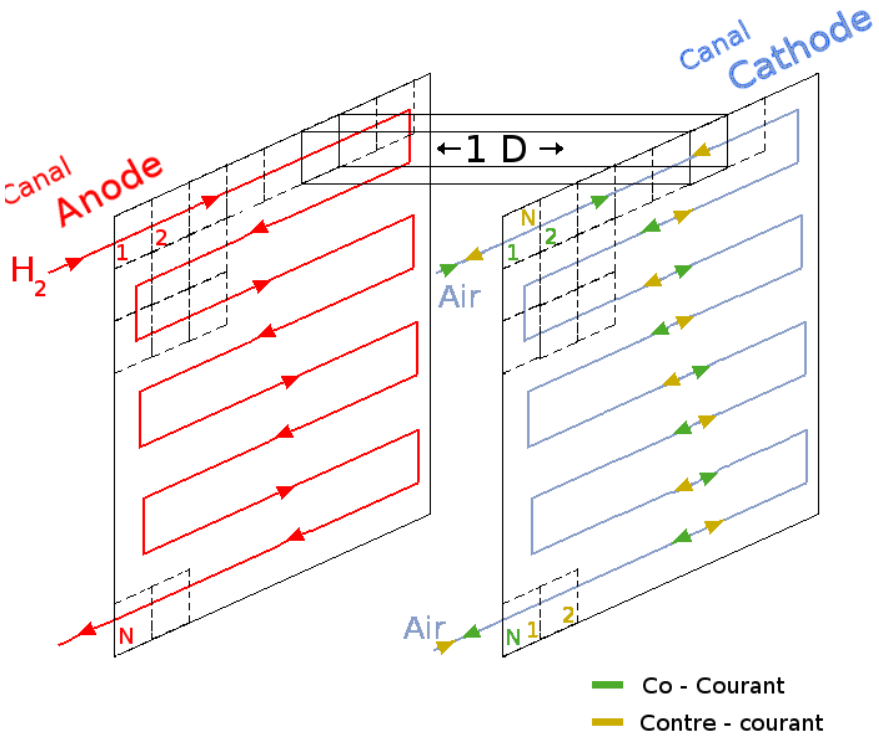


Figure 2.22: Schématisation des écoulements pseudo-2D à co- et à contre-courant.

De l'entrée des gaz dans la pile jusqu'à leur sortie, les deux canaux d'alimentation sont discrétisés en N éléments 1D. Un bilan de matière est alors effectué dans chaque canal pour connaître les flux d'eau et les flux de gaz qui alimenteront l'élément suivant. La Figure 2.23 représente cette modélisation.

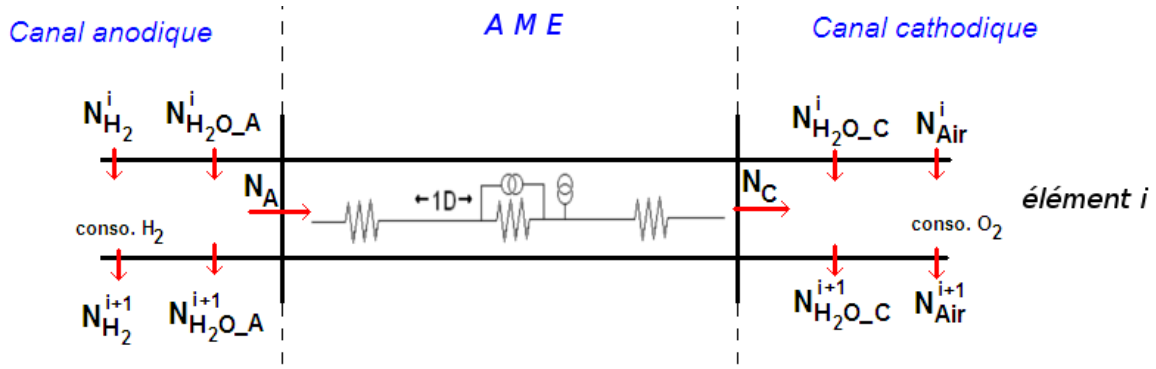


Figure 2.23: Représentation schématique du modèle de transport le long des canaux N^i_A et N^i_C

Dans l'élément « i+1 » du canal anodique, le flux d'eau est calculé en fonction du flux d'eau entrant dans l'élément précédent ($N^i_{H_2O_A}$) et du flux d'eau ayant traversé la GDL anodique (N^i_A). Le flux d'hydrogène entrant dans l'élément « i+1 » dépend du flux d'hydrogène précédent et de la quantité d'hydrogène consommée laquelle dépend de la valeur locale I^i de la densité de courant. De la même manière, dans le canal cathodique, les flux d'eau et d'air dans l'élément « i+1 » sont calculés en fonction des quantités d'eau et d'air dans l'élément « i » précédent, de la quantité d'eau échangée et de la quantité d'oxygène consommé. Les flux dans l'épaisseur de la cellule sont toujours définis positivement de l'anode vers la cathode, on écrit les bilans de matières dans les canaux tels que :

- dans le canal anodique :

$$N_{H_2O_A}^{i+1} = N_{H_2O_A}^{i} - N_A^i$$
$$N_{H2}^{i+1} = N_{H2}^{i} - \frac{I^i}{2\mathrm{F}} \quad , \tag{2.70}$$

et dans le canal cathodique :

$$N_{H_2O_C}^{i+1} = N_{H_2O_C}^{i} + N_C^i$$
$$N_{Air}^{i+1} = N_{Air}^{i} - \frac{I^i}{4\mathrm{F}} \quad . \tag{2.71}$$

Le flux d'eau entrant dans l'élément « $i+1$ » permet alors de calculer les conditions aux limites (humidité relative ou saturation) qui seront utilisées pour la résolution du transport de l'eau dans l'élément « 1D ». A l'entrée de la pile, les flux d'oxygène et d'hydrogène sont fixés en fonction du courant total délivré par la pile et des coefficients stœchiométriques. Le flux d'air sec entrant est alors calculé en fonction de la quantité d'oxygène présente dans l'air sec (que l'on a prise égale à 21%). La connaissance des flux d'eau et de gaz permet de calculer l'évolution les fractions molaires de chaque composant le long des canaux (comme pour la fraction molaire de vapeur – relation (2.48)). La fraction molaire d'oxygène dans les électrodes est nécessaire au calcul de la tension aux bornes de la pile (cf. Chapitre 3 - 3.2.2.). Dans l'élément « i » du canal d'alimentation elle est donnée par :

$$x_{0_2}^i = \frac{N_{O_2}^i}{N_{Air}^i + N_{H_2O}^i} \quad . \tag{2.72}$$

Dans le modèle de transport on considère alors que la fraction molaire d'oxygène est uniforme dans les GDL. A l'interface GDL/électrode ($x_{O_2}^{inter}$) elle est donc la même que dans le canal :

$$x_{O_2}^{inter} = x_{O_2}^i \quad . \tag{2.73}$$

Pour chacun des éléments 1D, le potentiel de l'eau (humidité relative ou saturation) dans les canaux est connu et les modèles de transport d'eau « dans l'épaisseur » sont utilisés pour calculer l'état hydrique interne de l'élément 1D et le courant produit localement.

Ces calculs permettent de suivre l'évolution des quantité d'eau de l'entrée à la sortie des gaz réactifs. Il est également possible d'évaluer à la sortie de la pile, la quantité d'eau totale qui a traversé la membrane. Cette grandeur quantitative est mesurable expérimentalement et c'est d'ailleurs la seule qui donne une information globale sur les transferts d'eau dans une pile en fonctionnement [75]. Sa valeur sera discutée dans la partie résultats (Chapitre 4 - 2.).

2.3. Stratégies d'alimentation à co- et à contre-courant

Dans la modélisation 2D, les transferts d'eau et de charges sont calculés d'un élément à l'autre en suivant l'évolution de la composition des fluides pendant leur parcours dans la pile. Différents arrangements des canaux peuvent être étudiés. Dans tous les cas, le canal gravé dans la plaque bipolaire anodique est identique à celui gravé dans la plaque cathodique.

La figure ci-dessous (Figure 2.24) présente quatre architectures possibles pour les écoulements de gaz lorsque les canaux sont parallèles et pour lesquelles l'entrée de l'hydrogène ne coïncide pas

forcément avec celle d'air. Par exemple, les écoulements de gaz d'alimentation peuvent se faire à contre courant (l'entrée de l'hydrogène dans le canal de la plaque bipolaire anodique faisant face à la sortie de l'air dans le canal de la plaque bipolaire cathodique). Les schémas a) et c) sont identiques à ceux présentés sur la Figure 2.22).

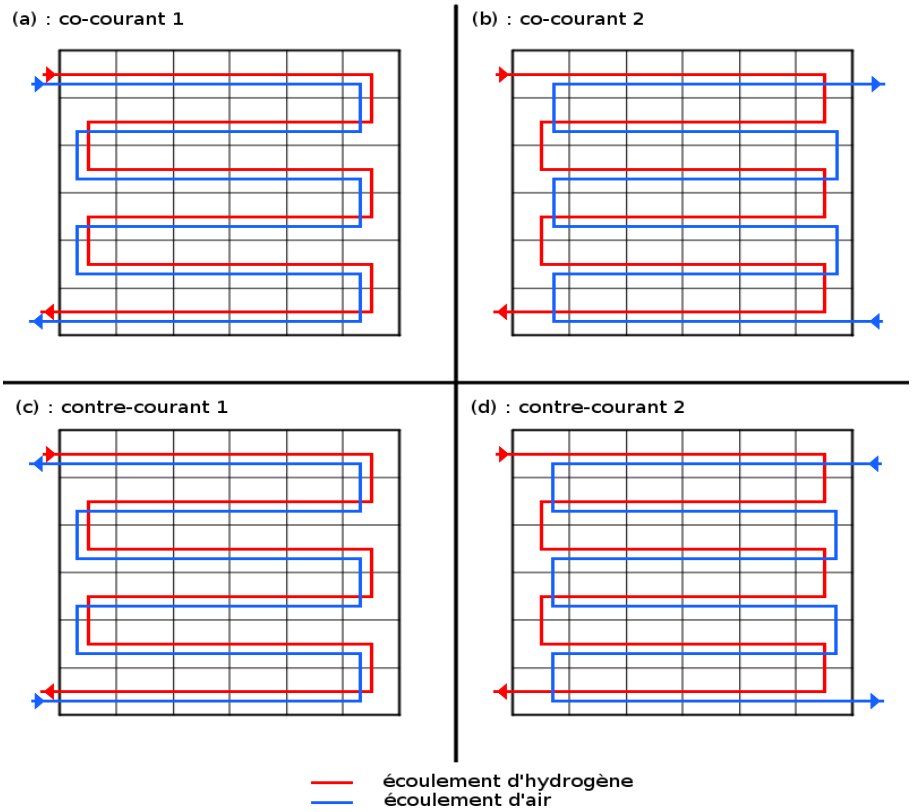


Figure 2.24: Représentation schématique des différents écoulements à co- et à contre-courant.

Les échanges entre les éléments de chaque canaux sont calculés avec le modèle 1D. Dans la simulation à « co-courant », le « $i^{ème}$ » du canal anodique fait face au « $i^{ème}$ » élément du canal cathodique. A l'inverse, dans l'écoulement à « contre-courant », les échanges s'effectuent entre le « $i^{ème}$ » élément de discrétisation du canal anodique et le « $(N-i)^{ème}$ » élément du canal cathodique.

Selon l'orientation de la plaque cathodique par rapport à la plaque anodique jusqu'à 8 configurations d'écoulement peuvent exister : 4 avec des écoulements en parallèle (Figure 2.24) et 4 avec des écoulements croisés tels que représentés schématiquement sur la Figure 2.25.

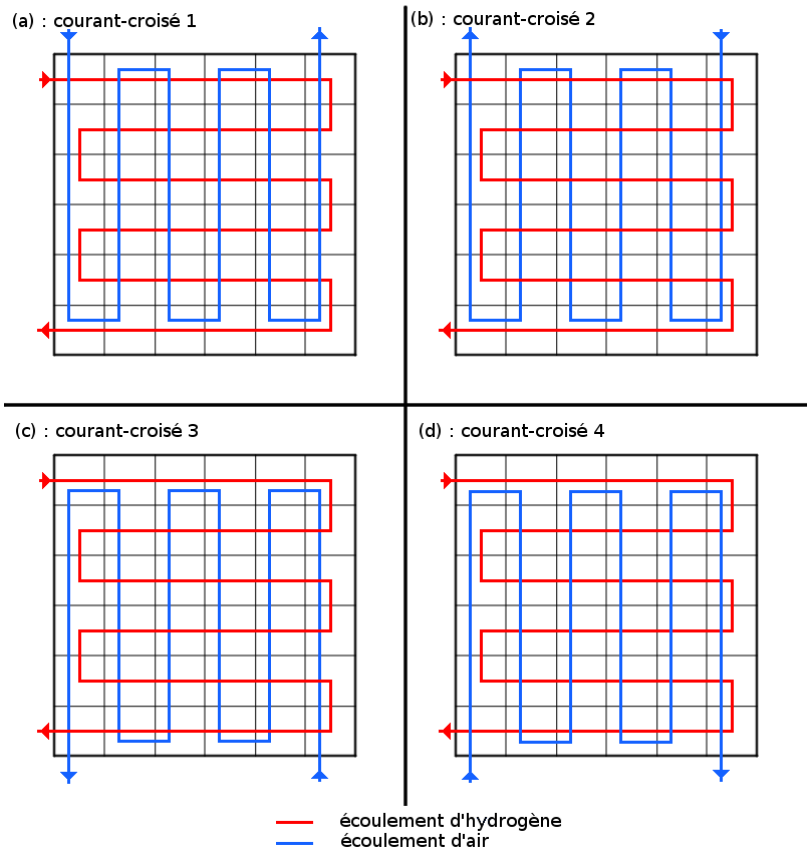


Figure 2.25: Représentation schématique des différents écoulements à courant-croisé

Dans un premier temps, seules les géométries à co-courant (Figure 2.24 (a)) et contre-courant (Figure 2.24 (c)) ont été modélisées. Il pourrait être intéressant dans la suite de comparer les résultats obtenus dans le cas des géométries décrites par la Figure 2.25.

3. *Modélisation macroscopique de l'évolution de la température*

La température de la pile est un paramètre de fonctionnement important qui a une influence non négligeable sur les transferts d'eau et donc les performances électriques du générateur [76]. Dans cette partie, les transferts de chaleur à l'échelle de la cellule (échelle macroscopique), c'est-à-dire le long des canaux, sont étudiés. Dans le Chapitre 6 - , les échanges de chaleur au niveau microscopique seront étudiés en détails.

L'énergie produite lors de la réaction électrochimique est de deux types : électrique et thermique. Le modèle d'électrode (présenté en détails dans le Chapitre 3 - 3. de ce document) décrit précisément comment se déroule la production d'énergie électrique dans la pile et comment elle est corrélée avec les écoulements d'eau. Toute l'énergie chimique disponible n'est pas convertie en énergie électrique et la partie complémentaire est dégradée en chaleur.

Maranzana et al. [76] ont observé une variation de température de 8 degrés entre l'entrée et la sortie de la pile. Ces observations mettaient aussi en évidence une corrélation entre le courant produit par la pile et la température. L'énergie thermique produite est responsable d'un échauffement local de la pile au niveau des électrodes. Dans l'épaisseur de la pile, des différences de température ont été mesurées par Vie et Kjelstrup [77]. Ils observent des variations de température dans le cœur de pile allant de 1 à 6 degrés en fonction de la densité de courant produite par la pile. Ces résultats expérimentaux restent cependant soumis aux incertitudes liées aux moyens d'investigation utilisés.

Pour ces deux études, la mesure de température est particulièrement intrusive. Les capteurs de température étant très conducteurs (électrique et thermique), ils peuvent perturber localement le champ thermique.

La chaleur produite dans la pile dépendant de la densité courant, les transferts de chaleur, de charges et d'eau sont donc intimement liés. Dans cette partie de l'étude, le but est d'estimer à l'échelle macroscopique l'effet d'une non-uniformité de la température dans la cellule sur la distribution de courant et d'eau. Ainsi, la température dans l'épaisseur de la pile (un élément 1D) est supposée uniforme et n'a d'influence sur les transferts d'eau que par la prise en compte de la variation avec la température des paramètres thermodépendants, en particulier la pression de vapeur saturante P_{SAT} et la densité de courant d'échange j_0. L'évolution du champ de température le long des canaux (de l'entrée à la sortie des gaz) est étudiée dans cette partie.

3.1. Sources de chaleur

La réaction électrochimique de l'hydrogène avec l'oxygène est exothermique. A l'énergie chimique totale disponible pour la réaction, il convient d'enlever l'énergie électrique pour connaître l'énergie thermique produite. De plus, l'eau présente dans la pile peut se trouver sous forme liquide ou sous forme vapeur. Il est alors nécessaire de prendre en compte la chaleur de changement de phase, dégagée ou absorbée dans le cœur de la pile à combustible. La chaleur totale produite par la pile dépend du point de fonctionnement. Elle est donnée par :

$$Q_{total} = \left(\frac{\Delta h(T,P)}{2F} - E(T,P) \right) I + Q_{H_2O} . \tag{2.74}$$

Avec, $\Delta h(T,P)$ l'enthalpie de la réaction quand l'eau est produite sous forme liquide, I le courant délivré, $E(T,P)$ la tension aux bornes de la pile (fonction de I) et Q_{H_2O} la quantité de chaleur résultant des changements de phase de l'eau.

La tension $E(T,P)$ est calculée à l'aide du modèle de transfert couplé charges/eau (Chapitre 3 - 2.). La quantité de chaleur résultant des changements de phase Q_{H_2O} est calculée en détails dans la partie Chapitre 6 - 1.1.2.. Son calcul dépend des quantités d'eau changeant de phase dans les GDL et des flux d'eau adsorbés et désorbés aux interfaces membrane/électrode. Pour une tension fixée, le modèle d'électrode permet de calculer le courant local produit dans un élément de discrétisation 1D et le modèle hydrique prédit les flux et quantités d'eau s'échangeant et permettant d'estimer Q_{H_2O}. Alors, la quantité de chaleur Q_{total} dégagée dans chaque élément de discrétisation peut être calculée en fonction du courant et du transport de l'eau.

3.2. Évolution de la température le long de l'écoulement

La quantité de chaleur dégagée par la pile (ou localement dans un élément de discrétisation) est calculée. Il est alors nécessaire de faire le lien entre cette chaleur dégagée et la température.

3.2.1. Circuit de refroidissement

Beaucoup des piles actuelles utilisent un système de régulation en température constitué d'un circuit d'eau liquide circulant entre chaque cellules de l'empilement (stack) composant la pile à combustible (Figure 2.26). La chaleur créée dans chaque cellule est ainsi dissipée dans les canaux de refroidissement. Le débit du fluide caloporteur est ajusté pour maintenir la température autour d'une valeur choisie. Schématiquement dans un stack, les cellules et les circuits de refroidissement s'organisent comme proposé sur la Figure 2.26. Le fluide caloporteur reçoit une fraction de la chaleur totale produite par chacune des cellules avec lesquelles il est en contact. En considérant un

canal entre deux cellules, celui-ci recevra une partie de la chaleur venant de la cathode d'une cellule (Q^i_{cat}) ainsi que la chaleur venant de l'anode de l'autre cellule (Q^i_{ano}). Cependant dans cette approche macroscopique, la répartition de la chaleur dans l'épaisseur de la pile n'est pas connue. Il est alors impossible de savoir quelle quantité de chaleur est transmise au canal de refroidissement associé à la cathode (Q^i_{cat}) et quelle part est distribuée au canal de refroidissement coté anodique (Q^i_{ano}). La quantité totale de chaleur reçue par chaque circuit de refroidissement (Q^i_{total}) s'écrit :

$$Q^i_{total}(cell)=Q^i_{cat}(cell)+Q^i_{ano}(cell)\ . \tag{2.75}$$

Alors, si chaque cellule de l'empilement fonctionne de façon strictement identique, la quantité totale de chaleur reçue par chaque circuit de refroidissement est égale à la chaleur totale produite par une cellule.

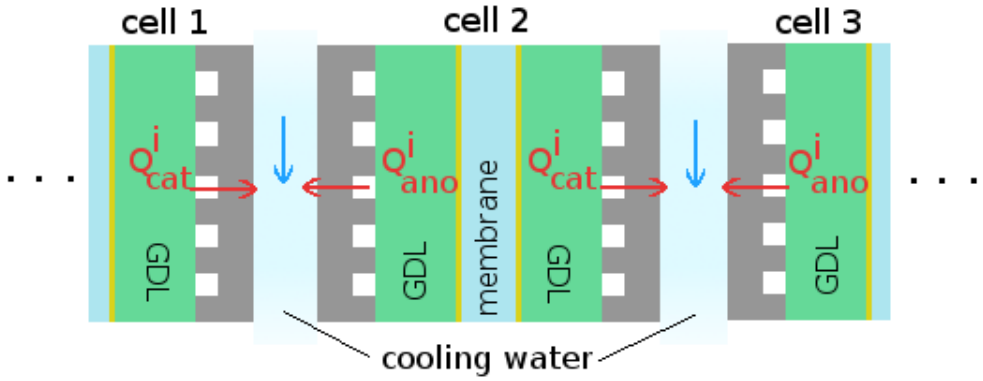


Figure 2.26: Représentation schématique de l'agencement des cellules dans une de pile à combustible et représentation des canaux de refroidissement.

3.2.2. Bilans d'énergie

Le circuit caloporteur est supposé constitué d'un mono-canal serpentin parallèle aux circuits de gaz. Dans la continuité de la modélisation pseudo-2D, la température à l'entrée de la pile est fixée et l'évolution de cette température le long des canaux d'alimentation est calculée de proche en proche en fonction de la chaleur produite localement. On calcule alors la température dans le « i^{ème} » élément telle que :

$$T^i=T^{i-1}+\frac{Q^i_{total}(W)}{q_{refroidissement}Cp_{refroidissement}} \tag{2.76}$$

$q_{refroidissement}$ est le débit massique du fluide circulant dans le circuit de refroidissement et $Cp_{refroidissement}$ sa capacité calorifique. Expérimentalement, les gradients de température observés entre l'entrée et la sortie d'une pile sont de l'ordre de 5 degrés [36]. $q_{refroidissement}$ est choisit afin d'obtenir une telle différence de température dans les conditions standard de simulation (Tableau 4.1).

Il existe différentes façon d'orienter le circuit de refroidissement par rapport aux circuits des gaz. Dans le cas d'un circuit de refroidissement parallèle aux circuits de gaz on le considèrera :

- orienté dans le sens de l'hydrogène : l'élément par lequel est introduit l'hydrogène est à une température T_0 et le dernier élément de l'écoulement d'hydrogène est à la température

$T_0+\Delta T$ (où ΔT correspond à l'échauffement total accumulé tout au long de l'écoulement).

- orienté dans le sens inverse du circuit d'hydrogène : l'élément à l'entrée de l'hydrogène est plus chaud ($T_0+\Delta T$) et à la sortie de l'hydrogène, la température de l'élément de discrétisation est T_0.

La conductivité thermique des plaques bipolaires est très bonne (plaques en graphite). On considère alors que dans chaque élément de discrétisation le long des canaux, la température dans l'épaisseur de la pile est uniforme et égale à la température dans le canal de refroidissement.

4. Bilan modèle

Le modèle permet alors d'estimer l'évolution de la température, en fonction du courant fourni dans chaque élément, de l'entrée des gaz jusqu'à la sortie. La température a une influence directe sur le transport d'eau dans la pile. Comme l'eau à un impact fort sur le courant produit, les 3 modèles (transport de l'eau, température et charges) ne peuvent pas être résolus indépendamment.

La résolution couplée de ces trois phénomènes permet d'estimer de manière globale et locale la production de courant et donc les performances électriques de la pile. L'influence des différents paramètres tels que la température ou l'état hydrique du système sur ces performances peut être simulée.

5. Algorithmique

5.1. Différents cas 1D, conditions de validités

Pour une température et un courant fixé dans chaque élément 1D, les différentes équations établies permettent de connaître l'état hydrique en quatre points caractéristiques : le canal anodique, l'électrode anodique, l'électrode cathodique et le canal cathodique. Les modèles de transport a utiliser vont varier en fonction de la phase dans laquelle se trouve l'eau en chacun de ces 4 points. En chacun de ces points, l'eau est soit 100% sous forme vapeur, soit sous forme liquide. Alors, 16 « cas de fonctionnement » peuvent exister. Le Tableau 2.2 liste l'ensemble des ces 16 cas et pour chacun le nombre d'équations à résoudre pour estimer les flux et « potentiels » inconnus dans l'épaisseur de la membrane.

Tableau 2.2: Différents cas de fonctionnement possible dans l'épaisseur de la cellule

Cas n°	« Potentiel » canal Anodique	« Potentiel »électrode Anodique	« Potentiel »électrode Cathodique	« Potentiel »canal Cathodique	Nb d'équations
1	HR_{AC}	HR_{AE}	HR_{CE}	HR_{CC}	5
2	HR_{AC}	HR_{AE}	HR_{CE}	S_{CC}	6
3	HR_{AC}	HR_{AE}	S_{CE}	HR_{CC}	6
4	HR_{AC}	HR_{AE}	S_{CE}	S_{CC}	5
5	HR_{AC}	S_{AE}	HR_{CE}	HR_{CC}	6
6	HR_{AC}	S_{AE}	HR_{CE}	S_{CC}	7
7	HR_{AC}	S_{AE}	S_{CE}	HR_{CC}	7
8	HR_{AC}	S_{AE}	S_{CE}	S_{CC}	6
9	S_{AC}	HR_{AE}	HR_{CE}	HR_{CC}	6
10	S_{AC}	HR_{AE}	HR_{CE}	S_{CC}	7
11	S_{AC}	HR_{AE}	S_{CE}	HR_{CC}	7
12	S_{AC}	HR_{AE}	S_{CE}	S_{CC}	6
13	S_{AC}	S_{AE}	HR_{CE}	HR_{CC}	5
14	S_{AC}	S_{AE}	HR_{CE}	S_{CC}	6
15	S_{AC}	S_{AE}	S_{CE}	HR_{CC}	6
16	S_{AC}	S_{AE}	S_{CE}	S_{CC}	5

Par exemple, le cas n°9 correspond au cas où de l'eau liquide est présente dans le canal anodique, mais l'eau est intégralement sous forme vapeur aux trois autres points caractéristiques. Dans ce cas, deux équations sont nécessaires à décrire le flux « diphasique » dans la GDL anodique (2.29), une équation régit le transport diffusif dans la membrane (2.40), une équation est utilisée pour calculer le flux de l'eau vapeur dans la GDL cathodique (2.8) et 2 équations « aux nœuds » mettent en relation les flux dans les GDL et la membrane avec les flux d'électroosmose et la production (2.45 et 2.46). Les « potentiels » dans les canaux (saturation dans le canal anodique et humidité relative dans le canal cathodique) sont connus. Il y a alors 6 inconnus dans l'épaisseur de la cellule : l'humidité relative à l'électrode anodique, l'humidité relative à l'électrode cathodique, les flux dans les 2 GDL, le flux diffusif dans la membrane et la fraction de GDL anodique dans laquelle l'écoulement est sous forme liquide.

Dans ce cas n°9, un système de 6 équations avec 6 inconnues est à résoudre :

$$\begin{cases} N_A = \dfrac{A_{B_A}}{e_{GDL}\,\alpha} S_{AC}^{\alpha_{Cap}+2,16} \\ N_A = \dfrac{1}{R_{GDLA}(1-\alpha)}(1-HR_{AE}) \\ N_m^D = \dfrac{1}{R_m}(HR_{AE}-HR_{CE}) \\ N_C = \dfrac{1}{R_{GDLC}}(HR_{CE}-HR_{CC}) \\ N_A = N_m^D + N_m^{EO} \\ N_C = N_A + N_S \end{cases} \tag{2.77}$$

Pour un courant donné, le flux électro-osmotique (N_m^{EO}) et la production (N_S) sont connus. Ce système peut se ramener simplement à une seule équation possédant une seule inconnue. Ce système est alors écrit en fonction de l'humidité relative à l'électrode cathodique (HR_{CE}) :

$$HR_{CE} = 1 + \frac{A_{B_A}}{e_{GDL}} S_{AC}^{\alpha_{Cap}+2,16} + R_m N_m^{EO} + N_S(R_m + R_{GDLA}) - \frac{R_m + R_{GDLA}}{R_{GDLC}}(HR_{CE} - HR_{CC}) \tag{2.78}$$

HR_{CE} étant borné entre 0 et 1, cette équation est résolue rapidement par dichotomie et les autres inconnues peuvent alors être calculées. Les équations de ce cas d'exemple n°9 (2.77) ne sont valables que si l'on reste dans les conditions de ce cas. Ainsi, si HR_{CE} atteint la valeur de 1, de l'eau liquide apparaît dans l'électrode cathodique et il faut alors considérer les équations correspondant au cas n°11 (eau liquide dans le canal anodique et à l'électrode cathodique et vapeur ailleurs) pour modéliser le transport de l'eau dans l'épaisseur. La limite de validité des équations de ce cas n°9 s'écrit alors :

$$0 = 1 - HR_{CC} - \frac{R_{GDLC}}{R_{GDLA} + R_m}\left(A_{BA} R_{GDLA} S_{AC}^{\alpha_{Cap}+2,16} + R_{GDLA} N_S + R_m\left(N_S + N_m^{EO}\right)\right) \tag{2.79}$$

Pour un courant donné, en fonction de l'humidité relative dans le canal cathodique et de la saturation dans le canal anodique, la limite entre le cas n°9 et le cas n°11 peut être tracée. Si, pour un courant donné, S_{AC} et HR_{CC} fixés, le résultat de l'équation (2.79) est inférieur à zéro, les équations du cas n°9 donnent une réponse valide (humidités relatives HR_{AE} et HR_{CE} et α entre 0 et 1). Si le résultat de l'équation (2.79) est positif, la résolution du système d'équation du cas n°9 ne donnera pas de résultats cohérents (humidités relatives HR_{AE} et HR_{CE} ou α supérieur à 1), mais la résolution des équations correspondant au cas n°11 donnera l'état réel d'hydratation de l'élément.

Pour tous les cas, de telles limites de validité peuvent être calculées. D'un cas à l'autre, l'eau change d'état en un des 4 points. La transition entre les cas est continue car la limite de disparition de l'eau liquide ($S=0$) dans un cas correspond toujours à la limite d'humidité relative ($HR=1$) d'un autre.

Pour chaque cas de fonctionnement, une fonction délimitant la zone de validité des équations peut être trouvée. Les limites entre tous les cas sont alors calculées. Elles sont explicitées dans l'Annexe : limites de validité des cas d'hydratation dans l'épaisseur de la pile.

La Figure 2.27 présente les différentes limites de validité entre tous les cas pour un courant donné et pour les paramètres de fonctionnement du Tableau 4.1. En fonction des humidités relatives ou saturations dans les canaux la zone de validité d'un cas est clairement identifiée. Pratiquement, les

conditions dans les canaux sont calculées par les bilans de matière du modèle pseudo-2D. Alors, l'état dans les canaux permet de déterminer directement dans lequel des 12 cas de fonctionnement physiquement acceptables l'élément de discrétisation se trouve et quel est le système d'équations à résoudre pour obtenir des résultats valides.

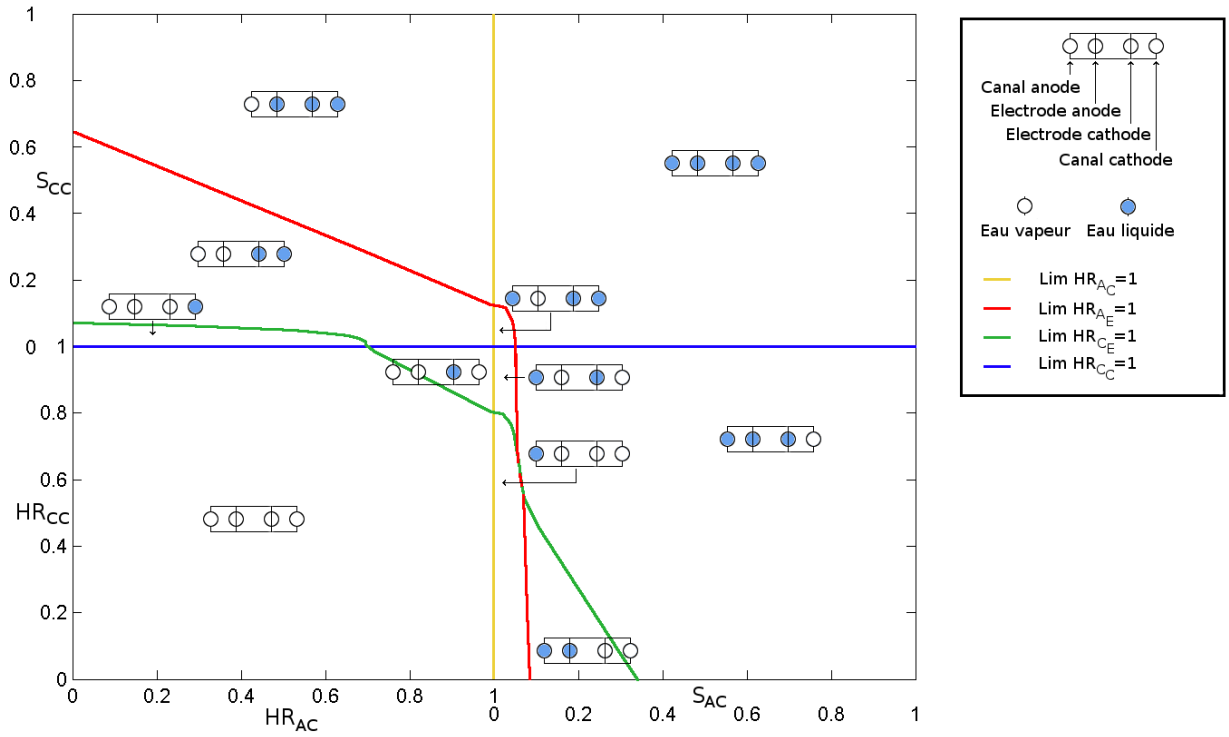


Figure 2.27: Carte des différents cas d'hydratation dans l'épaisseur de la membrane en fonction des conditions hydratation dans les canaux pour une densité de courant donnée ($I = 0{,}5\ A.cm^{-2}$).

Dans chacun des cas, une des inconnues est bornée entre 0 et 1 (cela peut être une saturation, humidité relative ou une proportion de GDL liquide). Afin de résoudre rapidement ce système, une méthode dichotomique est utilisée pour déterminer cette inconnue. Les autres inconnues sont ensuite déduites de la première.

5.2. Pseudo 2D, couplage courant/eau/température, géométrie

Pour des quantités d'eau (humidités relatives ou saturation) dans les canaux d'alimentation connues, une densité de courant et une température fixée, le modèle d'écoulement dans l'épaisseur de la cellule proposé ci-dessus permet de calculer les flux d'eau dans les 2 GDL et dans la membrane ainsi que les quantité d'eau présente dans les électrodes.

La conductivité électrique des plaques bipolaires et des GDL étant très grande, la tension au borne de la cellule est supposée uniforme dans toute la pile. Le programme fonctionne alors « à tension imposée ». Plusieurs étapes de calcul permettent d'obtenir la solution.

Boucle de convergence N°1 : Calcul de la densité de courant locale : Pour chacun des éléments 1D, le calcul de la densité de courant se fait de façon itérative : une première valeur de la densité de courant est fixée et la tension correspondante est estimée à l'aide du modèle d'électrode couplé au modèle hydrique présentés précédemment. Si la tension ne correspond pas à celle fixée, la densité de courant supposée est modifiée et le calcul de la tension est répété. La convergence vers la

« bonne » valeur de la densité de courant se fait par dichotomie. Les bornes sont fixées de façon à ce que toutes les cas de fonctionnement trouve une solution.

Pour une tension fixée, une température donnée et des quantité d'eau dans les canaux connus, le courant délivré par chaque élément de discrétisation est donc calculé.

Boucle de convergence N°2 : Calcul de la température locale : Dans un élément 1D, la température est initialement inconnue ; elle est donc fixée à une valeur approchée. Lorsque que dans l'élément considéré, la densité de courant a été estimée (Boucle de convergence N°1), les sources de chaleur (fonction du courant et des conditions hydriques) et la température peuvent être calculées comme présenté dans la partie 3. La nouvelle température obtenue est alors comparée à celle qui avait été supposée initialement. Si elles sont différentes, la boucle de convergence N°1 est répétée pour obtenir la densité de courant correspondant à la nouvelle température locale de fonctionnement.

Finalement, pour une tension choisie et des valeurs d'humidité relative et/ou de saturation connues dans les canaux, la température, la densité de courant et l'état hydrique sont calculés de manière couplée dans chacun des éléments 1D.

Boucle de convergence N°3 : De l'élément « i » à l'élément « i+1 » : Connaissant la densité de courant et la température de l'élément « i » (Boucle de convergences 1 et 2), la température, l'humidité relative – éventuellement la saturation dans l'élément « i+1 » sont calculées conformément au principe du modèle pseudo 2D. Les Boucles de convergences de calcul 1 et 2 sont appliquées.

Dans le cas d'un écoulement à contre-courant, l'entrée de l'hydrogène fait fasse à la sortie de l'air. L'humidité relative et/ou la saturation de l'élément faisant fasse au premier élément du canal anodique ne sont donc pas connues. Elles sont donc fixées à une valeur initiale supposée. Alors, de la même manière qu'à co-courant, le calcul se fait de proche en proche mais dans ce cas, les flux d'eau et d'air sont alors négatifs. A la fin du calcul, c'est-à-dire dans la section de sortie de l'hydrogène, si l'humidité relative de l'air est différente de celle désirée, le calcul est répété avec une nouvelle valeur de l'humidité relative et/ou de la saturation de l'élément correspondant à l'entrée de l'hydrogène.

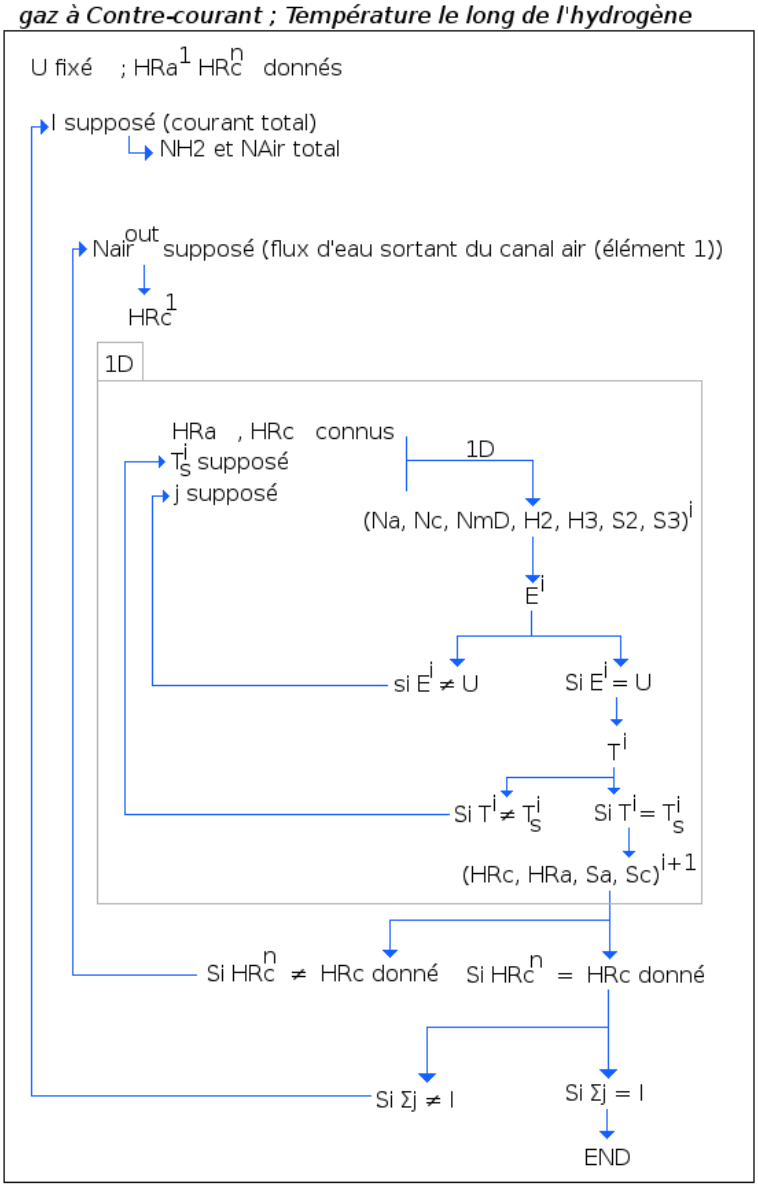


Figure 2.28: Représentation schématique de l'algorithme de couplage réalisé pour une simulation à contre-courant et pour laquelle le circuit de refroidissement est orienté comme le circuit de distribution de l'hydrogène

La Figure 2.28 représente l'agencement des boucles de convergence utilisées pour résoudre le problème couplé transport eau/charges/température et la modélisation bi-dimensionnelle.

6. Conclusion

Ce chapitre a permis d'établir un modèle analytique du transfert pseudo-2D de l'eau, de la chaleur et des charges dans une pile à combustible. En considérant la diffusion de l'eau à la fois sous forme liquide et sous forme vapeur dans l'épaisseur de la pile, les flux d'eau échangés entre les compartiments anodique et cathodique peuvent être estimés. De plus, la modélisation des transferts tout le long des canaux d'alimentation permet d'obtenir une cartographie complète de l'état

d'hydratation de la pile. Cette modélisation du transport de l'eau et l'état hydrique de la pile est utilisé pour estimer la densité de courant produite comme on le détaille dans le Chapitre 3 - .

De plus, la mise en équation simple permet une résolution rapide du problème et l'ensemble des paramètres intervenant dans la résolution numérique sont maitrisés.

Annexe : limites de validité des cas d'hydratation dans l'épaisseur de la pile

Cette annexe présente les limites entre les cas d'hydratation dans l'épaisseur de la pile.

Ces limites sont calculés pour une densité de courant donnée et en supposant connus les « potentiels » dans les deux canaux (les variables indicées « $_{CC}$ » ou « $_{AC}$ » sont connues).

La limite entre le cas n°1 et le cas n°3 existe quand l'eau est vapeur dans les canaux et qu'il y a apparition/disparition d'eau liquide dans l'électrode cathodique. On obtient alors la l'expression de la limite entre les cas :

$$0=1-HR_{AC}(i)-\frac{R_{GDLA}+R_m}{R_{GDLC}}(HR_{CC}-1)-N_S(R_{GDLA}+R_m)-R_m N_m^{EO} \tag{2.80}$$

La limite inférieure cas n°1 est telle que :

$$0=-HR_{CC}-HR_{AC}\frac{R_m+R_{GDLC}}{R_{GDLA}}+R_m N_m^{EO}-N_S R_{GDLC} \tag{2.81}$$

Cette équation a été déterminée à partir des équations du cas n°1. Elle correspond à la limite pour laquelle dans le cas n°1 de l'eau liquide apparaît à l'électrode anodique ($HR_{AE}=1$). Cependant le où de l'eau liquide ne serait présente que dans l'électrode anodique (cas n°5) n'est physiquement pas possible. En effet, cette situation implique un flux strictement négatif (de l'électrode vers le canal) dans la GDL anodique et le flux total dans la membrane est positif. Alors, la relation aux nœuds $N_A=N_m^D+N_m^{EO}$ n'a pas de solution. En dessous de cette droite (2.80) il n'y aura donc aucune solution.

Pratiquement, pour certains courant, il n'est pas possible de résoudre le problème lorsque HR_{AC} <u>et</u> HR_{CC} sont très petits.

La limite entre le cas n°3 et le cas n°7 est déterminée lorsque l'eau est sous forme vapeur dans les canaux et qu'il y a apparition/disparition d'eau liquide à l'électrode anodique. On obtient alors :

$$0=1-HR_{CC}+A_{BC}R_{GDLC}\left(\left(R_m N_m^{EO}+\frac{R_m}{R_{GDLA}}(1-HR_{AC})\right)\right)^{\alpha_{Cap}+2,16}+\frac{1-HR_{AC}}{R_{GDLA}A_{BC}}-\frac{N_S}{A_{BC}} \tag{2.82}$$

Entre le cas n°2 et le cas n°4, l'eau est liquide dans le canal cathode et il y a apparition/disparition d'eau liquide dans l'électrode cathodique. La limite est calculée telle que :

$$0=1-HR_{AC}-R_{GDLA}N_S-R_m N_S-R_m N_m^{EO}-\left(R_m+R_{GDLA}\right)A_{BC}S_{CC}^{\alpha_{Cap}+2,16} \tag{2.83}$$

La limite entre les cas n°4 et n°8 est déterminée lorsque de l'eau liquide est présente dans le canal cathodique et qu'il y a apparition/disparition d'eau liquide dans l'électrode anodique. La limite est

alors donnée telle que :

$$0=S_{CC}-\left(\left(\frac{R_m}{R_{GDLA}}\left(1-HR_{AC}\right)+R_m N_m^{EO}\right)^{\alpha_{Cap}+2,16}-\frac{N_S}{A_{BC}}+\frac{1-HR_{AC}}{R_{GDLA}A_{BC}}\right)^{\frac{1}{\alpha_{Cap}+2,16}} \tag{2.84}$$

Le cas n°9 et le cas n°11 sont à leur limite lorsque de l'eau liquide est dans le canal anode et qu'il y a apparition/disparition d'eau liquide dans l'électrode cathode. On écrit alors :

$$0=1-HR_{CC}-\frac{R_{GDLC}}{R_{GDLA}+R_m}\left(A_{BA}R_{GDLA}S_{AC}^{\alpha_{Cap}+2,16}+R_{GDLA}N_S+R_m\left(N_S+N_m^{EO}\right)\right) \tag{2.85}$$

Entre les cas n°9 et n°13, de l'eau liquide est présente dans le canal anodique et il y a apparition/disparition d'eau liquide dans l'électrode anode. On écrit la limite en fonction de HR_{CC} et S_{AC} telle que :

$$0=1-HR_{CC}+R_m N_m^{EO}+R_{GDLC}N_S-A_{BA}S_{AC}^{\alpha_{Cap}+2,16}\left(R_m+R_{GDLC}\right) \tag{2.86}$$

La limite entre le cas n°11 et le cas n°15 se présente lorsque de l'eau liquide est présente dans le canal anode et dans l'électrode cathode et qu'il y a apparition/disparition d'eau liquide dans l'électrode anode. On donne alors la limite telle que :

$$0=1-HR_{CC}+A_{BC}R_{GDLC}\left(\left(R_m N_m^{EO}-R_m A_{BA}S_{AC}^{\alpha_{Cap}+2,16}\right)^{\alpha_{Cap}+2,16}-\frac{A_{BA}}{A_{BC}}S_{AC}^{\alpha_{Cap}+2,16}-\frac{N_S}{A_{BC}}\right) \tag{2.87}$$

Le cas n°13 et le cas n°15 possèdent une limite commune lorsque de l'eau liquide est à la fois dans le canal anode et dans l'électrode anodique et qu'il y a apparition/disparition d'eau liquide dans l'électrode cathodique. Cette limite s'écrit :

$$0=S_{AC}-\left(\left(\frac{R_m}{R_{GDLC}}\left(1-HR_{CC}\right)-R_m\left(N_S+N_m^{EO}\right)\right)^{\alpha_{Cap}+2,16}-\frac{N_S}{A_{BA}}+\frac{1-HR_{CC}}{R_{GDLC}A_{BA}}\right)^{\frac{1}{\alpha_{Cap}+2,16}} \tag{2.88}$$

Une dernière limite existe entre les cas n°12 et n°16 : de l'eau liquide est présente dans les canaux et dans l'électrode cathodique, et il y a apparition/disparition d'eau liquide à l'électrode anodique. La limite est donnée telle que :

$$0=S_{CC}-\left(\left(R_m N_m^{EO}-R_m A_{BA}S_{AC}^{\alpha_{Cap}+2,16}\right)^{\alpha_{Cap}+2,16}-\frac{A_{BA}}{A_{BC}}S_{AC}^{\alpha_{Cap}+2,16}-\frac{N_S}{A_{BC}}\right)^{\frac{1}{\alpha_{Cap}+2,16}} \tag{2.89}$$

Comme expliqué ci-dessus pour le cas n°5, certaines situations ne sont physiquement pas possibles. Ainsi, les cas 5, 6, 10 et 14 ne pourront jamais se produire.

Chapitre 3 - Influence de l'eau sur les performances électriques : engorgement des électrodes

1.Gestion de l'eau.....67

2.Relations courant / tension.....67

2.1.Tension thermodynamique.....68

2.2.Surtensions d'activation et de concentration à la cathode.....71

2.3.Résistance ionique de la membrane.....74

3.Impact de l'eau liquide dans les électrodes : engorgement.....75

3.1.Structure de l'électrode et agglomérats réactionnels.....75

3.2.Concentration en oxygène réactif.....79

3.2.1.Concentration en oxygène dissous dans l'eau.....80

3.2.2.Diffusion de l'oxygène jusqu'aux sites réactionnels.....81

3.3.Relation avec la saturation.....82

3.3.1.Saturation dans l'électrode.....82

3.3.2.Saturation et épaisseur d'eau liquide autour des agglomérats.....86

3.4.Exemples de variations.....87

4.Conclusion.....89

Les problématiques liées à l'eau dans la pile résultent, entre autre, de la dégradation des performances électriques dues à la présence d'eau liquide en excès dans les sites réactionnels. Le terme couramment employé pour désigner ce phénomène est « le noyage des électrodes » traduction usuelle de l'expression en langue anglaise «electrodes flooding » qui serait plus justement « inondation des électrodes ». Le mot « noyage » n'étant pas un mot de la langue française, on préfèrera le terme d'engorgement. La notion d'engorgement fait directement référence un milieu dans lequel un fluide ne peut pas circuler librement et rempli progressivement l'espace disponible. De la même manière que des organes du corps humain peuvent être engorgés et provoquer des gonflements, l'accumulation d'eau liquide dans les électrodes diminue les performances électriques de la pile.

1. Gestion de l'eau

Le modèle présenté dans la partie précédente permet de décrire le transport de l'eau dans l'épaisseur de la cellule. On va voir dans ce chapitre que la quantité d'eau présente et son transport dans la pile ont une incidence directe sur le courant produit. Les demi-réactions électrochimiques se produisant dans les zones actives entrainent la production d'un courant dont la valeur dépend des conditions hydrique et thermique locales. Ce courant correspond directement au nombre de protons traversant la membrane. Comme précisé précédemment, les protons traversent la membrane sous une forme hydratée ; la teneur en eau de la membrane aura alors une incidence directe sur le transport des protons et donc, à tension fixée, sur le courant fourni : une membrane bien hydratée a une faible résistance ionique et la chute de tension à ses bornes est petite.

De manière antagoniste à l'effet d'hydratation de la membrane, la quantité d'eau présente dans les électrodes, c'est-à-dire les zones actives de la pile, peut avoir une influence néfaste sur ses performances. Trop d'eau dans les zones actives peut alors engendrer une plus grande difficulté pour les gaz à atteindre les sites réactionnels, et donc diminuer le courant produit (toujours pour une tension donnée).

Le couplage entre l'eau présente dans la pile et le calcul du courant produit est donc un élément capital pour la bonne estimation des performances d'une pile en fonctionnement.

La conductivité électrique des GDL et des plaques bipolaires est très élevée. On suppose alors que la différence de potentiel aux bornes est uniforme dans toute la pile.

2. Relations courant / tension

Pour une densité de courant I, la tension aux bornes d'une cellule de pile à combustible est telle que :

$$E(T,P)=E_{th}(T,P)-\eta_{concentration}-\eta_{activation}-\eta_{ohmique}\,. \tag{3.1}$$

$E_{th}(T,P)$ correspond au potentiel thermodynamique de la réaction électrochimique à la température T et à la pression P.

La tension aux bornes de la pile varie en fonction des températures, pressions et concentrations en réactifs, mais aussi des cinétiques réactionnelles. En effet, elle dépend de la probabilité qu'a le réactif de passer dans un état dit « état activé ». Cette nécessité d'activation des réactions induit une diminution du potentiel électrique. Par rapprochement avec l'électrolyse de l'eau, ces diminutions de potentiels sont appelées surtensions d'activation ($\eta_{activation}$).

Le potentiel thermodynamique $E_{th}(T,P)$ est calculé dans des conditions idéales d'alimentation en réactifs. Dans la pile, la réaction se produit dans un milieu poreux confiné entre les GDL et la membrane. Afin de prendre en compte la différence d'accessibilité des sites réactionnels par rapport

aux conditions standards, des surtensions de concentration ($\eta_{concentration}$) sont aussi considérées. Enfin, comme expliqué précédemment, le transport des protons dépend de l'hydratation de la membrane polymère. Ainsi, la surtension ohmique de la membrane ($\eta_{ohmique}$) est estimée afin de prendre en compte la résistance au transfert des protons.

2.1. Tension thermodynamique

L'équation de la réaction électrochimique se produisant dans le cœur d'une pile à combustible à la température T et la pression P est :

$$H_2+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O+\Delta h(T,P) \tag{3.2}$$

Avec $\Delta h(T,P)$ l'enthalpie molaire de la réaction.

En supposant constantes la température et la pression, l'énergie électrique maximale produite par cette réaction est égale à l'opposé de l'enthalpie libre de Gibbs $\Delta g(T,P)$. Dans le cas où n électrons sont échangés au cours de la réaction ($n=2$ pour la réaction (3.2)), la tension thermodynamique aux bornes de la pile est :

$$E_{th}(T,P)=\frac{-\Delta g(T,P)}{nF} \tag{3.3}$$

F est la constante de Faraday.

Pour une réaction isotherme, l'enthalpie libre Δg est donnée en fonction de l'enthalpie Δh et de la variation d'entropie Δs :

$$\Delta g=\Delta h-T\Delta s \tag{3.4}$$

Pour la réaction électrochimique étudiée ici (3.2), l'enthalpie libre standard (à $T^0=298{,}15\,K$ et $P^0=1$ bar) est donnée en fonction des enthalpies et des entropies des espèces présentes telle que :

$$\Delta g^0(T^0,P^0)=\left(\Delta h^0_{H_2O}-T^0\Delta s^0_{H_2O}\right)-\left(\underbrace{\Delta h^0_{H_2}}_{=0}-T^0\Delta s^0_{H_2}\right)-\frac{1}{2}\left(\underbrace{\Delta h^0_{O_2}}_{=0}-T^0\Delta s^0_{O_2}\right). \tag{3.5}$$

Dans le cas où l'eau est produite sous forme liquide, on obtient $\Delta g(T^0,P^0)=-273{,}25\,kJ.mol^{-1}$ et la tension aux bornes de la pile est égale à $E^0=\frac{-\Delta g(T^0,P^0)}{nF}=1{,}23\,V$.

A pression constante, l'enthalpie libre varie avec de la température :

$$\left(\frac{d(\Delta g)}{dT}\right)_P=\left(\frac{d(\Delta h)}{dT}\right)_P-\Delta s-T\left(\frac{d(\Delta s)}{dT}\right)_P \tag{3.6}$$

Par rapport aux conditions standard de fonctionnement, les variations de l'enthalpie et de l'entropie avec la température sont données par :

$$\begin{aligned}\Delta h&=\Delta h^0(T^0,P^0)+\int_{T_0}^{T}C_P(T)\,dT\\ \Delta s&=\Delta s^0(T^0,P^0)+\int_{T_0}^{T}\frac{C_P(T)}{T}\,dT\end{aligned} \tag{3.7}$$

L'équation (3.6) devient alors :

$$\left(\frac{d(\Delta g)}{dT}\right)_P = -\Delta s \tag{3.8}$$

Cette équation peut être intégrée entre l'état standard (T^0, P^0) et l'état actuel (T, P^0) :

$$\int \left(\frac{d(\Delta g)}{dT}\right)_P dT = -\int \Delta s dT \tag{3.9}$$

Sur la plage de températures de fonctionnement de la pile, ($10°C \leq T \leq 90°C$), la variation d'entropie est comprise entre $-157{,}4$ et $-167{,}9\, J.mol^{-1}.K^{-1}$. Elle peut donc être considérée comme constante et égale à $\Delta s^0(T=25°C) = -163{,}25\, J.mol^{-1}.K^{-1}$. A pression constante, la variation d'enthalpie libre avec la température est alors linéaire :

$$\Delta g(T, P^0) = \Delta g^0 - \Delta s^0 (T - T^0) \tag{3.10}$$

Avec $\Delta g^0 = \Delta g(T^0, P^0)$.

La variation avec la température de la tension thermodynamique est donc donnée par :

$$E_{th}(T, P^0) = E^0 + \frac{\Delta s^0}{nF}(T - T^0) \tag{3.11}$$

En utilisant les données thermodynamiques des constituants, cette équation (3.11) s'écrit :

$$E_{th}(T, P^0) = 1{,}23 - 8{,}46.10^{-4}(T - T^0) \tag{3.12}$$

Le potentiel chimique d'une espèce i est défini par : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$. Il donne la variation de l'enthalpie libre du système (G) lorsque le nombre de moles de ce constituant varie.

La variation du potentiel chimique d'une espèce i en fonction de son activité a_i est telle que :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \tag{3.13}$$

Où R est la constante des gaz parfaits et μ_i^0 est le potentiel chimique de l'espèce à la pression standard P^0 et à la température T.

En utilisant la définition du potentiel chimique, l'enthalpie libre molaire de la réaction s'écrit donc :

$$\Delta g = \mu_{H_2O} - \mu_{H_2} - \frac{1}{2}\mu_{O_2}. \tag{3.14}$$

Alors, la variation des potentiels chimiques en fonction des activités des espèces (3.6), permet d'écrire l'enthalpie libre molaire de la réaction sous la forme suivante :

$$\Delta g = \mu_{H_2O}^0 - \mu_{H_2}^0 - \frac{1}{2}\mu_{O_2}^0 + RT \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}, \tag{3.15}$$

ou, plus simplement :

$$\Delta g(T, P) = \Delta g(T, P^0) + RT \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}. \tag{3.16}$$

La tension aux bornes de la pile est alors donnée par :

$$E_{th}(T,P)=E_{th}(T,P^0)-\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2}a_{O_2}^{1/2}} \tag{3.17}$$

Où on utilise l'équation (3.12) pour calculer $E_{th}(T,P^0)$.

Les activités des espèces dépendent de leur état physique. En considérant l'hydrogène et l'air comme des gaz parfaits, leur activité peut s'écrire en fonction de leur pression partielle P_i :

$$a_i^g=\frac{P_i}{P^0} \tag{3.18}$$

Dans un mélange de gaz parfaits dont la pression totale est égale à P, la pression partielle P_i du composant est telle que $P_i=x_iP$ où x_i est la fraction molaire du composant i dans le mélange. Comme on le verra dans la suite, l'eau produite par la réaction électrochimique se forme dans des agglomérats d'électrolyte, de graphite et de catalyseur. Elle est alors supposée être liquide. Son activité est donc égale à 1. L'équation (3.17) devient alors la « relation de Nernst » donnant la tension de la pile à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température, de la pression et des fractions molaires des réactifs :

$$E_{th}(T,P)=E_{th}(T,P^0)-\frac{RT}{nF}\ln\frac{1}{x_{H_2}(x_{O_2})^{1/2}}-\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{P^0}{P}\right)^{3/2} \tag{3.19}$$

On appelle $x_{H_2}^0$ et $x_{O_2}^0$ les fractions molaires des réactifs à l'entrée de la pile. A l'équilibre, la pile ne débite aucun courant et les concentrations des gaz peuvent être considérées comme uniformes et égales aux concentrations d'entrée. En reprenant l'équation (3.11), la variation avec la température et la pression du potentiel électrique à l'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$E_{th}(T,P)=E^0-\frac{\Delta s^0}{nF}(T-T^0)-\frac{RT}{nF}\ln\frac{1}{x_{H_2}^0(x_{O_2}^0)^{1/2}}-\frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{P^0}{P}\right)^{3/2} \tag{3.20}$$

Les données thermodynamiques permettent de calculer E^0 et Δs^0. La tension est alors égale :

$$E_{th}(T,P)=1{,}23-8{,}46.10^{-4}\left(T-T^0\right)-\frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{P^0}{P}\right)^{3/2}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{x_{H_2}^0(x_{O_2}^0)^{1/2}} \tag{3.21}$$

Pour des fractions molaires en gaz fixées ($x_{H_2}^0=1$ et $x_{O_2}^0=0{,}18$), la Figure 3.1 représente l'évolution de la tension thermodynamique en fonction de la température et de la pression. La pression et la température ont des effets contraires. Lorsque la température augmente, la tension thermodynamique diminue alors qu'elle augmente légèrement avec la pression.

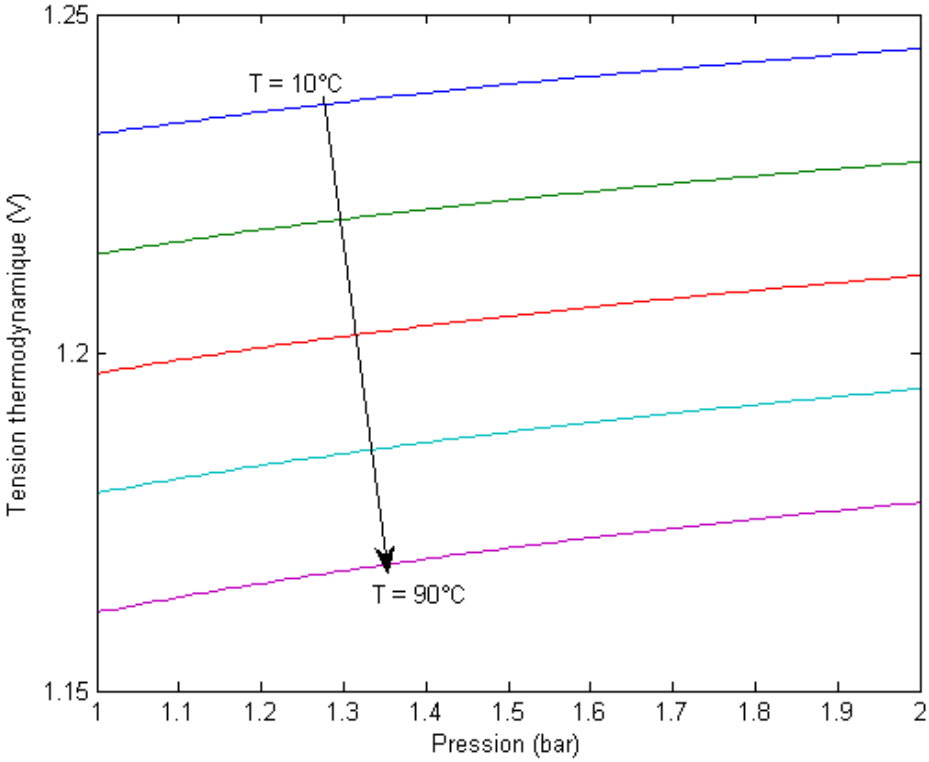


Figure 3.1: Évolution de la tension thermodynamique aux bornes de la pile en fonction de la température et de la pression pour des fraction molaire de réactif fixés ($x^0_{H_2}=1$ et $x^0_{O_2}=0{,}18$)

2.2. Surtensions d'activation et de concentration à la cathode

Pour une réaction d'oxydo-réduction telle que :

$$Ox + n\,e^- \rightleftarrows \text{Red} \tag{3.22}$$

la densité de courant locale j (dit courant faradique) est égale à la différence entre le courant correspondant à l'oxydation et celui correspondant à la réduction. Elle est donnée par l'équation de Butler-Volmer [78] :

$$j = j_0\left[\frac{C_{\text{Red}}}{C^*_{\text{Red}}}\exp\left(\alpha_o\frac{nF}{RT}\eta\right) - \frac{C_{\text{Ox}}}{C^*_{\text{Ox}}}\exp\left(-\alpha_r\frac{nF}{RT}\eta\right)\right] \tag{3.23}$$

où, η est la perte de tension, n le nombre d'électrons échangés, C_{Red} et C_{Ox} les concentrations sur la surface réactionnelle et j_0 est la densité de courant d'échange, mesurée aux concentrations de référence C^*_{Red} et C^*_{Ox} (concentration en oxydant et en réducteur loin de la surface réactionnelle). α_o et α_r sont les coefficients de transfert de charges. Ils sont tels que $\alpha_o+\alpha_r=1$. A l'équilibre, la densité de courant est nulle car la densité de courant d'oxydation et égale à la densité de courant de réduction. La surtension est nulle et les concentrations en oxydant et en réducteur sur la surface réactionnelle sont telles que : $C_{\text{Red},\text{Ox}}=C^*_{\text{Red},\text{Ox}}$.

Lorsque la surtension est grande, la réaction ne peut plus être considérée comme réversible car une des demi-réactions (l'oxydation ou la réduction) a une vitesse négligeable devant l'autre. Le courant

correspondant à l'oxydation ou à la réduction tend vers le courant global car l'un des termes de la loi de Butler-Volmer devient négligeable.

Pour une réaction d'oxydation ($R \rightarrow O + e^-$), la surtension et la densité de courant sont positives et on peut donc écrire :

$$j \approx j_0 \frac{C_{\text{Red}}}{C^*_{\text{Red}}} \exp\left(\alpha_o \frac{nF}{RT} \eta\right) \tag{3.24}$$

Pour une réaction de réduction ($O + e^- \rightarrow R$), la surtension et la densité de courant sont négatives et on a :

$$j \approx -j_0 \frac{C_{\text{Ox}}}{C^*_{\text{Ox}}} \exp\left(-\alpha_r \frac{nF}{RT} \eta\right) \tag{3.25}$$

Ces relations sont identiques aux relations établies de façon empirique par Tafel [79].

Dans une pile à combustible, la réduction de l'oxygène est beaucoup plus lente que l'oxydation de l'hydrogène. Il en résulte d'une part que la surtension à l'anode est négligeable par rapport à la surtension cathodique, et d'autre part, qu'on peut utiliser la loi de Tafel [79] :

$$|j| = j_0^C \frac{C_{O_2}}{C^*_{O_2}} \exp\left(\alpha_C \frac{nF}{RT} |\eta_C|\right) \tag{3.26}$$

$C^*_{O_2}$ est la concentration en oxygène de référence à laquelle la densité de courant d'échange j_0^C est mesurée [65], et C_{O_2} est la concentration en oxygène au niveau des sites réactionnels au cours du fonctionnement. α_C est le coefficient de transfert de charge pour la réaction de réduction de l'oxygène. Sa valeur varie entre 0,1 et 0,5 et est souvent prise égale à 0,5. Au sein du laboratoire J. Mainka a mesuré ce coefficient en utilisant la spectroscopie d'impédance et ses valeurs varient entre 0,1 et 0,2. Dans cette étude, nous utilisons $\alpha_C = 0{,}4$ comme indiqué dans le Tableau 4.1.

j_0^C est la densité de courant d'échange pour la réduction cathodique de l'oxygène. Sa valeur dépend beaucoup de la température. Elle est donnée par [65] sous la forme :

$$j_0^C(T) = j_0^* \exp\left(-16456\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{353}\right)\right) \tag{3.27}$$

j_0^* est la densité de courant d'échange mesurée à $353\,K$ et relevée dans la littérature.

Dans la suite, on calculera la valeur absolue de la densité de courant et on comptera positivement la surtension η_C .

La relation (3.20) peut également se mettre sous la forme suivante :

$$\eta_C = \frac{RT}{\alpha_C nF} \ln\left(\frac{j}{j_0^C}\right) + \frac{RT}{\alpha_C nF} \ln\left(\frac{C^*_{O_2}}{C_{O_2}}\right) \tag{3.28}$$

Le premier terme dans l'expression de η_C est appelé surtension d'activation et le second terme surtension de concentration.

Puisque l'électrode est volumique, sa surface géométrique ne correspond pas à sa surface réactionnelle. La réaction se produit au point de contact triple entre le carbone, l'électrolyte et le catalyseur. Les particules de catalyseur sont les éléments ayant la plus petite taille. C'est donc leur taille qui détermine la surface active maximale disponible pour la réaction. La surface active réelle dans l'électrode dépend donc de la taille des particules de platine, de leur nombre et de leur accessibilité.

Le facteur γ , appelé rugosité, est définit comme le rapport entre la surface réelle de réaction S_R et la surface géométrique de l'électrode S_G : $\gamma = S_R / S_G$.

Lors de la fabrication des électrodes, la quantité de platine m_{Pt} utilisée est connue et elle est donnée par les fabricants en $mg.cm^{-2}$. Dans les électrodes, le rayon des particules de platine a été mesuré et varie entre 2 et 5 nm [80]. Connaissant la masse volumique ρ_{Pt} du platine et le rayon R_{Pt} d'une particule, il est aisé d'estimer combien de particules de platines ont été insérées dans l'électrode (par unité de surface géométrique) :

$$Nb\ Particules\ Platine = \frac{m_{Pt}}{\frac{4}{3}\pi R_{Pt}^3 \rho_{Pt}} \tag{3.29}$$

La surface totale de ces particules de platine S_{Pt} dans l'électrode est donc :

$$S_{Pt} = Nb\ Particules\ Platine . (4\pi R_{Pt}^2) \tag{3.30}$$

En remplaçant le nombre de particules de platine par son expression (28) on obtient :

$$S_{Pt} = \frac{3 m_{Pt}}{\rho_{Pt} R_{Pt}} \tag{3.31}$$

La surface S_{Pt} est la surface de réaction maximum. Cependant, comme on le verra dans la suite (3.1.), l'organisation des particules de platine en agglomérats réactionnels est complexe et la surface totale des particules de platine n'est pas accessible aux gaz réactifs. En notant τ_{Pt} la proportion du platine participant effectivement à la réaction, la surface réactionnelle est donnée par :

$$S_R = \tau_{Pt} \frac{3 m_{Pt}}{\rho_{Pt} R_{Pt}} \tag{3.32}$$

La charge de platine étant rapportée à l'unité de surface géométrique, la surface S_R calculée ci-dessus est égale à la surface de platine participant à la réaction par unité de surface géométrique des électrodes, c'est à dire à la rugosité γ :

$$\gamma = \tau_{Pt} \frac{3 m_{Pt}}{\rho_{Pt} R_{Pt}} \tag{3.33}$$

Les charges de platine varient actuellement entre 0,1 et 0,5 $mg.cm^{-2}$ selon la méthode de fabrication utilisée [60]. La proportion de platine participant aux réactions varie elle aussi selon la méthode de fabrication utilisée. Les valeurs de τ_{Pt} reportées dans la littérature sont généralement comprises entre 45 et 75% [81]-[65]. La masse volumique du platine est de 21,45 $g.cm^{-3}$ à 20°C et est supposée ne pas varier significativement avec la température entre 20 et 90°C.

Pour des particules de platine de $3\,nm$, une charge de platine de $0{,}4\,mg.cm^{-2}$ et une proportion de platine utile de 50%, la rugosité de l'électrode est $\gamma = 93$. Dans les simulations présentées Chapitre 4 - , γ sera pris égal à 100.

Le courant local j correspond à la densité de courant moyenne I rapportée à la surface réactionnelle S_R. Alors :

$$j = I / \gamma \tag{3.34}$$

Afin de pouvoir calculer les surtensions de concentration et d'activation dans la cathode, il est nécessaire de connaître le rapport $C^*_{O_2}/C_{O_2}$ dans l'équation (3.4). C'est l'objectif de la partie 3.2. de ce chapitre.

2.3. Résistance ionique de la membrane

La surtension ohmique liée à la résistance au transfert des protons exercée par la membrane est proportionnelle au flux de proton traversant la membrane, c'est à dire au courant I. Elle est écrite telle que :

$$\eta_{ohmique} = R_m I\,, \tag{3.35}$$

avec R_m la résistance ionique de la membrane.

A une température T donnée, la résistance ionique de la membrane peut être estimée en fonction de la teneur en eau de la membrane. Les courbes de sorption [53], [82] font le lien entre l'activité de l'eau et la teneur en eau de la membrane aux interfaces de la même manière que dans la partie Chapitre 2 - 1.2.2.. Ainsi, la teneur en eau λ de la membrane au contact d'un gaz d'humidité relative HR est donnée par :

$$\lambda = 0{,}3 + 10{,}8\,HR - 16\,HR^2 + 14{,}1\,HR^3 \tag{3.36}$$

En présence d'eau liquide, l'activité de l'eau est égale à 1. Le paradoxe de Schroeder [83] indique que la teneur en eau d'une membrane baignée dans l'eau liquide (saturation en eau égale à 1) est très supérieure à la teneur en eau d'une membrane baignée dans un bain de vapeur saturante. Il a été montré dans le Chapitre 2 - 1.2.2. que la teneur en eau dans la membrane est écrite en fonction de l'humidité relative et de la saturation (S) telle que :

$$\lambda = 20{,}4\,S + (1-S)\left(0{,}3 + 10{,}8\,HR - 16\,HR^2 + 14{,}1\,HR^3\right) \tag{3.37}$$

Où 20,4 est la teneur en eau d'une membrane saturée en eau liquide à $T = 60\,°C$ [55].

Connaissant l'humidité relative et/ou la saturation de part et d'autre de la membrane, il est donc possible de calculer les teneurs en eau λ_{AE} et λ_{CE} respectivement à l'interface avec l'anode et la cathode.

Le flux d'eau dans la membrane est la somme du flux électro-osmotique et du flux diffusif. On a supposé que le flux électro-osmotique est indépendant de la teneur en eau de la membrane (1 molécule d'eau transportée par proton) et que le coefficient de diffusion est constant. Dans ces conditions, le profil spatial de teneur en eau est linéaire et il est donné par :

$$\lambda_m(z)=\lambda_{A_E}+(\lambda_{C_E}-\lambda_{A_E})\frac{z}{e_m} \tag{3.38}$$

avec e_m l'épaisseur de la membrane et z la position dans l'épaisseur de la membrane.

La relation donnée par Springer [84] permet alors de calculer la conductivité électrique en chaque point de la membrane :

$$\sigma_m(z)=(0{,}519\,\lambda_m(z)-0{,}326).10^{-2}\exp\left(1263\left(\frac{1}{303}-\frac{1}{T}\right)\right) \tag{3.39}$$

La résistance électrique totale de la membrane est alors donnée par :

$$R_m=\int_0^{e_M}\frac{1}{\sigma_M(z)}dz \tag{3.40}$$

Elle s'exprime ici en $\Omega.cm^2$.

3. Impact de l'eau liquide dans les électrodes : engorgement

Comme indiqué dans la partie 2.2., pour calculer la partie surtension de concentration dans η_C, il est nécessaire de calculer le rapport des concentrations $C^*_{O_2}/C_{O_2}$ à l'interface électrochimique qui a été décrite comme étant la surface de contact du platine, de l'électrolyte, du carbone et des espèces actives. C_{O_2} est la concentration en oxygène au niveau du site réactionnel dans la pile en fonctionnement. La structure de la couche catalytique est complexe et il est nécessaire d'étudier finement cette structure afin d'établir un modèle cohérent permettant d'estimer cette concentration.

On s'intéresse dans cette partie à la description et la modélisation microscopique des éléments constituant une électrode afin d'estimer la concentration en oxygène au niveau des sites réactionnels.

3.1. Structure de l'électrode et agglomérats réactionnels

Dans la partie consacrée au transport de l'eau (Chapitre 2 - 1.3.), la structure des électrodes a été rapidement présentée. Les électrodes sont les lieux clef où se déroulent les réactions électrochimiques. Les performances électriques de la pile dépendent majoritairement des phénomènes s'y déroulant qu'il convient donc de modéliser finement. Les électrodes restent un des domaines les plus complexes dans la modélisation d'une pile à combustible et différentes approches sont possibles. Elles dépendent essentiellement de l'échelle considérée.

Le premier type de modèle consiste à considérer l'électrode comme une interface entre la GDL et la membrane. Ce modèle ne prend donc pas en compte les phénomènes microscopiques intervenant dans l'électrode. Berning et al. [17] par exemple utilisent cette approche. Elle permet de diminuer le temps de calcul du modèle mais il a été observé que le plus souvent elle surestime la densité de courant produite dans la pile car ne prenant pas en compte les limitations liées au transfert de matière, de chaleur et de charge dans l'épaisseur de l'électrode.

Une seconde approche consiste à assimiler l'électrode à une couche mince homogène. Elle est alors

supposée remplie d'eau liquide ou uniquement de vapeur. Springer et al. [85] ou Bernardi et Verbrugge [47] calculent la diffusion de l'oxygène dans une couche d'eau liquide afin d'estimer la densité de courant produite dans la pile. Dans ces modèles, le flux d'eau produite circule dans le sens opposé de celui de l'oxygène et empêche le gaz d'atteindre les sites réactionnels. Les conséquences immédiates sont que pour fonctionner les électrodes doivent être très fines ($<5\,\mu m$) et que l'oxygène est majoritairement consommé à l'interface GDL/électrode. Afin que les valeurs prédites par le modèle soient du même ordre de grandeur que celles obtenues expérimentalement, Springer et al. [85] ont fortement augmenté la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'électrode. Dans l'approche qui consiste à considérer l'électrode comme un milieu poreux dans lequel l'oxygène est uniquement transporté en phase gazeuse [86]-[87], l'oxygène est alors distribué de façon homogène dans toute l'électrode.

Les modèles les plus couramment utilisés actuellement et qui semblent le mieux correspondre aux observations microscopiques des électrodes [88]-[80], sont les modèles d'agglomérats comme celui proposé initialement par Ridge et White [89]. Les modèles d'agglomérats considèrent l'électrode comme un milieu poreux constitué de groupements (ou agglomérats) où se déroulent les réactions. Les grains de carbone sont le support des particules de platine dont la cohésion est assurée par l'électrolyte qui les enduit.

Plusieurs observations expérimentales ont été réalisées afin de connaître la forme et la taille des agglomérats. Ainsi, en utilisant des images obtenues au microscopie électronique à balayage, Broka et Ekdunge [88] ont recensé des agglomérats dont les tailles caractéristiques varient entre 1 et 5 μm. Utilisant des techniques d'observation similaires, Siegel et al. [80] décrivent des agglomérats plus gros (dimension caractéristique de 6 μm).

Nous avons nous aussi observé une électrode de PEMFC usagée à l'aide d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB) (Figure 3.2). Les images, réalisées au CIPP (Centre Intégré en pâtes et papiers) de Trois-Rivières présentent la structure granuleuse de l'électrode. Il est assez délicat d'obtenir une valeur précise de la taille des agglomérats. Ces derniers restent cependant d'une taille inférieure à 5 μm.

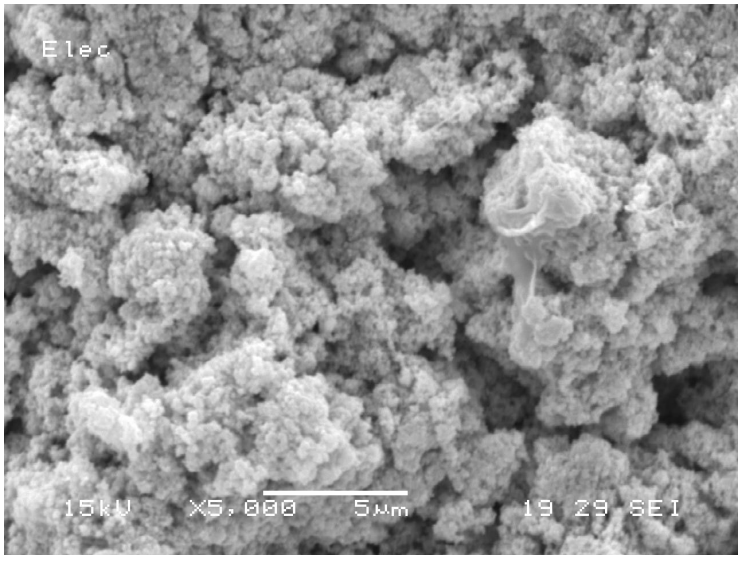


Figure 3.2: Image MEB d'une électrode de pile à combustible. CIPP – UQTR – Trois Rivières

Les différentes modélisations fines d'électrodes de la littérature présentent principalement deux types de géométrie pour les agglomérats réactionnels. Lin et al. [18] utilisent une représentation cylindrique des agglomérats. La couche catalytique est formée de cylindres de rayon 0,1 μm et de

longueur égale à l'épaisseur de la couche catalytique. Sun et al. [65] et Jaouen et al. [90] utilisent des modèles représentant des agglomérats réactionnels sphériques de 1 μm de rayon. Le rayon des agglomérats sphériques présentés dans la littérature et variable selon les auteurs : par exemple 0,1 μm pour [91] et [18], 0,5 μm dans [92].

Les agglomérats sont constitués d'un mélange homogène de carbone, de platine et d'électrolyte : c'est à la surface de ce mélange que débute la réaction électrochimique. Certains auteurs prennent en compte la diffusion du réactif (oxygène dissout) et la résistance de l'agglomérat au transport des protons et des électrons. En général, l'agglomérat est recouvert d'une fine couche d'électrolyte formant le premier obstacle à la diffusion de l'oxygène jusqu'à l'interface réactionnelle. Jaouen et al. [90] ont suggérés que ce film pouvait ne pas exister mais pour Sun et al. [65] il est le principal facteur expliquant la limitation du courant produit dans la pile.

Comme le relèvent justement Li et al. [93] dans leur revue bibliographique, si de l'eau liquide est présente dans l'électrode et influence la production de courant, ce phénomène est rarement pris en compte dans les études de la cathode utilisant la notion d'agglomérats et l'oxygène est transporté en phase gazeuse jusqu'à la surface des agglomérats. Dans les modèles macroscopiques considérant l'électrode comme une interface, l'engorgement de l'électrode est associé à une réduction de la surface active (proportionnelle à la saturation à l'interface électrode-GDL). Liu et al. [94] présentent un modèle d'électrode avec agglomérats et présence d'eau liquide. L'électrode est un milieu poreux constitué de deux réseaux de pores : le carbone et le platine qui entrent dans la composition de l'électrode sont assemblés en agglomérats poreux (réseau primaire) dont la taille des pores est comprise entre 1 et 10 nm. L'assemblage des agglomérats forme une deuxième structure poreuse (le réseau secondaire) dont la taille des pores est comprise entre 10 et 100 nm. Le réseau primaire hydrophile est supposé être rempli d'eau liquide. Le modèle présenté permet de calculer la production locale de courant dans l'épaisseur de l'électrode en présence d'eau liquide. Les auteurs ne considèrent pas la formation d'un film d'eau liquide sur les agglomérats mais calculent une saturation macroscopique du réseau de pores secondaire qui limite la diffusion de l'oxygène depuis l'interface avec la GDL dans l'épaisseur de l'électrode : plus il y a d'eau liquide, plus la profondeur de pénétration de l'oxygène diminue rendant le fonctionnement de la zone active non uniforme ce qui réduit les performances électriques de la pile.

En considérant des agglomérats sphériques, Gerteisen et al. [95] modélisent la présence d'eau liquide et donc l'engorgement de l'électrode en considérant que l'eau se réparti en un film mince à la surface des agglomérats. L'épaisseur du film d'eau est liée à la saturation de l'électrode. C'est aussi cette approche qui a été utilisée dans ce travail.

Dans le modèle présenté ici, l'électrode (ou couche active) est considérée comme un ensemble d'agglomérats sphériques de même rayon (R_0) composés d'électrolyte, de carbone et de catalyseur, distribués uniformément de sorte que la porosité (ε_{elec}) de l'électrode soit uniforme. La figure ci-dessous en donne un représentation schématique (Figure 3.3).

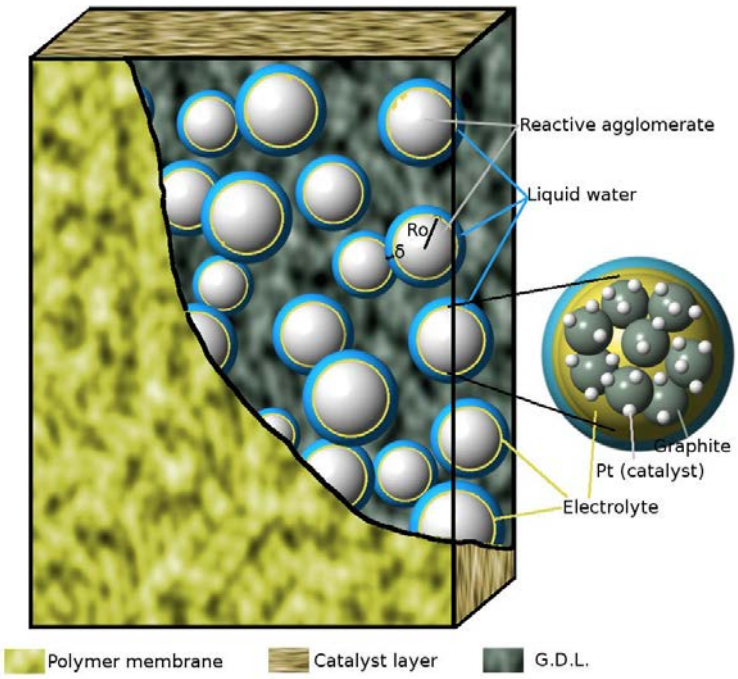


Figure 3.3: schématisation de l'électrode

On supposera que :

- La teneur en oxygène sous forme gazeuse est homogène dans toute l'électrode ; le transport de l'oxygène en phase gazeuse dans les pores entre les agglomérats est négligé.
- La saturation de l'électrode est uniforme.

L'agglomérat sphérique est présenté sur la Figure 3.4 ci-dessous.

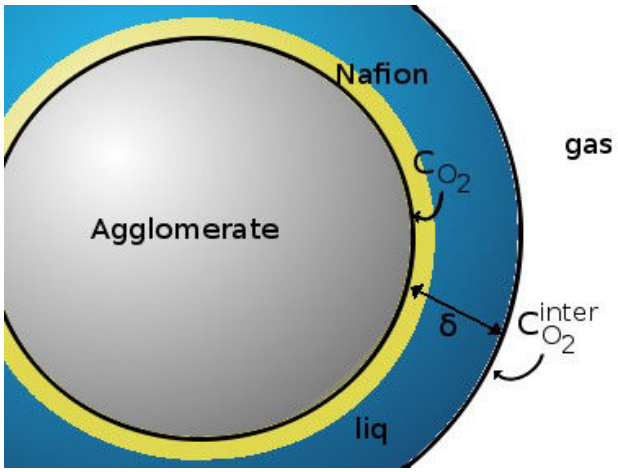


Figure 3.4: Représentation locale de l'eau et du Nafion® autour d'un agglomérat réactionnel

Comme proposé par Sun et al. [65], Jaouen et al. [90] ou encore Madhusudana et Rengaswamy [96], on considère ici qu'une fine couche de Nafion® recouvre les agglomérats réactionnels. Sun et al. fixent son épaisseur à $80\,nm$ alors que Jaouen et al. et Madhusudana et Rengaswamy étudient

son influence en la faisant varier entre 10 et $100\,nm$. Ces deux dernières études montrent que l'épaisseur de la couche de Nafion® influence directement les performances de la pile et, en particulier, augmente la chute de tension aux fortes densités de courant. Dans la suite, l'épaisseur de cette couche de Nafion®, notée δ_n, est fixée à $50\,nm$.

Un film d'eau liquide dont l'épaisseur δ_w dépend de la saturation de l'électrode recouvre les agglomérats et permet de modéliser l'engorgement au niveau microscopique. Comme représenté sur la Figure 3.4, cette couche d'eau liquide s'additionne à la couche de Nafion® entourant l'agglomérat et constitue une résistance supplémentaire au transfert de l'oxygène des pores vers la surface réactionnelle de l'agglomérat.

Dans le modèle présenté ici, les hypothèses suivantes sont émises :

- L'électrolyte qui entre dans la composition de l'agglomérat est supposé parfaitement humidifié. Ainsi, la résistance aux transport des protons est négligeable.
- Comme dans le reste de la pile, il n'y a pas de résistance de la zone active au transport des électrons.

La structure de la zone active étant présentée, les relations permettant de calculer le rapport des concentrations qui intervient dans le calcul de la surtension de l'électrode sont décrites dans la suite.

3.2. Concentration en oxygène réactif

L'oxygène traverse la GDL cathodique avant d'atteindre l'électrode où il réagit avec les protons ayant traversé la membrane. Seule l'eau est prise en compte dans la modélisation des GDL et on suppose que la concentration en oxygène à l'interface GDL-électrode est égale à la concentration en oxygène dans le canal. Dans le modèle 2D de transport de l'eau (Chapitre 2 - 2.), la variation de la fraction molaire en oxygène dans les canaux $x_{O_2}^{gaz}$ est calculée (cf. équation (2.72)). Dans la phase gazeuse des électrode elle est donc telle que :

$$x_{O_2}^{gaz} = x_{O_2}^{inter} = x_{O_2} \tag{3.41}$$

Pour accéder à la surface des agglomérats réactionnels, l'oxygène diffuse à travers une couche d'électrolyte laquelle est éventuellement recouverte d'une couche d'eau. L'eau de la réaction électrochimique est produite dans les agglomérats. Conformément à l'hypothèse présentée ci-dessus, le Nafion® qui les compose est parfaitement hydraté. On suppose alors que l'oxygène se dissout dans l'eau contenue dans le film de Nafion®. De plus, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le Nafion® n'est pas connu avec certitude [97]. Il est donc apparu raisonnable de ne considérer que le transport de l'oxygène en phase aqueuse.

3.2.1. Concentration en oxygène dissous dans l'eau

Que la saturation de l'électrode soit nulle ou non, l'oxygène réactif doit diffuser dans de l'eau pour atteindre la surface réactionnelle. La loi de Henry décrit l'équilibre entre l'oxygène en phase gazeuse et l'oxygène dissous dans l'eau liquide [98] telle que :

$$C_{O_2}^{inter} = K_H P_{O_2} \tag{3.42}$$

Où K_H est la constante de Henry, $C_{O_2}^{inter}$ la concentration en oxygène dissout dans l'eau liquide à l'interface avec le gaz et P_{O_2} la pression partielle en oxygène dans le gaz en équilibre avec l'eau liquide.

Sanders [98] a inventorié les différentes valeurs de la constante de Henry existant dans la littérature. Pour l'oxygène, les valeurs relevées varient beaucoup. On utilise ici le résultat présenté par Wilhem et al. [99] qui donne la variation de la constante de Henry avec la température telle que :

$$K_H(T) = 1{,}3 \exp\left(-1500\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \tag{3.43}$$

Mann et al. [97] présentent des résultats similaires quand à la solubilité de l'oxygène dans l'eau liquide mais s'attachent en plus à déterminer la solubilité de l'oxygène dans le Nafion®. Ils mettent en évidence de très grandes variations de la constante de Henry dans le Nafion®. Sa valeur dépend fortement, non seulement des conditions expérimentales de mesures (température, pression d'oxygène réelle, pression totale, teneur en eau dans le Nafion® …), mais aussi du type de Nafion® considéré. Aucune valeur claire n'en ressortant, dans la suite de l'étude, la solubilité de l'oxygène dans le Nafion® sera prise égale à la solubilité de l'oxygène dans l'eau liquide.

3.2.2. Diffusion de l'oxygène jusqu'aux sites réactionnels

Soit $C_{O_2}^{inter}$ la concentration en oxygène dans la phase aqueuse à l'interface entre le film d'eau (ou de Nafion®) et le gaz, calculée avec la loi de Henry (cf. Figure 3.4). La concentration en oxygène au niveau du site réactionnel C_{O_2} dépend alors de l'épaisseur δ totale d'eau et de Nafion® autour de l'agglomérat ($\delta = \delta_w + \delta_n$) et on note $D_{O_2}^{liq}$ le coefficient de diffusion de l'oxygène. En toute rigueur, la diffusion doit être calculée en coordonnées sphériques. Or en supposant que l'épaisseur δ reste très inférieure à la taille de l'agglomérat, le flux molaire d'oxygène diffusant au travers de la couche d'épaisseur δ par unité de surface s'écrit :

$$N_{O_2} = D_{O_2}^{liq} \frac{C_{O_2}^{inter} - C_{O_2}}{\delta} \tag{3.44}$$

Pour une densité de courant locale j (dépendant de la rugosité de l'électrode comme définit par l'équation (3.19)), le flux d'oxygène consommé dans l'électrode par unité de surface est égal à :

$$N_{O_2} = \frac{j}{4\mathrm{F}} \tag{3.45}$$

Les équations (3.18) et (3.16) permettent de faire le lien entre la densité de courant local, les concentrations et l'épaisseur d'eau autour de l'agglomérat. Alors, la concentration en oxygène à la surface de l'agglomérat est égale à :

$$C_{O_2} = C_{O_2}^{inter} - \frac{\delta}{D_{O_2}^{liq}} \frac{j}{4\mathrm{F}} \tag{3.46}$$

Si l'épaisseur δ est trop importante, l'oxygène ne parvient pas à diffuser jusqu'à la surface active de l'agglomérat. L'épaisseur δ_{max} est définie comme l'épaisseur à partir de laquelle la concentration en oxygène au niveau de l'agglomérat est nulle. Elle est calculée en posant $C_{O_2} = 0$ dans l'équation

(3.15) et on a :

$$\delta_{max} = \frac{4F\, D_{O_2}^{liq} C_{O_2}^{inter}}{j} \tag{3.47}$$

Alors, en combinant les relations (3.15) et (3.14), la concentration en oxygène au niveau de la surface active de l'agglomérat est donnée par :

$$C_{O_2} = C_{O_2}^{inter}\left(1 - \frac{\delta}{\delta_{max}}\right) \tag{3.48}$$

$C_{O_2}^{*}$ est la concentration de référence en oxygène (celle de l'oxygène à l'intérieur de la pile pour $I=0$). Puisque le pile ne délivre pas de courant, elle est telle que $C_{O_2}^{*} = K_H P_{O_2}^{*}$ avec $P_{O_2}^{*} = P\, x_{O_2}^{*}$.

Ainsi, le rapport des concentrations figurant dans le calcul de la surtension de concentration s'écrit :

$$\frac{C_{O_2}^{*}}{C_{O_2}} = \frac{x_{O_2}^{*}}{x_{O_2}^{\text{inter}}}\left(\frac{\delta_{max}}{\delta_{max} - \delta}\right) \tag{3.49}$$

La surtension cathodique totale est alors écrite telle que :

$$\eta_C = \underbrace{\frac{RT}{\alpha_C nF}\ln\left(\frac{j}{j_0^C}\right)}_{\eta_{activation}} + \underbrace{\frac{RT}{\alpha_C nF}\ln\left(\frac{x_{O_2}^{*}}{x_{O_2}^{\text{inter}}}\frac{\delta_{max}}{\delta_{max} - \delta}\right)}_{\eta_{concentration}} . \tag{3.50}$$

3.3. Relation avec la saturation

L'agglomérat est recouvert d'une épaisseur de Nafion® δ_n supposée homogène et égale à $50\,nm$ et une épaisseur d'eau liquide δ_w dont la valeur varie avec la quantité d'eau présente dans l'électrode. En supposant que les agglomérats réactionnels sont uniformément répartis dans la couche active et que l'eau liquide forme une couche uniforme autour de chacun de ces agglomérats, l'épaisseur d'eau liquide δ_w peut être reliée à la saturation de l'électrode. L'objectif de cette partie est d'établir une relation entre la saturation dans la GDL à l'interface avec l'électrode (S_{CE}) et la saturation moyenne de l'électrode utilisée pour calculer δ_w .

3.3.1. Saturation dans l'électrode

Dans le modèle de transport de l'eau développé dans (le Chapitre 2 -), la saturation dans les électrodes est supposée uniforme : les électrodes ne créent pas de résistance au transport de l'eau. La structure et la composition de l'électrode est différente de celle de la GDL ; leurs porosités et perméabilités absolues ne sont pas les mêmes. L'application d'une condition de type égalité de la pression capillaire à l'interface entre deux milieux poreux différents indéformables produit alors un saut de saturation entre les deux milieux.

La perméabilité absolue K d'un milieu poreux est estimée en fonction de sa porosité ε et de la taille caractéristique de ses pores D_{por} à l'aide de la formule de Kozeny-Carman [100]-[101]:

$$K = \frac{\varepsilon^3 D_{por}^2}{36\,kc\,(1-\varepsilon)^2}\,, \tag{3.51}$$

avec kc la constante de Kozeny-Carman. Kozeny et Carman avaient fixé la valeur de cette constante à 5. Dans plusieurs études, un coefficient kc variant avec la porosité est utilisé. Cependant, aucun consensus n'a été trouvé à ce sujet et les variations s'avèrent contradictoires [102]. On utilisera donc $kc = 5$.

On note S_{CL}^0 la saturation dans l'électrode à l'interface électrode/GDL et S_{CE} est son équivalent coté GDL. En utilisant le modèle de pression capillaire de Leverett-Udell présenté Chapitre 2 - 1.1.3.1., la continuité de la pression capillaire $P_{cap}(S_{CE}) = P_{cap}(S_{CL}^0)$ conduit à :

$$\sigma\cos(\theta)\left(\frac{\varepsilon_{CE}}{K_{CE}}\right)^{1/2} J(S_{CE}) = \sigma\cos(\theta)\left(\frac{\varepsilon_{CL}^0}{K_{CL}^0}\right)^{1/2} J(S_{CL}^0)\,, \tag{3.52}$$

avec $J(S) = 1{,}417\,S - 2{,}120\,S^2 + 1{,}263\,S^3$ le polynôme de Udell. L'angle de contact θ et la tension superficielle σ sont supposés égaux dans les deux milieux.

La saturation S_{CE} calculée avec le modèle de transport de l'eau est connue. L'équation (3.52) permet donc d'estimer le saut de saturation à l'interface GDL/électrode. La Figure 3.5 présente la variation de la saturation à l'interface GDL/l'électrode côté électrode S_{CL}^0 en fonction de la saturation S_{CE} à l'interface GDL/électrode côté GDL obtenue en utilisant les valeurs des paramètres présentées dans le tableau 1.

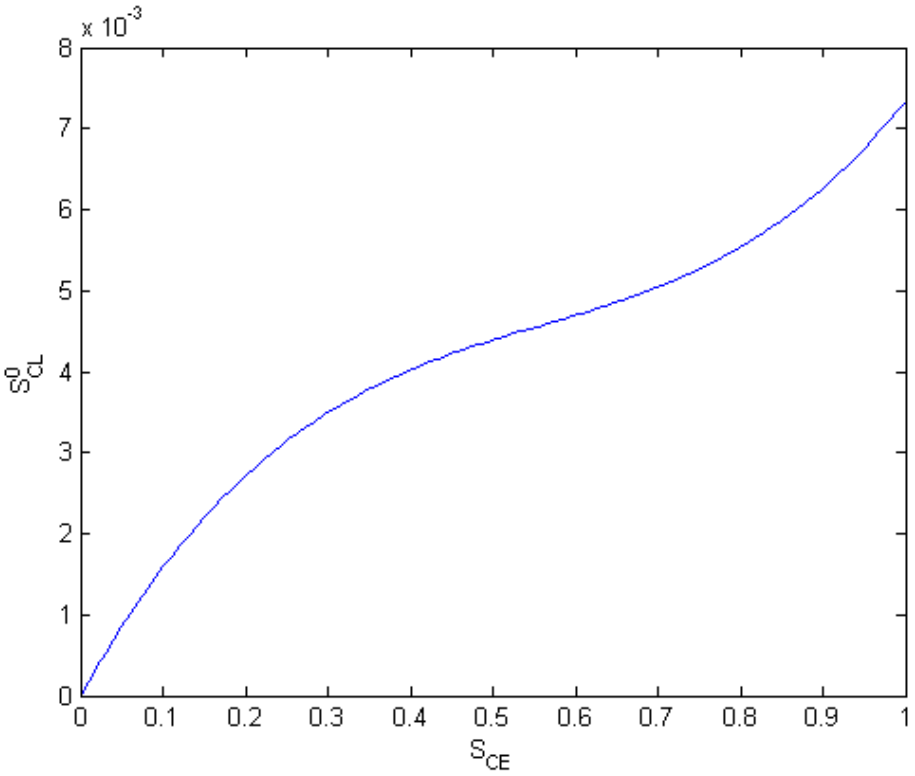


Figure 3.5: Saturations à l'interface GDL/électrode : saturation dans l'électrode en fonction de la saturation dans la GDL

Le rapport entre la saturation S_{CE} et la saturation S_{CL}^0 est supérieure à 100. Les valeurs de la

saturation dans l'électrode à l'interface GDL/électrode restant inférieures à 0,8% elles sont considérées comme nulles. Cette valeur de la saturation n'est évidemment pas représentative du contenu en eau de l'électrode. Aussi, bien que l'électrode en tant que telle ne participe pas au transport de l'eau (comme cela a été présenté dans le chapitre précédent Chapitre 2 - 1.3.) l'idée est d'établir une relation entre la saturation moyenne de l'électrode et la saturation de la GDL à l'interface avec l'électrode en se basant sur la continuité du flux d'eau.

La continuité du flux d'eau et une saturation nulle au niveau de l'interface avec la GDL imposent l'existence d'un profil unique de saturation dans l'électrode. Soient N_C le flux d'eau (liquide) dans la GDL et dans l'électrode, et S_{CE} la saturation de la GDL à l'interface.

De la même manière que précédemment (Chapitre 2 - 1.1.3.4.) le flux dans la GDL peut être calculé à l'aide de la version modifiée de la pression capillaire et de la perméabilité relative de Kumbur et al. [31] (modèle 4 dans la partie Chapitre 2 - 1.1.3.). En fixant la saturation dans le canal à 0, le flux N_C dans la GDL s'écrit en fonction de la saturation à l'interface GDL/électrode tel que :

$$N_C = \frac{A_B}{e_{GDL}} S_{CE}^{2,16+\alpha_{cap}} , \tag{3.53}$$

où $A_B = \frac{\rho_w}{M_w \mu_w} K_{GDL} P_0 \frac{\alpha_{cap}}{\alpha_{cap}+2,16}$.

Le milieu poreux qu'est l'électrode peut être considéré comme un milieu granulaire (un grain = un agglomérat) et la formulation de Leverett-Udell [25]-[22] pour la pression capillaire et la valeur de la perméabilité relative de Corey [23] sont utilisées (Chapitre 2 - 1.1.3.).

ans l'épaisseur de l'électrode, le flux d'eau liquide s'écrit alors :

$$N_C = \frac{A_U}{e_{CL}} \left(\frac{1,417}{4} S_{CL}(z)^4 - \frac{4,24}{5} S_{CL}(z)^5 + \frac{3,789}{6} S_{CL}(z)^6 \right) , \tag{3.54}$$

avec $A_U = \frac{\rho_w}{M_w \mu_w} \sigma \cos(\theta) K_{CL} \left(\frac{\varepsilon_{CL}}{K_{CL}} \right)^{1/2}$.

La continuité du flux à l'interface entre la GDL et l'électrode permet d'égaliser les équations (3.53) et (3.54). On peut alors écrire une relation entre la saturation dans l'épaisseur de l'électrode $S_{CL}(z)$ et celle dans la GDL à l'interface avec l'électrode S_{CE} :

$$\frac{A_B}{e_{GDL}} S_{CE}^{2,16+\alpha_{cap}} = \frac{A_U}{e_{CL}} \left(\frac{1,417}{4} S_{CL}(z)^4 - \frac{4,24}{5} S_{CL}(z)^5 + \frac{3,789}{6} S_{CL}(z)^6 \right) . \tag{3.55}$$

La simplification majeure opérée ici est de considérer que le flux d'eau est constant et uniforme dans l'électrode. En toute rigueur, ce n'est pas le cas puisque la production d'eau du fait de la réaction électrochimique se fait dans le volume de l'électrode cathode. Cependant, l'équation (3.54) est une première approche simple qui a pour objectif d'avoir une estimation de la saturation moyenne dans l'électrode $<S_{CL}>$.

La saturation moyenne dans l'électrode $<S_{CL}>$ est définie telle que :

$$<S_{CL}> = \frac{1}{e_{CL}} \int_0^{e_{CL}} S_{CL}(z) dz , \tag{3.56}$$

avec e_{CL} l'épaisseur de la couche catalytique. Les équations (3.55) et (3.56) permettent donc de calculer la saturation moyenne dans l'électrode en fonction de la saturation S_{CE} dans la GDL, à l'interface avec l'électrode.

La Figure 3.6 représente l'évolution de la saturation moyenne dans l'électrode en fonction de la saturation dans la GDL (à l'interface GDL/électrode). On observe qu'elle est environ 1,5 fois supérieure dans l'électrode. La courbe rouge correspond à la saturation que l'on obtiendrait si la saturation était continue à l'interface des deux milieux.

On considère donc dans la suite que la saturation dans l'électrode est homogène et la Figure 3.6 permet de faire la liaison entre la valeur de cette saturation et celle calculée dans le modèle de transport de l'eau à l'interface GDL/électrode.

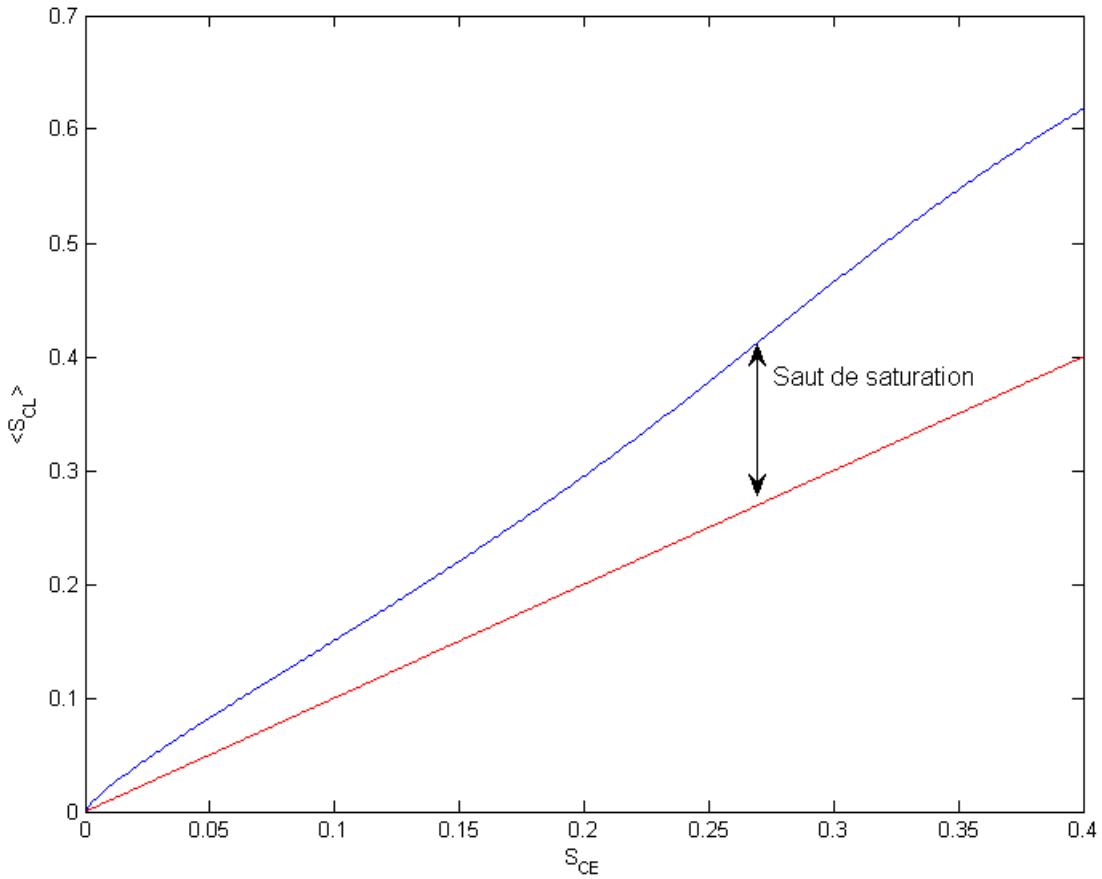


Figure 3.6: Saturation moyenne dans l'électrode en fonction de la saturation à l'interface GDL/électrode dans la GDL

Tableau 3.1: Caractéristiques structurelles des GDL et des électrodes

	GDL	*électrode*
ε	0,7	0,4
$D_{por}(\mu m)$	10	1
$K(m^2)$	$2{,}12.10^{-12}$	$3{,}06.10^{-16}$
$\sigma(N.m^{-1})$	0,0625	0,0625

$\cos(\theta)$	0,5	0,5

3.3.2. Saturation et épaisseur d'eau liquide autour des agglomérats

L'eau liquide dans l'électrode est supposée uniformément répartie avec une saturation $<S_{CL}>$. Le rayon des agglomérats est noté $R=R_O+\delta_n$ et on suppose que le film d'eau est uniformément réparti autour des agglomérats sphériques.

La saturation $<S_{CL}>$ est définie comme le volume d'eau liquide divisé par le volume total de fluide disponible dans l'électrode soit :

$$<S_{CL}>=\frac{V_{liq}}{V_{fluid}} . \tag{3.57}$$

On suppose un arrangement régulier d'agglomérats dans l'électrode et on effectue donc les calculs pour une seule sphère.

Ici, le volume occupé par le liquide est égal à :

$$V_{liq}=\frac{4}{3}\pi\left(R+\delta_w\right)^3-\frac{4}{3}\pi R^3 . \tag{3.58}$$

Le volume de fluide disponible est lié au volume total de l'électrode par la porosité de l'électrode sèche ε_{CL} tel que :

$$V_{fluid}=\varepsilon_{CL}(V_{fluid}+V_{sol}) , \tag{3.59}$$

où V_{sol} est le volume solide égal à :

$$V_{sol}=\frac{4}{3}\pi R^3 . \tag{3.60}$$

La saturation est alors donnée par :

$$<S_{CL}>=\frac{\frac{4}{3}\pi\left(R+\delta_w\right)^3-\frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{\varepsilon_{CL}}{1-\varepsilon_{CL}}\frac{4}{3}\pi R^3} . \tag{3.61}$$

L'épaisseur de l'eau recouvrant un agglomérat, en fonction de la saturation s'écrit donc :

$$\delta_w=R\left(\sqrt[3]{1+<S_{CL}>\frac{\varepsilon_{CL}}{1-\varepsilon_{CL}}}-1\right) . \tag{3.62}$$

L'épaisseur d'eau liquide autour de l'agglomérat est alors connue en fonction de la saturation S_{CE} calculée avec le modèle de transport de l'eau. L'utilisation de l'équation (3.62) dans l'expression du rapport des concentrations au niveau du site réactionnel $C^*_{O_2}/C_{O_2}$ (équation (3.49)) permet alors d'estimer la surtension cathodique η_C (équation (2.28)) en fonction de la saturation.

3.4. Exemples de variations

Comme indiqué précédemment la surtension cathodique se décompose en deux parties : la

surtension d'activation et la surtension de concentration/engorgement. Les surtensions d'activation ne dépendent que de la température et de la densité de courant alors que les surtensions de concentration/engorgement dépendent de la température, de la densité de courant et de la concentration effective en oxygène sur les lieux de réaction. Pour rappel, la surtension cathodique totale est donnée telle que :

$$\eta_C = \underbrace{\frac{RT}{\alpha_C nF}\ln\left(\frac{j}{j_0^C}\right)}_{\eta_{activation}} + \underbrace{\frac{RT}{\alpha_C nF}\ln\left(\frac{x_{O_2}^*}{x_{O_2}^{inter}}\frac{\delta_{max}}{\delta_{max}-\delta}\right)}_{\eta_{concentration}} \tag{3.63}$$

Pour une température fixée, l'évolution de la surtension cathodique en fonction du courant, pour différentes saturations et en utilisant les valeurs du Tableau 4.1 est représenté sur la Figure 3.7.

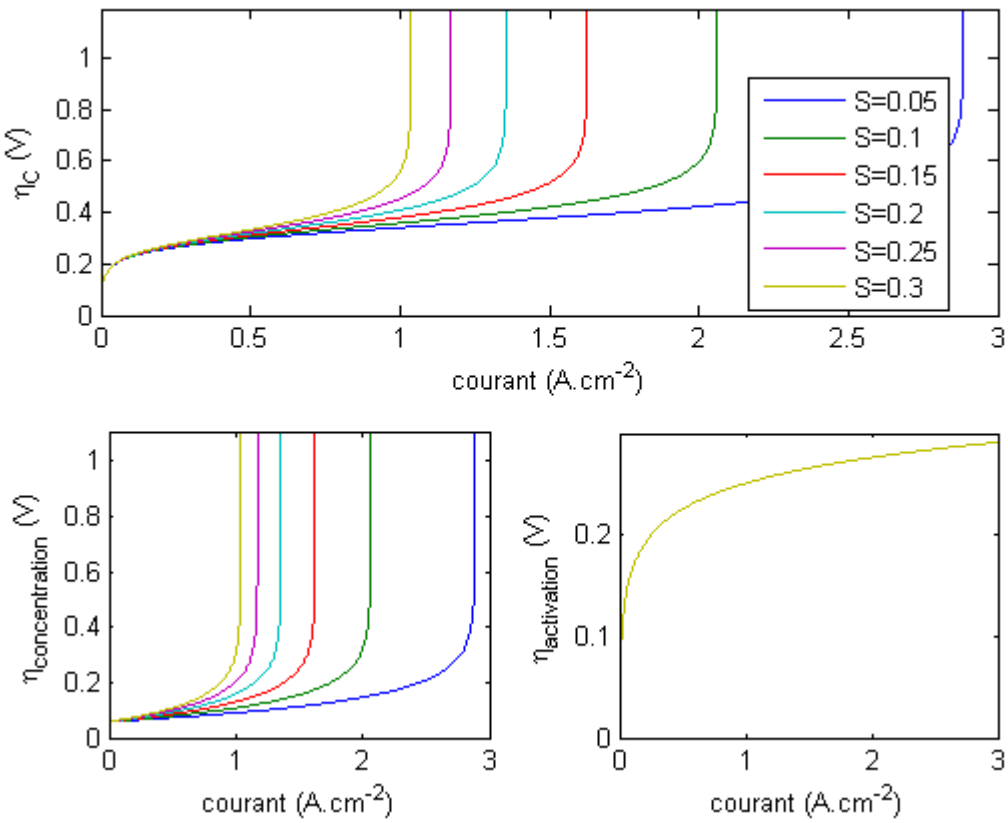


Figure 3.7: Surtensions cathodiques en fonction du courant et de la saturation (haut). Contributions de la surtension de concentration et de la surtension d'activation à la surtension cathodique totale (bas). Température fixée à 70°C

Dans certaines conditions, la surtension cathodique tend vers l'infini car la concentration en oxygène au niveau des sites réactionnels (C_{O_2}) tend vers zéro. Les épaisseurs d'eau liquide et de Nafion® autour des agglomérats sont telles que l'oxygène ne peut plus se rendre jusqu'au site réactionnel. On parle dans ces cas là d'engorgement (ou « flooding » en anglais) et la tension délivrée par la pile est nulle. Plus la saturation dans l'électrode est élevée, plus ce phénomène

d'engorgement intervient à de faibles densités de courant. Ainsi, pour une saturation de l'électrode de 5%, le « courant d'engorgement » est de $2{,}9\ A.cm^{-2}$. Si la saturation de l'électrode est de 30%, la pile sera noyée, et la tension à ses bornes sera nulle, dès que la densité de courant atteindra $1{,}04\ A.cm^{-2}$.

L'impact de la température sur les surtensions cathodiques est illustrée par la Figure 3.8. Pour une saturation de 5% dans l'électrode, les contributions de la surtension d'activation et de concentration/engorgement sont tracées en fonction de la température. La température a un impact majeur sur les surtensions d'activation. A 30°C, la surtension d'activation moyenne (en fonction de la densité de courant) est de $0{,}43\ V$ alors qu'elle n'est que de $0{,}21\ V$ lorsque la température est de 80°C. Dans l'équation (3.28) la température intervient dans le terme $RT/\alpha_C nF$ qui est en facteur de chacune des deux surtensions (activation et concentration/engorgement) et intervient aussi dans l'expression de la densité de courant d'échange j_0^C qui augmente lorsque T augmente (cf. équation (3.27)). Les différences observées sur la Figure 3.8 entre les surtensions d'activation et les surtensions de concentration/engorgement sont donc liée à la dépendance en température du courant d'échange.

Les surtensions de concentration/engorgement augmentent très légèrement lorsque la température augmente ($\eta_{concentration}=0{,}16\ V$ à 30°C et $\eta_{concentration}=0{,}18\ V$ à 80°C). Cependant, la densité de « courant d'engorgement » ne varie pas avec la température.

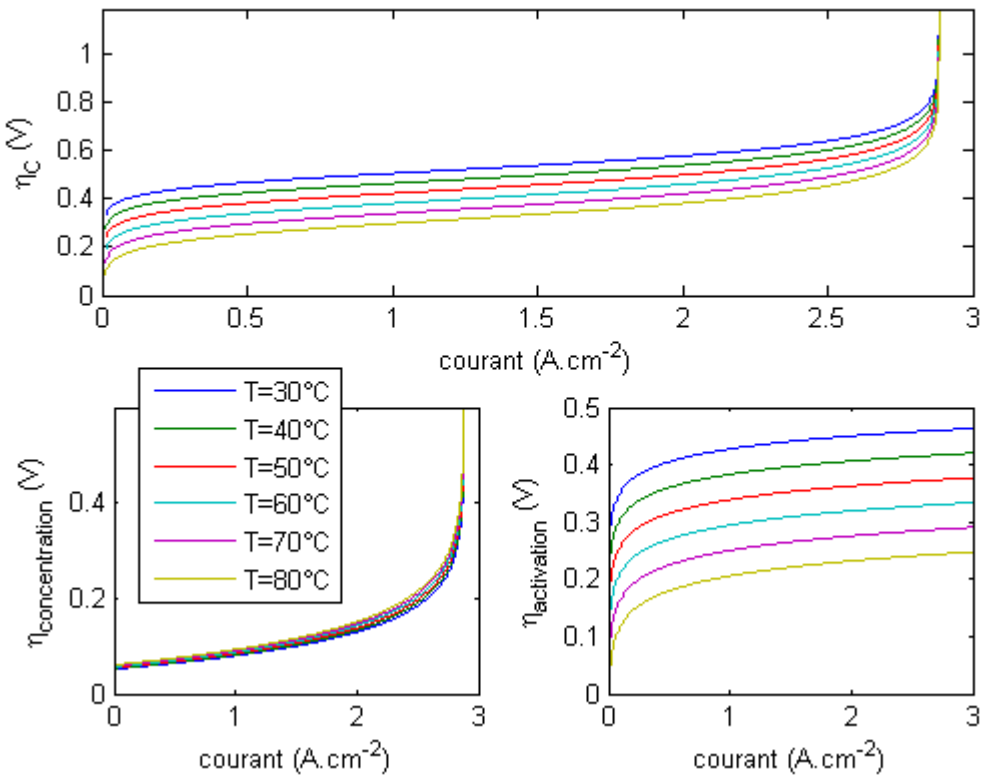


Figure 3.8: Surtensions cathodiques en fonction du courant et de la température (haut). Contributions de la surtension de concentration et de la surtension d'activation à la surtension cathodique totale (bas). Saturation fixée à 5%

4. Conclusion

Dans cette partie le calcul de la tension réelle fournie par la pile pour une densité de courant donnée est établi en fonction de l'état hydrique et de la température de la pile. L'état d'hydratation de la membrane a une influence directe sur sa résistance ionique. La quantité d'eau liquide à l'interface entre l'électrode et la GDL cathodique est utilisée pour estimer la saturation moyenne dans l'électrode. Un modèle d'électrode sous forme d'agglomérats sphériques a été mis en place et la saturation dans l'électrode est relié à la production du courant par la modélisation d'un film d'eau liquide uniformément réparti autour des agglomérats. Le parcours de l'oxygène réactif jusqu'aux lieux réactionnel est pris en compte en modélisant sa diffusion dans cette couche d'eau liquide et dans une épaisseur donnée d'électrolyte enrobant les agglomérats. L'influence des quantités d'eau liquide et vapeur présentes dans la pile sur ses performances électriques est alors modélisés fidèlement.

Chapitre 4 - Résultats

1.Résultats locaux.....93

1.1.Co-courant.....95

1.1.1.Distribution en eau.....95

1.1.2.Distribution de courant.....99

1.1.3.Distribution de température.....101

1.1.4.Influence de la température sur le courant.....102

1.2.Contre-courant.....106

1.2.1.Distribution en eau.....106

1.2.2.Distribution de courant.....109

1.2.3.Distribution de température.....111

1.2.4.Influence de la température sur le courant.....112

1.3.Comparaison des différentes configurations fluidiques et thermiques envisagées.....115

2.Résultats globaux.....116

2.1.Courbe de polarisation.....117

2.1.1.Puissance/courant.....117

2.1.2.Gestion de l'eau.....119

2.2.Variation de l'humidité relative des gaz en entrée de pile.....121

2.2.1.Humidité relative de l'hydrogène entrant (HRa).....122

2.2.1.1.Influence sur la densité de courant.....122

2.2.1.2.Influence sur la gestion globale de l'eau.....123

2.2.2.Humidité relative de l'air entrant (HRc).....124

2.2.2.1.Influence sur la densité de courant.....124

2.2.2.2.Influence sur la gestion globale de l'eau.....126

2.3.Variation des stœchiométries.....126

2.3.1.Stœchiométrie de l'hydrogène.....127

2.3.1.1.Influence sur la densité de courant.....127

2.3.1.2.Influence sur la gestion globale de l'eau.....129

2.3.2.Stœchiométrie de l'air.....129

2.3.2.1.Influence sur la densité de courant.....129

2.3.2.2.Influence sur la gestion globale de l'eau.....131

2.4.Variation de la température.....131

2.4.1.Influence sur la densité de courant.....132

2.4.2.Influence sur la gestion globale de l'eau.....133

2.5.Conclusion de la partie étude globale.....134

3.Étude de sensibilité.....135

3.1.Paramètres de transport.....135

3.2.Paramètres liés aux électrodes.....140

3.2.1.Réaction électro-chimique.....140

3.2.2.Structure de l'électrode.....141

3.3.Conclusion sur l'étude de sensibilité du modèle.....143

4.Conclusion.....144

Dans cette partie, les résultats obtenus avec le modèle précédemment présenté sont analysés en détails. En premier lieu, nous nous intéresserons à l'étude d'un cas, dit standard, de fonctionnement. Cette étude fine mettra en valeur les observations locales dans l'épaisseur et le long de l'écoulement d'une pile à combustible. Cette partie permettra aussi de montrer comment les couplages locaux entre l'eau, le courant et la température influencent les performances de fonctionnement globales de la pile. Ensuite, les résultats globaux, ou macroscopiques, seront présentés. Ainsi, le courant produit par une pile à combustible et la répartition globale de l'eau entre l'anode et la cathode seront présentés pour différentes conditions de fonctionnement. Finalement, une étude de sensibilité du modèle aux différents paramètres de modélisation et de fonctionnement est présentée. Cette partie permettra d'une part de mesurer l'influence de certains choix effectués dans la construction du modèle et d'autre part de connaître l'impact que peuvent avoir les paramètres physiques utilisés dans la modélisation des différents phénomènes de transport.

1. Résultats locaux

Le modèle permet de calculer localement l'état hydrique, électrique et thermique de la pile. Ainsi, tout au long de l'écoulement des gaz, les quantités d'eau, le courant produit et la chaleur dégagée peuvent être observées. Les résultats des simulations donnent aussi l'évolution de la quantité et de l'état de l'eau dans l'épaisseur de la cellule. Dans cette partie, un cas de fonctionnement est étudié. Les humidités relatives des gaz entrant, leurs stœchiométries, la tension aux bornes de la pile et la température d'entrée des gaz sont fixées. Les paramètres utilisés sont présentés dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1: Paramètres de fonctionnement standards

Conditions opératoires	Valeur	Unité	Ref
Température d'entrée, T_0^{IN}	70	$°C$	
Pression, P	1,6	bar	
Stœchiométrie d'air, λ_{Air}	2	-	
Stœchiométrie d'hydrogène, λ_{H_2}	1,3	-	
Humidité relative de l'air entrant, HR_{CC}^1	0,7	-	
Humidité relative de l'hydrogène entrant, HR_{AC}^1	0,1	-	
Tension, E	0,7	V	
Paramètres matériaux			
Surface de la cellule, A	340	cm^2	
Epaisseur des GDL, e_{GDL}	200	μm	
Epaisseur de la membrane, e_{mem}	20	μm	
Porosité GDL, ε_{GDL}	0,8	-	
Porosité électrodes, ε_{CL}	0,5	-	
Poids équivalent membrane, EW	1100	$g.mol^{-1}$	
Densité volumique de la membrane sèche, ρ_{dry}	2020.10^3	$g.m^{-3}$	
Perméabilité absolue des GDL, K	$2{,}55\,10^{-12}$	m^2	[16]
Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane, D_m	3.10^{-9}	$m^2.s^{-1}$	[16]
Coefficient de diffusion de l'eau dans O_2	$3{,}16.10^{-5}$	$m^2.s^{-1}$	[9]
Coefficient de diffusion de l'eau dans H_2	$1{,}61.10^{-4}$	$m^2.s^{-1}$	[9]
Coefficient de diffusion de l'eau liquide dans O_2	$1{,}7.10^{-10}$	$m^2.s^{-1}$	[65]
Paramètres de simplification			
Pente de linéarisation des courbes de sorption, k	10	-	
Teneur en eau maximale de la membrane, $\lambda_{vap-sat}$ à $T = 70°C$	20,4	-	[55]

Paramètres physiques			
Rayon moyen des agglomérats, R_0	1	μm	[65]
Densité de courant d'échange, j_0^C à $T=70°C$	$2{,}32.10^{-2}$	$A.m^{-2}$	[65]
Concentration d' O_2 de référence, $C_{O_2}^{*0}$ à $T=70°C$	0,85	$mol.m^{-3}$	[65]
Coefficient de transfert de charge, α_C	0,4	-	[65]
Rugosité de la couche active, γ	100	-	
Constante de Henry à 25°C, K_H	3,2	$mol.atm^{-1}.m^{-3}$	

Les deux configurations d'alimentation en gaz de la pile (co- et contre-courant) sont étudiées et comparées. Pour chacune d'elles, les résultats diffèrent selon le mode de refroidissement de la pile. Ainsi, les résultats des simulations obtenus pour différents profils thermiques seront également discutés.

1.1. Co-courant

Les résultats des simulations à co-courant représentent l'état de fonctionnement d'une pile à combustible dont les canaux d'alimentation gravés dans les deux plaques bipolaires seraient identiques et où l'entrée des deux gaz d'alimentation se situeraient à la même extrémité des canaux. L'entrée de la pile correspond alors à l'entrée des gaz et la sortie correspond à l'extrémité des canaux d'alimentation. Lorsque l'hydrogène a parcouru x% du canal anodique, l'air avec lequel il réagit au niveau des électrodes a parcouru la même distance.

Les simulations suivantes ont été réalisées dans le cas où le circuit de refroidissement est orienté dans le même sens que les circuits de gaz. La température de la pile en entrée est égale à T_0^{IN}. Rappelons que la tension de la pile est fixée à 0,7V et que cette valeur est constante et uniforme.

1.1.1. Distribution en eau

Le modèle permet de suivre l'évolution de la quantité et de l'état de l'eau dans la pile en deux dimensions : le long des canaux et aux électrodes. Ces observations permettent dans un premier temps de voir comment la quantité d'eau présente dans la pile évolue au fur et à mesure de l'écoulement (et donc de la consommation de gaz). Il est aussi possible de noter comment l'eau se reparti entre le compartiment anodique et le compartiment cathodique. Les échanges dans l'épaisseur de la pile peuvent donc être analysés.

L'intérêt est également d'observer à quel endroit de la pile apparaît l'eau liquide et comment elle va influencer la production de courant.

Bien que n'étant pas à proprement parlé « couplé », le modèle développé prend en compte simultanément l'influence des conditions thermiques et hydriques locales sur le fonctionnement électrique de la pile ce qui, étant donnée la multiplicité des milieux et des mécanismes de transfert, rend l'analyse des résultats particulièrement délicate.

La Figure 4.1 représente la distribution en eau dans la pile. Elle donne l'évolution des humidités relatives et des saturations aux électrodes et dans les canaux de l'entrée à la sortie des gaz. La

variable d'espace est adimensionnelle : elle représente la fraction de la longueur totale des canaux parcourue par les gaz ou l'eau du circuit de refroidissement ; l'origine est placée au niveau de la section d'entrée de l'hydrogène.

La Figure 4.2 représente les flux d'eau dans les différents éléments constituant la pile à combustible. Rappelons qu'ils sont comptés positivement de l'anode vers la cathode.

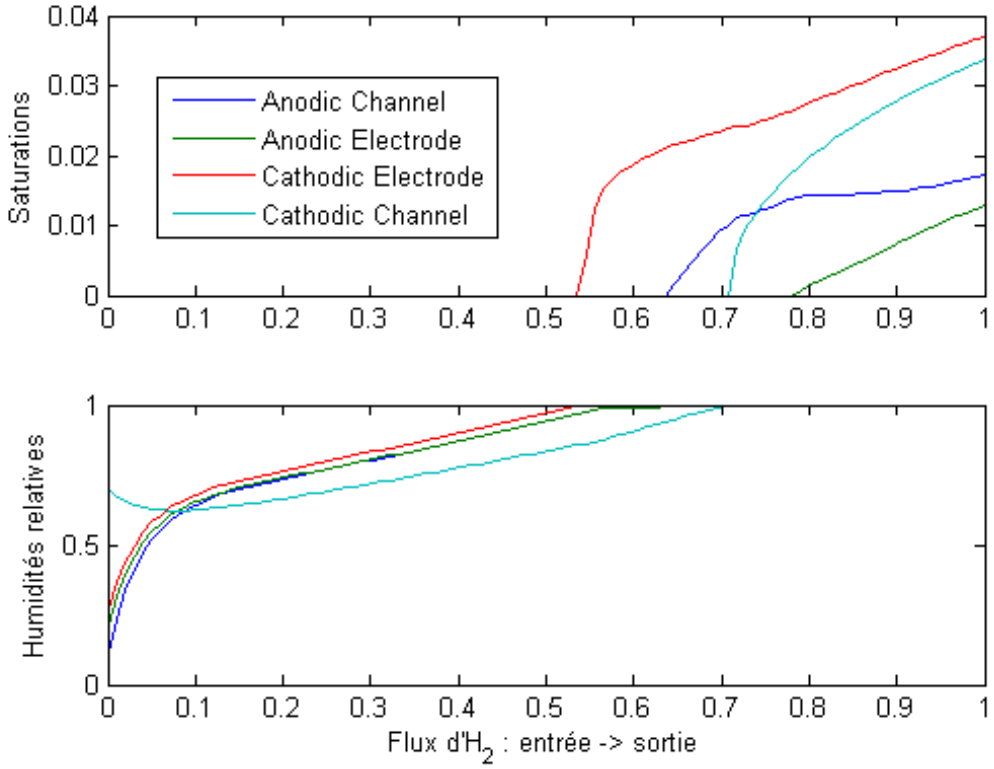


Figure 4.1: Distribution en eau le long de la pile et aux quatre points caractéristiques dans l'épaisseur. Gaz à co-courant, U=0,7V.

L'air est introduit avec une humidité relative de 70% et l'hydrogène est humidifié à 10%. Au début de l'écoulement des gaz, l'intégralité des transferts d'eau dans l'épaisseur de la pile s'effectue en phase vapeur. L'humidité relative dans le canal anodique augmente. Les humidité aux électrodes sont un peu supérieures à celle dans le canal anodique et évoluent de la même manière. Dans le canal cathodique, l'humidité relative de l'air commence par décroitre avant de se mettre à augmenter après environ 10% du parcours total. Cette décroissance initiale de l'humidité dans le canal cathodique est la conséquence d'une grande différence de quantité d'eau entre les deux cotés de la pile. La différence d'humidité relative entre l'air humide et l'hydrogène plus sec entraine un important flux d'eau dans la GDL cathodique pour établir un équilibre hydrique entre les deux compartiments de la pile. Ainsi, près de l'entrée des gaz, le flux dans la GDL cathode est important et négatif, ce qui signifie que l'eau se dirige du canal vers l'électrode. Le flux dans la GDL anodique est lui aussi négatif, l'eau est donc transportée de l'électrode vers le canal.

L'augmentation continue des quantités d'eau dans la pile est la conséquence évidente de la production d'eau à l'électrode cathodique. Logiquement donc, l'humidité relative à l'électrode cathodique est la première à atteindre 100%. Dans cette simulation, cela se produit après 53% de l'écoulement total. A cet endroit on note sur la Figure 4.2 que le flux d'eau dans la GDL cathode est

égal au flux d'eau produit ; le flux d'eau dans la GDL anode est quasi nul alors que le flux diffusif d'eau dans la membrane est négatif : il compense exactement le transport de l'eau par électro-osmose.

Une partie des transferts d'eau dans l'épaisseur de la pile se fait alors en phase liquide. La Figure 4.3 représente l'évolution de la proportion de GDL (à l'anode et à la cathode) dans laquelle le transport se fait en phase liquide. Ainsi, entre 53 et 70% de l'écoulement, la partie de GDL cathodique dans laquelle le transport est liquide ne cesse d'augmenter. Au bout de 70% de l'écoulement, de l'eau liquide apparaît dans le canal cathodique (humidité relative égale à 1) et l'intégralité de l'eau circulant dans la GDL cathodique est liquide.

Du coté anodique, l'eau liquide apparaît d'abord dans le canal du fait de la diminution rapide du débit de gaz pur. Lorsque de l'eau liquide est présente dans le canal anodique (après 63% de l'écoulement total), l'humidité relative à l'électrode anodique est très proche de 1 (0,993). Cependant, comme présenté sur la Figure 4.2, les flux d'eau traversant la GDL anode du canal vers l'électrode sont très faibles. La totalité de l'eau produite est alors directement évacuée du coté cathodique. L'augmentation de l'humidité relative à l'électrode anode est très lente et la saturation est atteinte au bout de 78% de l'écoulement.

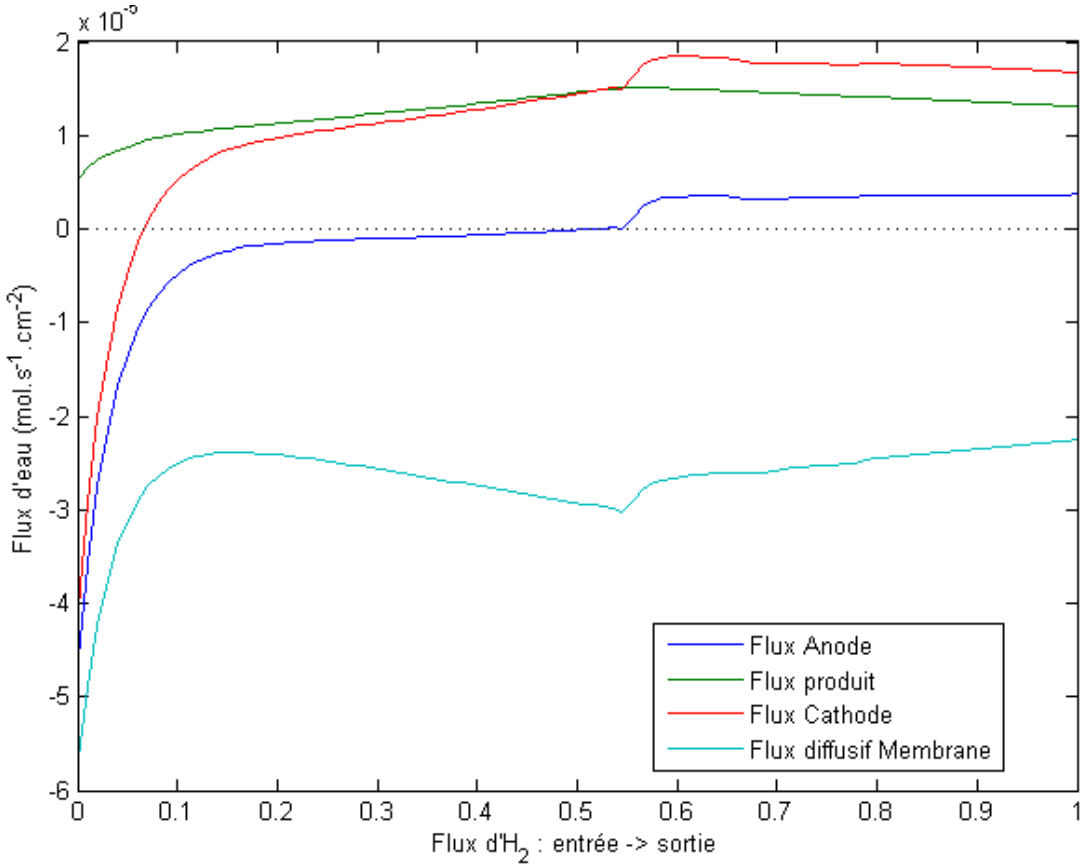


Figure 4.2: Évolution des flux d'eau dans les GDL et la membrane le long de l'écoulement des gaz. Simulation à co-courant, U=0,7V.

A partir de ce point, de l'eau liquide est présente en chacun des 4 points caractéristiques dans l'épaisseur de la pile. Le flux d'eau dans la GDL cathodique va de l'électrode vers le canal. Dans la GDL anodique, le flux d'eau est orienté du canal vers l'électrode. Ce dernier flux reste cependant faible par rapport au flux dans la GDL cathodique.

Les saturations augmentent jusqu'à la sortie de la pile. Dans l'électrode cathodique, la saturation est de l'ordre de 4% à la fin de l'écoulement pour cette simulation.

Tout au long de l'écoulement, la quantité d'eau à l'électrode cathodique est la plus élevée. Le flux diffusif dans la membrane est donc toujours négatif (pour compenser en partie le transfert par électro-osmose).

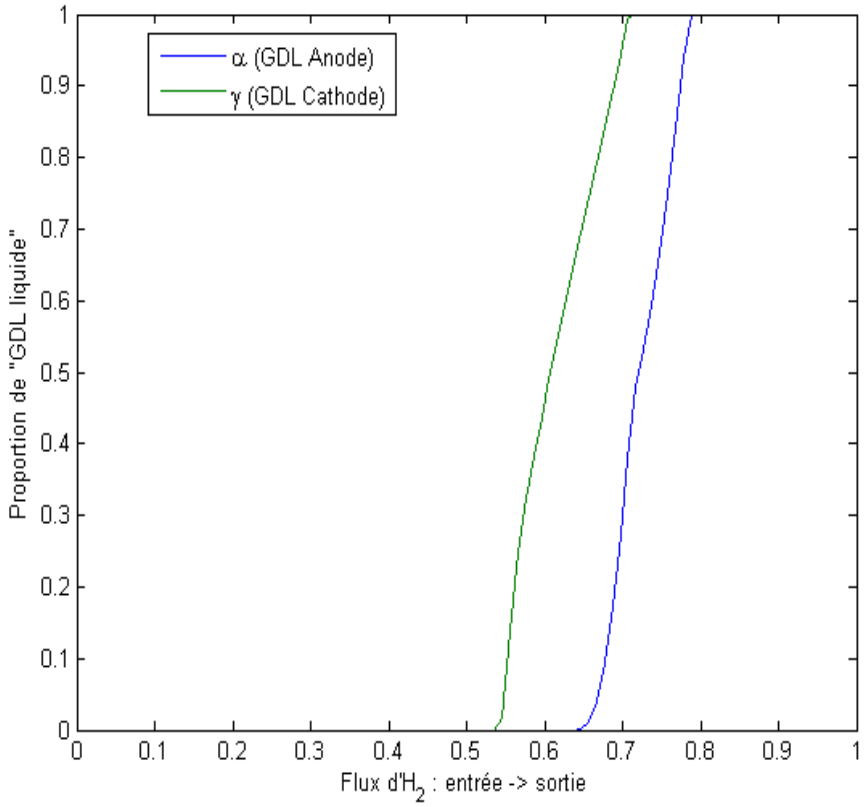


Figure 4.3: Évolution des proportions de GDL dans lesquelles le transport se fait sous forme liquide. Simulation à co-courant, U=0,7V.

La Figure 4.4 représente l'épaisseur de Nafion® et l'évolution de l'épaisseur du film d'eau liquide autour des agglomérats réactionnels. L'épaisseur de Nafion® a été fixée à 50 nm et celle du film d'eau liquide qui entoure les agglomérats dépend de la saturation moyenne dans l'électrode (la saturation moyenne dans l'électrode est estimée à partir de la saturation à l'interface GDL/électrode comme expliqué dans la partie Chapitre 3 - 3.3.1.).

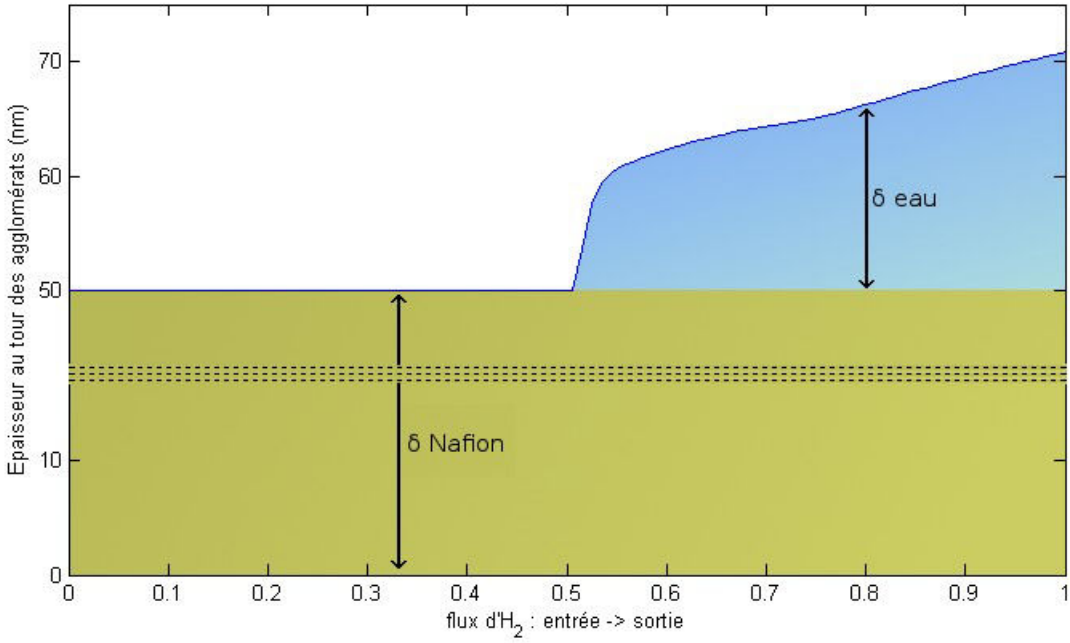


Figure 4.4: Épaisseur de Nafion® et évolution de l'épaisseur du film d'eau liquide autour des agglomérats le long des canaux.

Le film d'eau liquide apparaît après 53% de l'écoulement, lorsque l'eau liquide apparaît dans l'électrode cathodique. Son épaisseur augmente rapidement comme la saturation augmente. A la sortie de la pile, la saturation est de 3,8% à l'interface GDL/électrode et une couche d'eau de $21\,nm$ recouvre les agglomérats réactionnels.

1.1.2. Distribution de courant

De l'entrée à la sortie de la pile, le courant produit n'est pas constant. La température de chaque élément et les quantités d'eau dans la cellule entrent en compte dans la distribution de courant produit. La Figure 4.5 représente la distribution de courant de l'entrée à la sortie de la pile correspondant à la distribution en eau décrite ci-dessus.

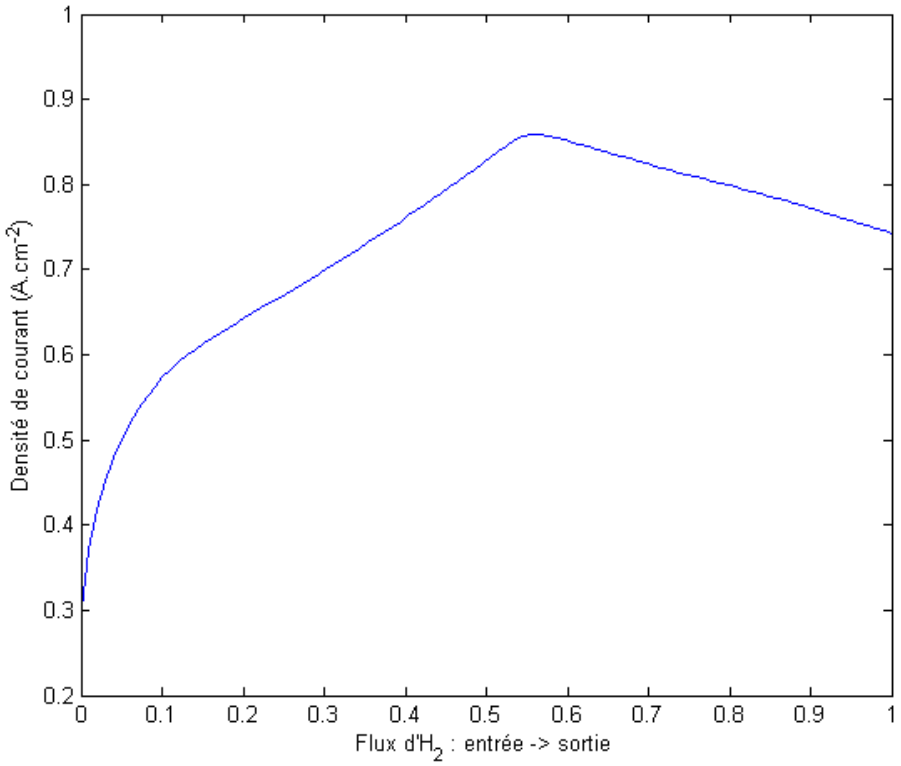


Figure 4.5: Évolution de la densité de courant produite par la pile de l'entrée à la sortie des gaz. Simulation à co-courant, U=0,7V.

Au début de l'écoulement des gaz, le courant produit par la pile augmente fortement. Ce phénomène est la conséquence directe d'une meilleure humidification de la membrane. Comme vu précédemment sur la Figure 4.1, les humidité relatives aux électrodes augmentent beaucoup au début de l'écoulement. La Figure 4.6 présente les variations spatiales de la résistance de la membrane et des deux composantes de la surtension cathodique. On note alors sur cette figure que la résistance de la membrane diminue fortement. La chute de tension ohmique dans la membrane est donc plus faible et, pour une tension fixée (ici 0,7V), la densité de courant augmente bien que la surtension cathodique augmente elle aussi : la partie activation de la surtension cathodique augmente parce que la densité de courant augmente – la partie concentration augmente parce que le mélange azote/oxygène s'appauvrit en oxygène.

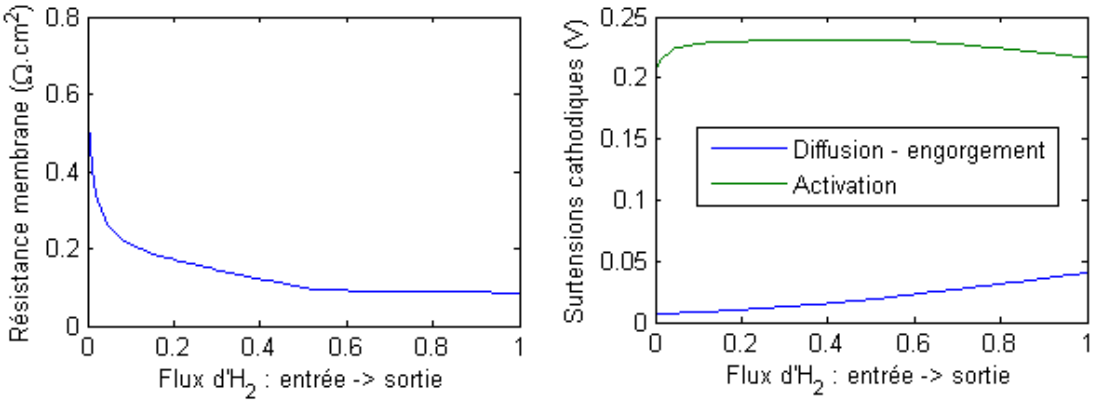


Figure 4.6: Évolution de la résistance de membrane et des composantes de la surtension cathodique de l'entrée à la sortie des gaz. Simulation à co-courant, U=0,7V.

Après 55% de l'écoulement, la densité de courant produite commence à diminuer. Ce point correspond au point d'apparition de l'eau liquide dans l'électrode cathodique (Figure 4.1). A partir de ce point, la résistance de la membrane continue à diminuer (grâce à l'augmentation de la quantité d'eau liquide à la cathode puis à l'anode), mais de manière beaucoup moins importante car les saturations restent faibles. Dans le même temps, de l'eau liquide étant présente dans l'électrode, le phénomène d'engorgement des sites réactionnels entre en jeu. Ainsi, comme présenté sur la Figure 4.6, la surtension due à la diffusion de l'oxygène dans la couche catalytique augmente tout le long des canaux. La pente de la surtension de concentration augmente légèrement à partir de l'apparition de l'eau liquide. La présence de l'eau liquide rendant plus difficile l'acheminement du gaz sur le lieu réactionnel, cette surtension est d'autant plus importante que la quantité d'eau liquide augmente.

L'augmentation de la surtension de concentration associée à une résistance de membrane quasi constante a pour conséquence une diminution de la densité de courant. La surtension d'activation dépend du courant produit par la réaction mais aussi beaucoup de la température comme on le verra dans la suite.

Dans la littérature, Chang et al. [103] présentent des profils de courant le long des canaux tout à fait similaires à ceux présentés ici. De la même manière, la densité de courant locale augmente lorsque la membrane s'hydrate et l'apparition de l'eau liquide est clairement visible et entraine une diminution du courant produit. Liu et al. [104] ou Lum et McGuirk [105] présentent aussi des densités de courant évoluant le long des canaux de distribution. Les profils proposés par Liu et al. [104] permettent de voir l'influence de l'eau liquide sur la densité de courant qui décroit fortement quand en sa présence. Cependant, de l'entrée à la sortie de la pile, le courant ne cesse de diminuer. Les effets d'hydratation de la membrane ne sont pas directement visibles. Les profils de courant proposés par Lum et McGuirk [105] sont croissants de l'entrée à la sortie de la pile. Cette augmentation de la densité de courant locale reste cependant faible et les effets d'apparition de l'eau liquide ne sont pas évidents.

1.1.3. Distribution de température

Dans les simulations présentées ci-dessus, la température de fonctionnement de la pile n'est pas uniforme. Le canal de refroidissement recueillant la chaleur produite par la réaction électro-chimique est orienté dans le même sens que les gaz d'alimentation. L'entrée de la pile est donc à la température T_0^{IN} (égale à 70°C ici). Le débit de l'eau dans le canal de refroidissement fixe l'amplitude de variation de la température dans la cellule. Il est déterminé de sorte que l'écart de température entre l'entrée et la sortie de la pile soit égal à 5°C dans les conditions standard de fonctionnement.

La Figure 4.7 représente le profil de température de l'entrée à la sortie des gaz correspondant aux résultats présentés ci-dessus. La forme du profil de température dépend de la densité de courant et des quantités de chaleur associées au changement de phase de l'eau.

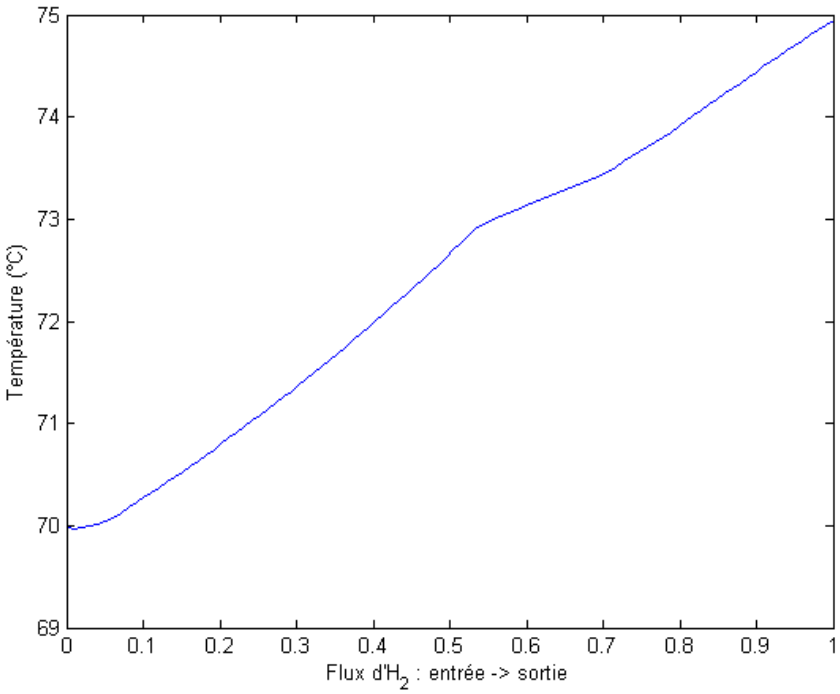


Figure 4.7: Distribution de température, simulation à co-courant, U=0,7V.

La courbe peut se décomposer en trois parties. Dans la première partie, du début de l'écoulement jusqu'à l'apparition de l'eau liquide (à 53%) la forme du profil de température est liée à l'augmentation du courant produit. En entrée de pile, la densité de courant est faible : les sources de chaleur sont de faible intensité et la température augmente lentement. Ensuite, l'augmentation de la température est d'autant plus rapide que la densité de courant est plus élevée. Lorsque l'eau liquide apparaît, la pente de la variation de température diminue. Ce phénomène est du à l'action combinée de la baisse du courant produit et du changement de phase de l'eau : une partie de l'énergie thermique produite par la pile est utilisée pour assurer le changement de phase liquide/vapeur de l'eau : côté cathode, l'eau est transportée de l'électrode où elle est liquide vers le canal non saturé. Les flux d'eau dans la GDL anodique étant globalement plus faibles que dans la GDL cathodique, le changement de phase à l'anode n'a pas un impact significatif. D'ailleurs, à partir de 70% de l'écoulement, la pente de l'évolution de la température augmente à nouveau. Ce point correspond à la position à partir de laquelle l'intégralité du transport d'eau dans la GDL cathodique se fait en phase liquide. Il n'y a donc plus consommation locale d'énergie pour assurer le changement de phase liquide/vapeur et la quantité de chaleur à évacuer est plus importante.

1.1.4. Influence de la température sur le courant

Afin d'analyser l'impact du couplage entre la température, le courant et l'eau dans la pile, les résultats obtenus pour différentes configurations thermiques sont comparés.

La Figure 4.8 représente les profils de courant de l'entrée à la sortie de la pile pour 4 configurations thermiques. Les conditions de fonctionnement précédentes (cf. Tableau 4.1) sont toujours utilisées.

- Les courbes bleue et turquoise sont les densités de courant obtenues en considérant la température homogène dans toute la pile, respectivement égale à 75°C pour la courbe bleue et 70°C pour la courbe turquoise.
- La courbe verte correspond aux simulations présentées précédemment : le circuit de

refroidissement est orienté comme les gaz, la température d'entrée est égale à 70°C, celle de sortie d'environ 75°C.

- La courbe rouge correspond à une simulation réalisée avec un circuit de refroidissement orienté dans le sens opposé aux gaz : la température d'entrée des gaz est d'environ 75°C, celle de sortie est égale à 70°C.

La température a deux effets principaux. D'une part, elle est la seule variable dont dépend la pression de vapeur saturante. D'autre part, la densité de courant d'échange augmente lorsque la température augmente (cf. équation (3.27)). Ces deux effets peuvent engendrer des phénomènes antagonistes dans la pile. Par exemple, une augmentation de la densité de courant d'échange entraine une augmentation du courant produit donc une augmentation de l'eau produite. Et, a contrario, l'augmentation de la pression de vapeur saturante diminue les humidités relatives en présence.

Sur la Figure 4.9, les variations spatiales de la résistance de la membrane pour les 4 configurations thermiques sont présentées, et la Figure 4.10 donne les variations spatiales de la surtension cathodique totale (surtension d'activation et de concentration).

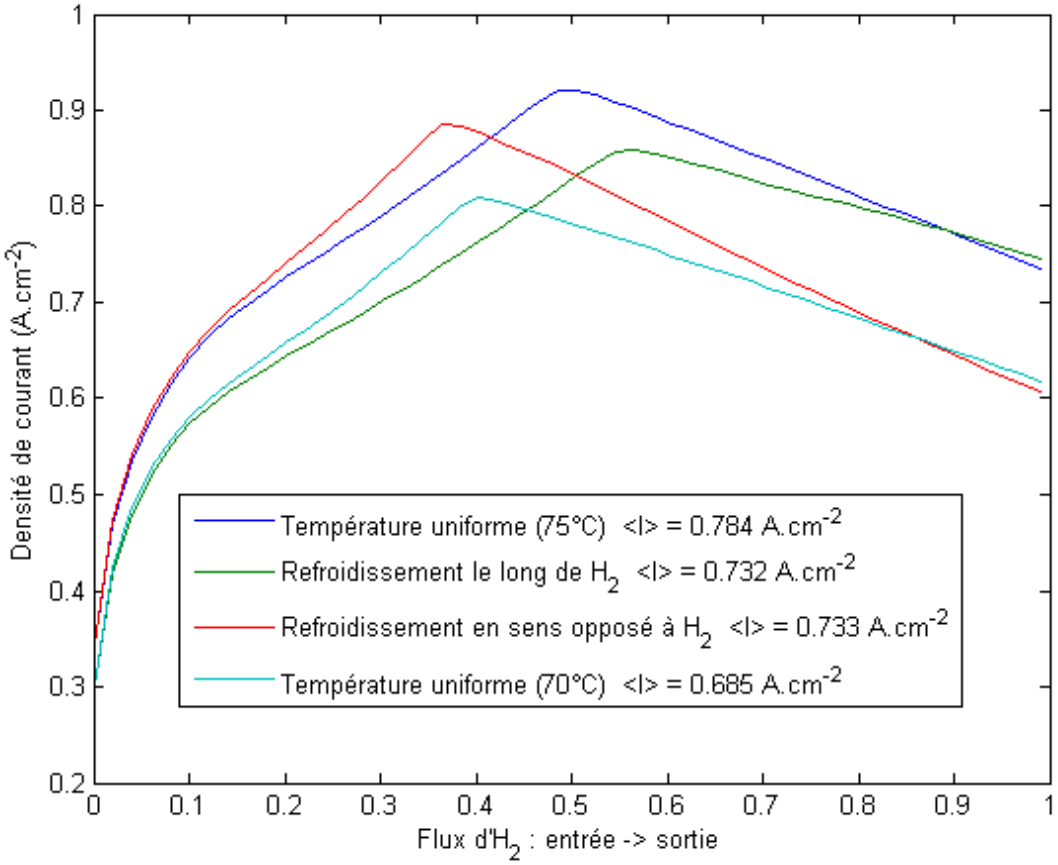


Figure 4.8: Comparaison des distributions de courant pour les différentes stratégies de gestion thermique. Simulation à co-courant, U=0,7V.

On s'intéresse tout d'abord aux résultats obtenus lorsque la température de la pile est maintenue uniforme. En comparant les profils de densité de courant (bleu et turquoise) de la Figure 4.8, on observe que plus la température de fonctionnement est élevée et plus la densité de courant est élevée. Dans les 2 cas, la densité de courant augmente depuis l'entrée des gaz et on observe que le

maximum de la densité de courant, dont on a vu précédemment qu'il était lié à l'apparition de l'eau liquide dans la pile, se produit plus tard dans la simulation à 75°C. Ceci est bien entendu lié à l'augmentation de la pression de vapeur saturante avec la température : une température de fonctionnement élevée limite l'apparition de l'eau liquide dans la pile. Cependant, comme on peut le voir sur la Figure 4.9, une température de fonctionnement élevée diminue également l'hydratation de la membrane qui a alors une résistance plus grande : jusqu'à apparition d'eau liquide, une faible pression de vapeur saturante favorise l'hydratation de la membrane et les valeurs de résistance sont donc plus faibles à 70°C qu'à 75°C.

Ce qui permet d'obtenir des performances électriques meilleures à haute température c'est l'augmentation simultanée de la densité de courant d'échange avec la température : la surtension cathodique présentée sur la Figure 4.10 est plus faible à 75°C qu'à 70°C. Cela compense l'augmentation de la chute ohmique de tension et permet d'expliquer pourquoi la densité de courant obtenue à 75°C est plus grande que celle calculée à 70°C.

En comparant les deux simulations réalisées à température uniforme, on note que l'augmentation de la densité de courant d'échange avec la température prévaut sur la diminution de la résistance avec la pression de vapeur saturante. Les puissances obtenues dans ces deux cas sont égales à $0{,}48\,W.cm^{-2}$ à 70°C et $0{,}55\,W.cm^{-2}$ à 75°C.

Les profils de courant obtenus en prenant en compte la variation de la température de fonctionnement de la pile de l'entrée à la sortie ont des allures intermédiaires entre les deux profils précédents.

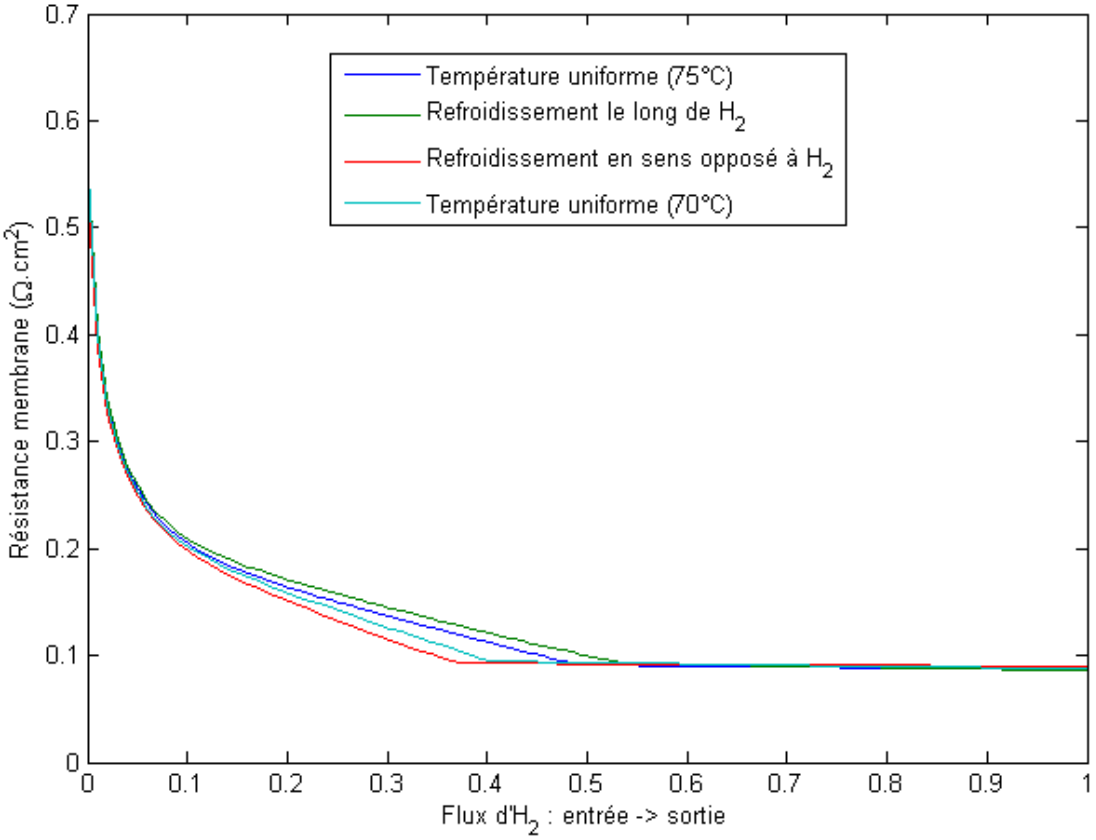


Figure 4.9: Comparaison des résistances électriques de membrane pour les différentes stratégies de gestion thermique. Simulation à co-courant, U=0,7V.

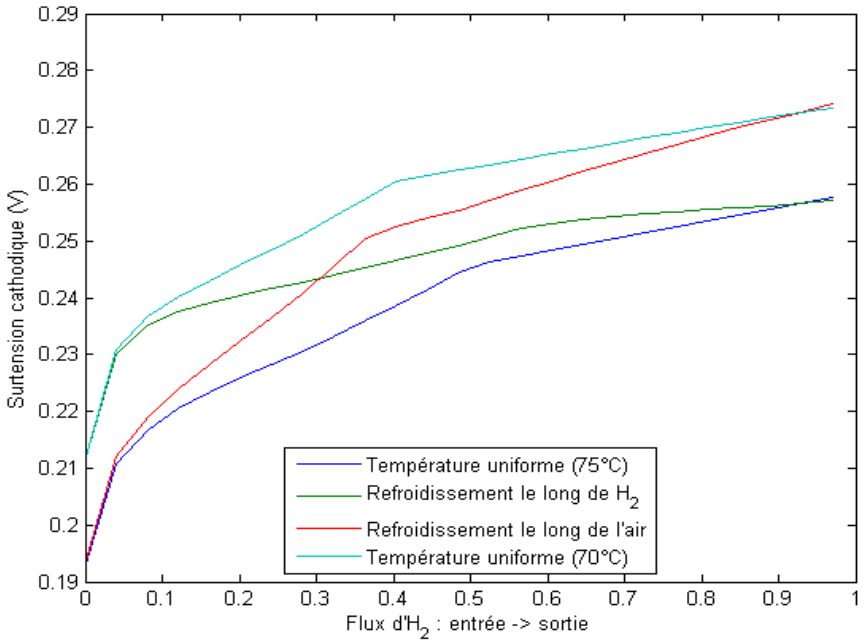


Figure 4.10: Comparaison des surtensions cathodiques pour les différentes stratégies de gestion thermique. Simulation à co-courant, U=0,7V.

Lorsque le circuit de refroidissement est orienté dans le même sens que les gaz, le début de la courbe qui représente la variation de la densité de courant est très voisin de celui obtenu pour une pile fonctionnant à 70°C. Près de la sortie des gaz, lorsque que la température de la pile augmente, le profil de courant est proche de celui calculé pour une température uniforme égale à 75°C. Dans ce cas, 63% du parcours entre l'entrée et la sortie des gaz se fait sans présence d'eau liquide et la résistance de la membrane (Figure 4.9) est la plus élevée des 4 simulations. Cependant, en comparaison avec le fonctionnement à température uniforme égale à 70°C et à 75°C, les effets de l'engorgement sont rendus plus faibles par une augmentation continue de la température. Sur la Figure 4.10, l'apparition de l'eau liquide se caractérise par une diminution de la pente de variation de la surtension : la diminution du courant produit associée à l'augmentation de la densité de courant d'échange avec la température font que la surtension cathodique augmente peu dans le cas considéré.

Dans le cas où le circuit de régulation thermique est orienté dans le sens opposé à celui des gaz, on observe un comportement inverse. L'eau liquide apparaît dès 37% du parcours de l'hydrogène et la résistance de la membrane est la plus faible. En revanche, les effets de l'eau liquide présente dans l'électrode sont importants : la surtension augmente d'autant plus vite vers la sortie des gaz que la température de la pile diminue et la densité de courant correspondante diminue.

Au final, il est intéressant de noter que malgré des profils de courant, d'hydratation et de température nettement différents, les deux simulations prenant en compte l'évolution de la température délivrent d'un point de vue global la même puissance (0,51 $W.cm^{-2}$ ici).

Cependant ces deux cas se distinguent par la quantité totale d'eau liquide contenue dans la pile en fonctionnement, laquelle est considérée comme un facteur influençant le vieillissement des composants du cœur de pile. A puissance égale, le choix de la configuration thermique pourrait alors être un élément participant à l'optimisation du fonctionnement à long terme.

1.2. Contre-courant

La modélisation pseudo-2D réalisée permet de simuler le fonctionnement d'une pile alimentée à contre-courant : l'entrée d'hydrogène fait face à la sortie de l'air et vis et versa. Dans la suite, on se situera dans le référentiel du canal anodique. Ce qui est appelé « entrée de la pile » correspond donc à l'entrée de l'hydrogène dans la pile (point d'abscisse 0), le point d'abscisse 1 est le point de sortie de l'hydrogène.

De la même manière qu'à co-courant, les distributions en eau, courant et température sont analysées. Ces distributions sont aussi comparées à celles obtenues à co-courant afin de déterminer l'impact de la stratégie d'alimentation sur les performances électriques de la pile. L'influence de la température dans la pile (uniforme ou non) sera aussi étudiée.

Les simulations ont été, comme précédemment, réalisées avec les paramètres de simulation standard (cf. Tableau 4.1) pour une tension égale à 0,7V.

1.2.1. Distribution en eau

La Figure 4.11 présente la distribution pseudo-2D de l'eau dans la pile. L'évolution des humidités relatives et des saturations de l'entrée à la sortie de la pile aux quatre points caractéristiques est tracée.

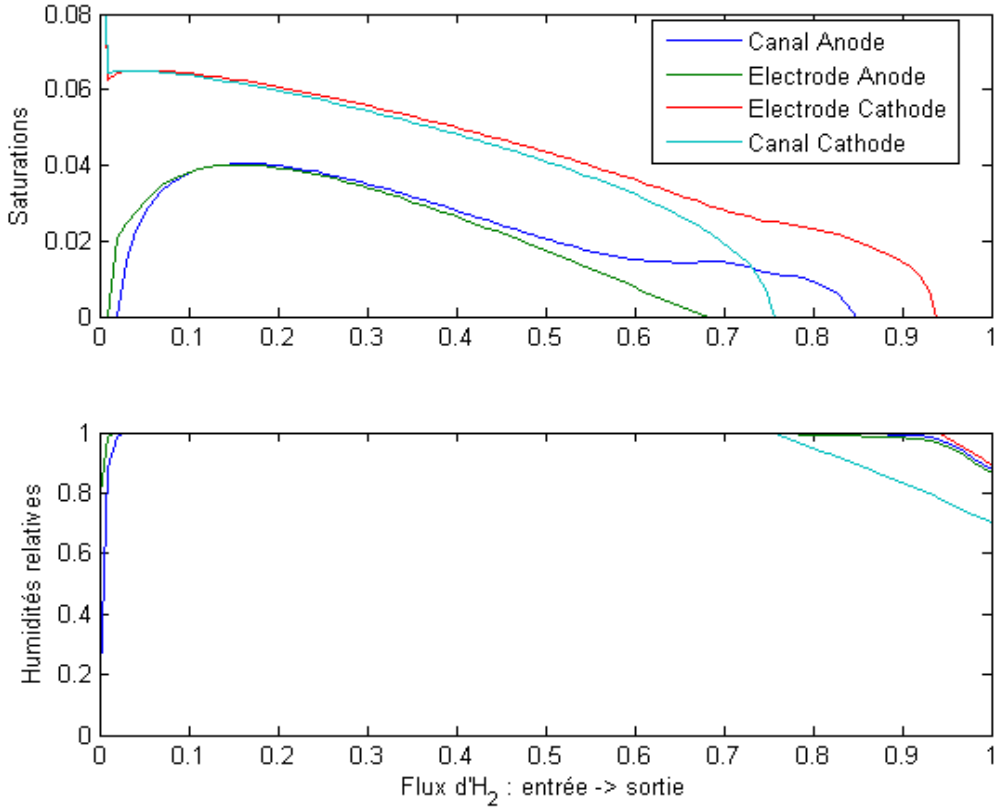


Figure 4.11: Distribution en eau le long de la pile et aux quatre points caractéristiques dans l'épaisseur. Gaz à contre-courant, U=0,7V.

Les humidités relatives sont élevées et l'eau liquide est très présente dans cette configuration. Ainsi, dans 94% de la pile il y a de l'eau liquide à l'électrode cathodique. Après son entrée dans la pile, l'humidité relative de l'hydrogène atteint 100% après seulement 3% de l'écoulement. Cette très rapide condensation de l'eau dans le compartiment anodique est la conséquence directe de la

géométrie de l'écoulement. En effet, l'entrée de l'hydrogène sec correspond à la sortie de l'air qui s'est chargé en eau après avoir parcouru toute la pile et qui permet alors une humidification rapide de l'hydrogène entrant. De la même manière, à proximité de la sortie de l'hydrogène, la diminution des humidités relatives côté anode est la conséquence des échanges avec l'air plus sec entrant dans la pile.

Après 3% de l'écoulement de l'eau liquide est présente dans toute l'épaisseur de la pile. Dans le compartiment anodique, l'eau liquide disparaît d'abord à l'électrode après 68% de l'écoulement. Les valeurs des flux d'eau dans la GDL anodique sont alors très faibles. L'eau liquide disparaît du canal anodique au bout de 85% de l'écoulement. A la sortie du canal d'hydrogène il n'y a pas d'eau liquide.

Le long du canal cathodique, l'eau liquide apparaît dans le canal après 23% de l'écoulement (77% de l'écoulement d'hydrogène). L'eau liquide est présente dans l'électrode cathodique dès que 5% de l'écoulement est parcouru (95% de l'écoulement d'hydrogène). Le compartiment cathodique est humidifié par l'hydrogène humide sortant.

L'eau liquide est bien plus présente qu'à co-courant et la saturation maximum (obtenue à la cathode) est égale à 6,5% (contre 3,8% à co-courant).

La Figure 4.12 représente l'évolution des fractions de GDL dans lesquelles le transport d'eau est liquide. A l'entrée de l'hydrogène, le transport dans la GDL se fait très rapidement intégralement sous forme liquide. Lorsque l'on approche de la sortie de l'hydrogène (entrée de l'air), les GDL s'assèchent et la proportion de GDL dans laquelle l'eau est liquide diminue progressivement. A l'anode comme à la cathode le passage d'un écoulement avec de l'eau liquide à un écoulement 100% vapeur occupe 18% de la longueur de la pile.

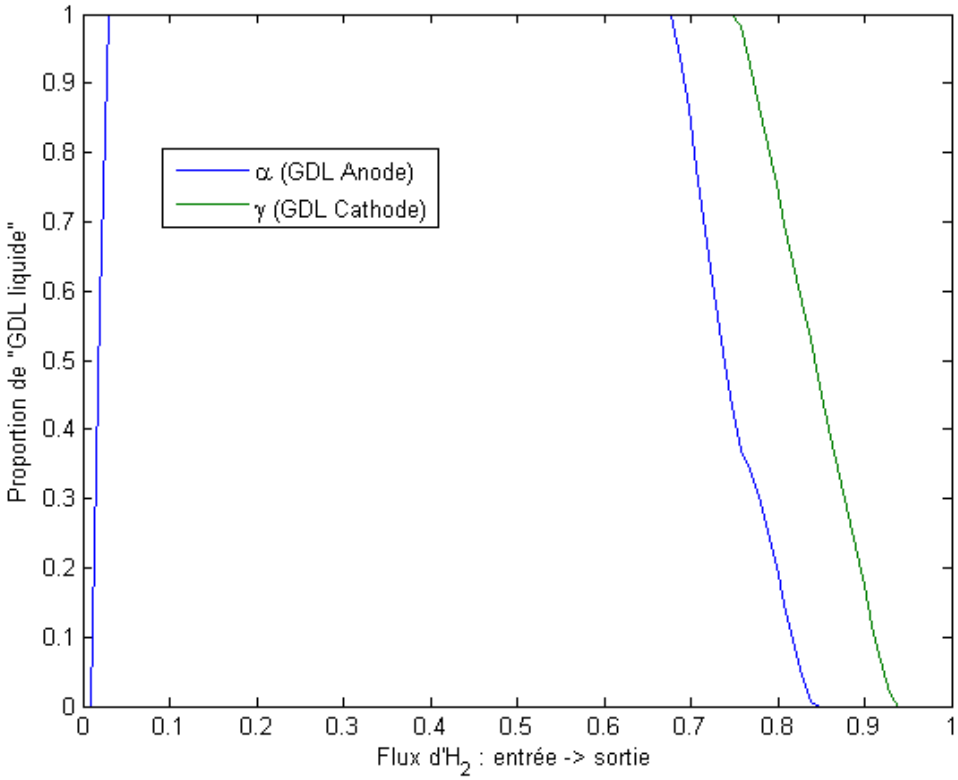


Figure 4.12: Évolution des proportions de GDL dans lesquelles le transport se fait sous forme liquide. Simulation à contre-courant, U=0,7V.

L'évolution de l'épaisseur d'eau liquide et de Nafion® autour des agglomérats est représentée sur la

Figure 4.13. L'épaisseur de Nafion® enrobant les agglomérats reste égale à $50\,nm$ et l'épaisseur d'eau liquide varie en fonction de la saturation moyenne dans l'électrode. Une épaisseur d'eau maximale de $33\,nm$ apparaît autour des agglomérats ; elle est supérieure aux $21\,nm$ relevés à co-courant.

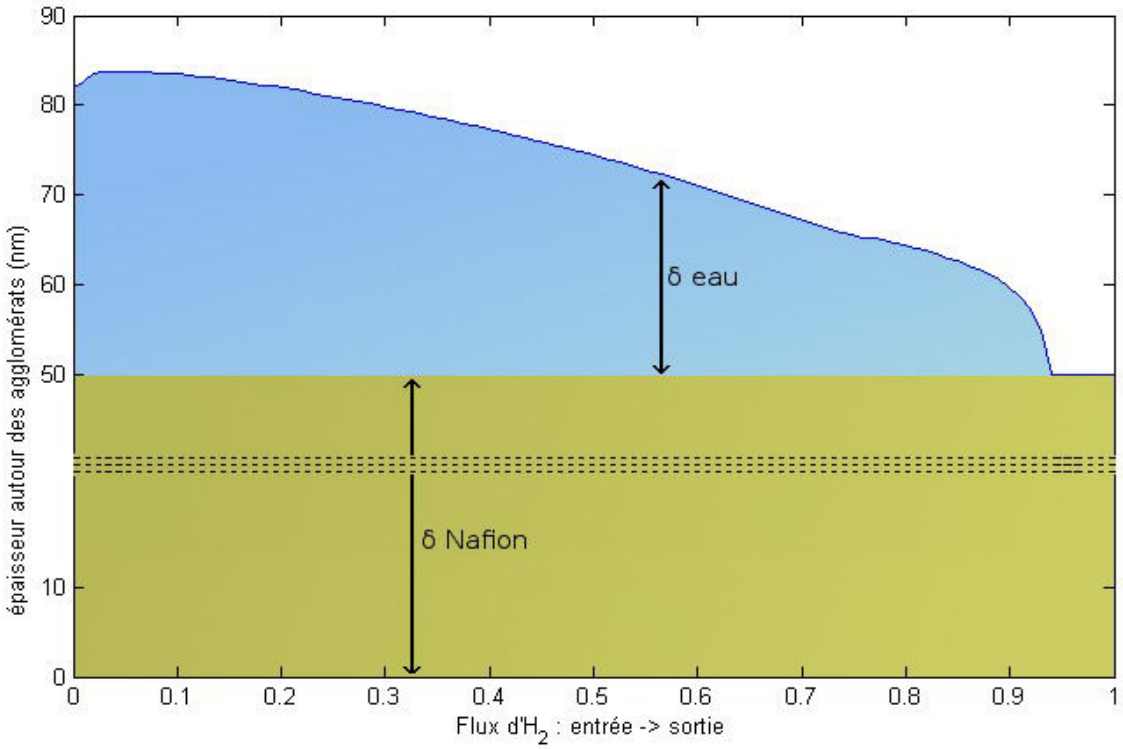


Figure 4.13: Épaisseur de Nafion® et évolution de l'épaisseur du film d'eau liquide autour des agglomérats le long des canaux.

La Figure 4.14 représente les variations des flux d'eau depuis l'entrée des gaz jusqu'à leur sortie dans les différents éléments constituant la pile. Ces flux sont du même ordre de grandeur à co- et à contre-courant et sont compris entre $2{,}5.10^{-5}$ et $-6.10^{-5}\,mol.s^{-1}.cm^{-2}$. On note cependant qu'en conséquence de la densité de courant plus élevée à contre-courant, les flux sont un peu supérieurs à contre-courant. Ainsi, le flux maximal dans la GDL cathode est de $2{,}5.10^{-5}\,mol.s^{-1}$ à contre-courant alors qu'il n'est que de $1{,}8.10^{-5}\,mol.s^{-1}.cm^{-2}$ à co-courant.

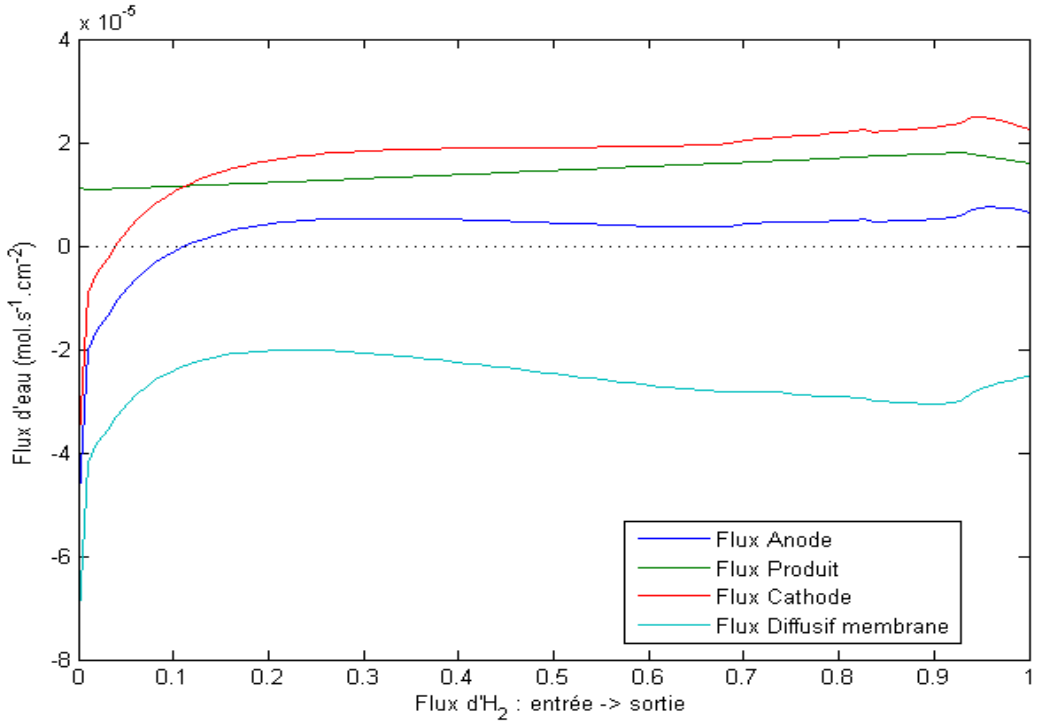


Figure 4.14: Évolution des flux d'eau dans les éléments de l'épaisseur de la pile le long de l'écoulement des gaz. Simulation à contre-courant, U=0,7V.

La différence majeure entre les flux obtenus pour les deux géométries d'écoulement apparaît au niveau du flux dans la GDL anodique. A co-courant, ce flux est négatif entre l'entrée des gaz et 53% du parcours de l'hydrogène alors qu'à contre-courant, le flux d'eau dans la GDL anode devient positif dès 13% du parcours de l'hydrogène. Alors, dans 87% de la pile alimentée à contre-courant, le flux d'eau dans la GDL anodique est orienté du canal vers l'électrode.

1.2.2. Distribution de courant

La distribution de courant correspondant à la distribution en eau présentée ci-dessus est tracée sur la Figure 4.15. La Figure 4.16 représente l'évolution de la résistance de la membrane le long de l'écoulement et les variations des composantes de la surtension cathodique.

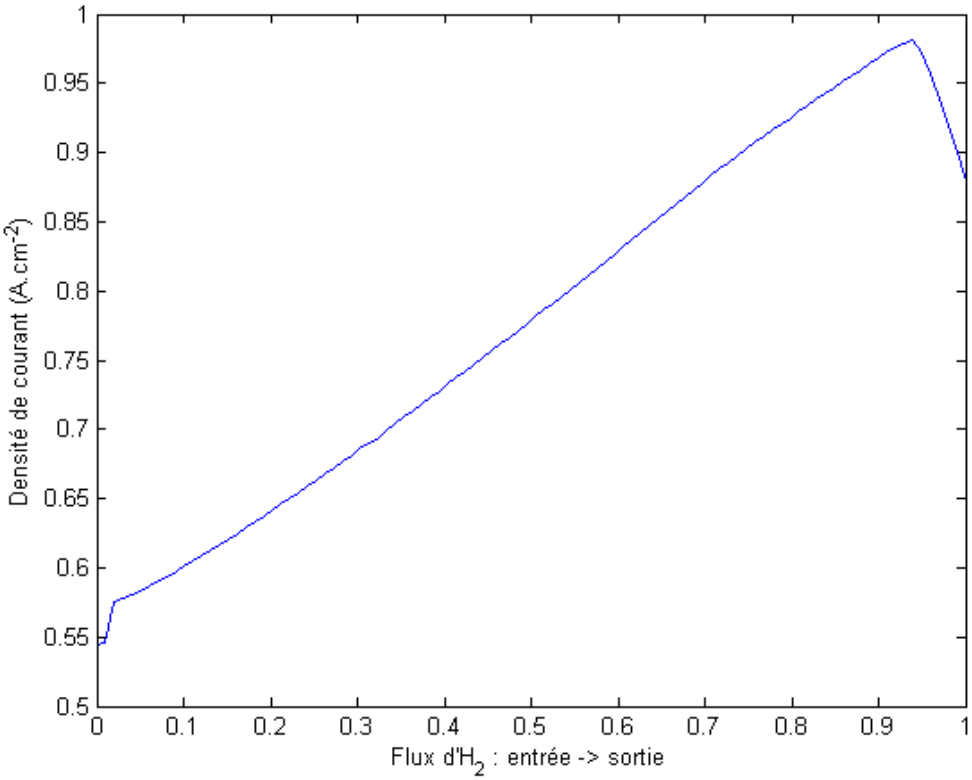


Figure 4.15: Évolution de la densité de courant produite par la pile de l'entrée à la sortie des gaz. Simulation à contre-courant, U=0,7V.

La densité de courant augmente de façon continue de l'entrée de la pile jusqu'à 95% de l'écoulement. Sur la fin de l'écoulement, la densité de courant décroit.

En conséquence de la forte présence d'eau liquide dans la pile, la résistance de la membrane est presque uniforme le long de l'écoulement. Sa valeur augmente seulement près de la sortie de l'hydrogène en raison de l'assèchement du gaz sortant et de la proximité de l'air sec entrant. Elle est en moyenne plus faible qu'à co-courant où elle était comprise entre $0{,}1$ et $0{,}5\,\Omega.cm^2$.

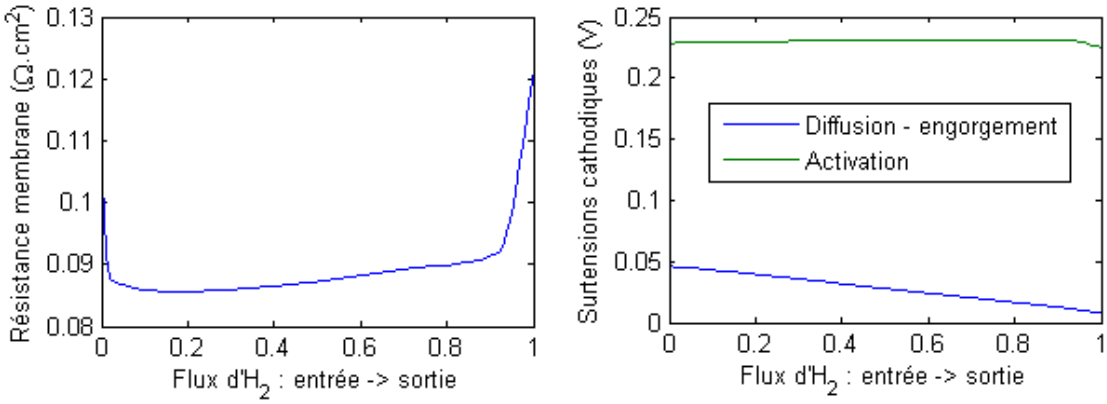


Figure 4.16: Évolution de la résistance de membrane et des composantes de la surtension cathodique de l'entrée à la sortie des gaz. Simulation à contre-courant, U=0,7V.

L'augmentation du courant produit est également due à la diminution de la surtension de concentration : la quantité d'eau liquide présente dans l'électrode cathodique décroit le long de l'écoulement et l'engorgement diminue continument. L'épaisseur totale autour des agglomérats

(Nafion® + eau liquide) ne change pas significativement dans cette configuration d'alimentation en gaz que dans le cas co-courant : elle était au maximum égale à $70\,nm$ à co-courant et atteint $80\,nm$ à contre-courant. A l'extrémité du canal cathodique, le mélange oxygène/azote est appauvri en oxygène mais la diminution de la saturation permet de limiter l'augmentation de la surtension.

La surtension d'activation est quasiment constante malgré l'augmentation de la densité de courant. On verra dans la suite que c'est lié à l'augmentation de la densité de courant d'échange avec la température.

Les effets d'engorgement sont moins limitant que l'assèchement de la membrane et au final la densité moyenne de courant produit par la pile alimentée à contre-courant est plus élevée qu'à co-courant ($I_{co-courant}=0{,}731\,A.cm^{-2}$ et $I_{contre-courant}=0{,}778\,A.cm^{-2}$). Si le courant moyen est plus grand à contre-courant, les densités de courant locales le sont aussi. A co-courant, la densité de courant varie entre 0,3 et $0{,}85\,A.cm^{-2}$ et à contre-courant sa variation est comprise entre 0,55 et $0{,}95\,A.cm^{-2}$.

Le coefficient de variation (noté C_v) est définit comme le rapport entre l'écart type et la moyenne. Il permet de mesurer la variation du courant autour de sa valeur moyenne. Alors, même si les variations semblent plus importantes à co-courant qu'à contre-courant, le coefficient de variation est plus petit (16% à co-courant et 17% dans les mêmes conditions à contre-courant).

Chang et al. [103] et Lum et McGruik [105] présentent aussi des profils de courant pour une pile alimentée à contre-courant. Comme à co-courant, les résultats de Chang et al. [103] présentent exactement la même allure que ceux présentés ici. : la densité de courant est maximale près de l'entrée de l'hydrogène et décroit le long des canaux. Les résultats proposés par Lum et McGruik [105] à contre-courant sont opposés à ceux qu'ils obtiennent à co-courant. Ainsi, la densité de courant diminue très légèrement de l'entrée à la sortie de l'hydrogène.

1.2.3. Distribution de température

De la même manière qu'à co-courant, on examine maintenant le profil de température correspondant aux résultats précédents et pour lesquels le circuit de refroidissement orienté comme l'hydrogène.

Le débit d'eau est la principale variable permettant de régler l'écart de température entre l'entrée et la sortie de la pile. Afin de pouvoir comparer les résultats, le débit est le même que celui utilisé pour les simulations à co-courant (cf. 1.1.3.) et sa valeur est indiquée dans le Tableau 4.1. Cependant puisque les configurations fluidiques différentes produisent des profils de courant différents, la température de sortie de la pile est légèrement inférieure à 75°C dans la configuration contre-courant.

La Figure 4.17 présente l'évolution de la température le long de l'écoulement. Comme à co-courant, la température augmente et les différentes pentes sont liées au profil de courant et aux quantités de chaleur de changement de phase de l'eau :

- Le premier changement de pente (après 74% de l'écoulement environ) correspond à la disparition de l'eau liquide dans le canal cathodique. La saturation de l'électrode reste supérieure à 0 et le flux d'eau dans la GDL est positif donc orienté de l'électrode vers le canal. Une partie de l'énergie thermique produite par la pile sert donc à la vaporisation de l'eau et l'augmentation de la température est moindre. Comme précédemment, ce phénomène est peu perceptible à l'anode car les flux d'eau y sont plus faibles.
- Le second changement de pente correspond à la disparition totale de l'eau liquide à la cathode (après 95% de l'écoulement). La résistance ionique de la membrane augmente et, malgré la diminution de la densité de courant, la puissance dissipée par effet joule augmente également. Dans la GDL cathodique, le flux d'eau est orienté de l'électrode vers le canal, il y

a désorption de l'eau de la membrane vers la GDL mais il n'y a pas de changement de phase puisque tout le transport se fait sous forme vapeur.

En raison de la forte présence d'eau liquide aux extrémités de la membrane, la quantité de chaleur totale dégagée est globalement plus faible à contre-courant qu'à co-courant et malgré une densité de courant plus élevée, la différence de température dans la pile est légèrement plus faible (4,7°C à contre-courant et 5°C à co-courant).

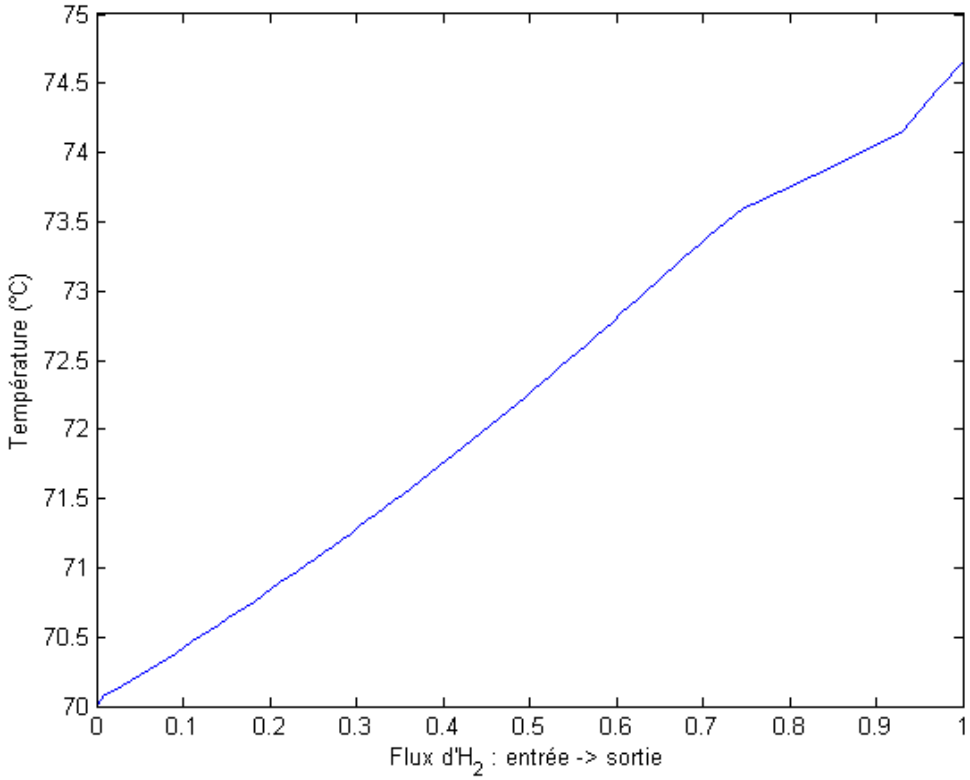


Figure 4.17: Distribution de température de l'entrée à la sortie des gaz. Simulation à contre-courant, U=0,7V.

1.2.4. Influence de la température sur le courant

Le circuit de refroidissement est orienté parallèlement aux circuits de distribution des gaz. Les gaz circulant à contre-courant, l'écoulement du fluide caloporteur se fait soit dans le même sens que l'écoulement d'hydrogène, soit dans le sens même sens que celui d'air. La température, le courant produit et les flux d'eau étant couplés, là encore les résultats varient en fonction de la géométrie de refroidissement choisie.

La Figure 4.18 représente les distributions de courant obtenues pour les 4 configurations thermiques déjà discutées pour le fonctionnement à co-courant de la pile.

Deux simulations sont réalisées à température uniforme : à 70°C (courbe turquoise) et à 75°C (courbe bleue) et deux simulations sont réalisées en prenant en compte l'évolution de la température le long de la pile:

- le circuit de refroidissement est orienté comme le circuit d'air (courbe rouge). L'air entre donc à 70°C et ressort à environ 75°C alors que l'hydrogène entre à environ 75°C et ressort à

70°C.

- Le circuit de refroidissement est orienté comme le canal de distribution d'hydrogène. L'hydrogène entre à 70°C et ressort à environ 75°C alors que l'air entre à environ 75°C et ressort à 70°C.

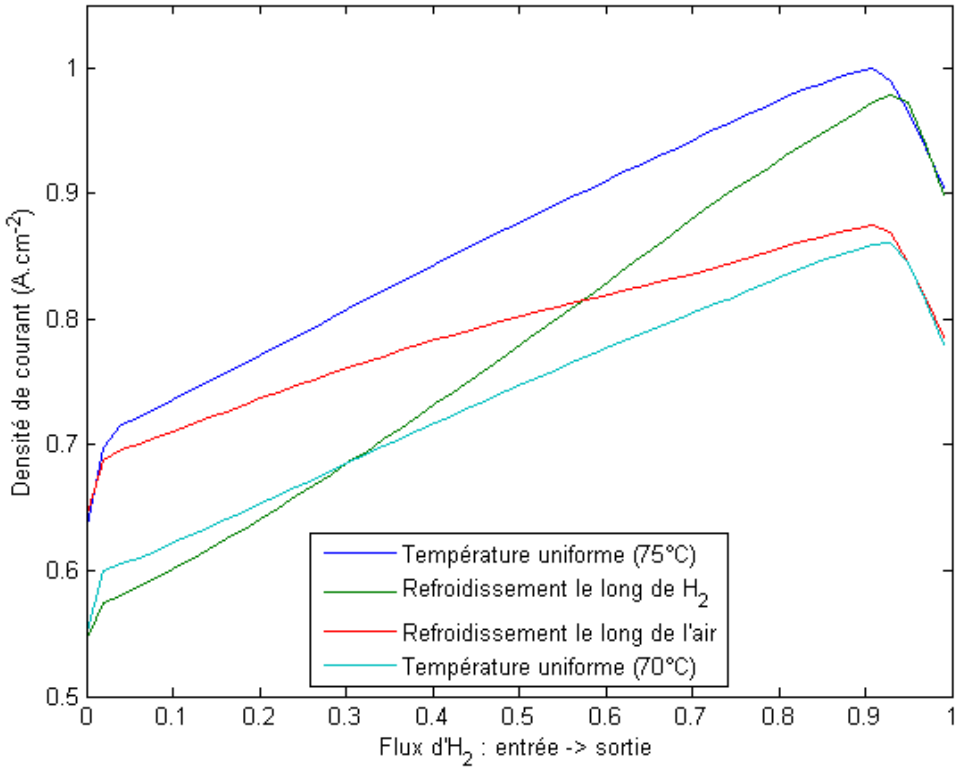


Figure 4.18: Comparaison des distributions de courant pour les différentes stratégies de gestion thermique. Simulation à contre-courant, U=0,7V.

Les Figures 4.19 et 4.20 présentent respectivement les surtensions cathodiques et les résistances de membrane pour ces 4 simulations.

La densité de courant locale (et donc moyenne) la plus élevée est obtenue dans le cas où la pile alimentée en gaz à contre-courant fonctionne à une température uniforme égale à 75°C : c'est dans ce cas que la surtension cathodique et la résistance de la membrane sont les plus faibles.

Dans les simulations à contre-courant, beaucoup d'eau liquide est présente et, quelle que soit la configuration thermique, les résistances de membrane sont beaucoup plus faibles que celles obtenues à co-courant (Figure 4.20). Ainsi, les distributions de courant sont essentiellement liées aux surtensions cathodiques, lesquelles augmentent dans le sens de l'écoulement d'air.

Les densités de courant moyennes obtenues pour les deux simulations prenant en compte l'évolution de la température sont presque identiques : 0,78 $A.cm^{-2}$ si la température augmente le long du parcours de l'hydrogène et 0,79 $A.cm^{-2}$ si elle évolue le long du parcours de l'air. La différence majeure entre les deux cas réside dans les variations des densités de courant locales. La distribution de courant est beaucoup moins dispersée dans le cas d'un circuit de refroidissement orienté dans le sens de l'air : le coefficient de variation de la densité de courant est de seulement 7% alors qu'il est de 17% lorsque la température évolue dans le sens du circuit de distribution d'hydrogène. La production de courant est homogénéisée par le profil de température. Près de l'entrée d'air, la faible

température permet une meilleure humidification de l'air sec entrant. Les quantités d'eau étant plus importantes vers l'entrée d'hydrogène, les plus hautes températures permettent de diminuer les effets de l'engorgement.

Comme à co-courant, si la configuration thermique n'a pas d'impact majeur sur les performances électriques globales de la pile, elle a une influence importante sur le profil de courant interne. On peut penser qu'une production de courant la plus uniforme possible pourra contribuer à l'augmentation de la durée de vie de la pile – le lien entre la valeur de la densité de courant locale et le vieillissement des composants de la pile restant à établir.

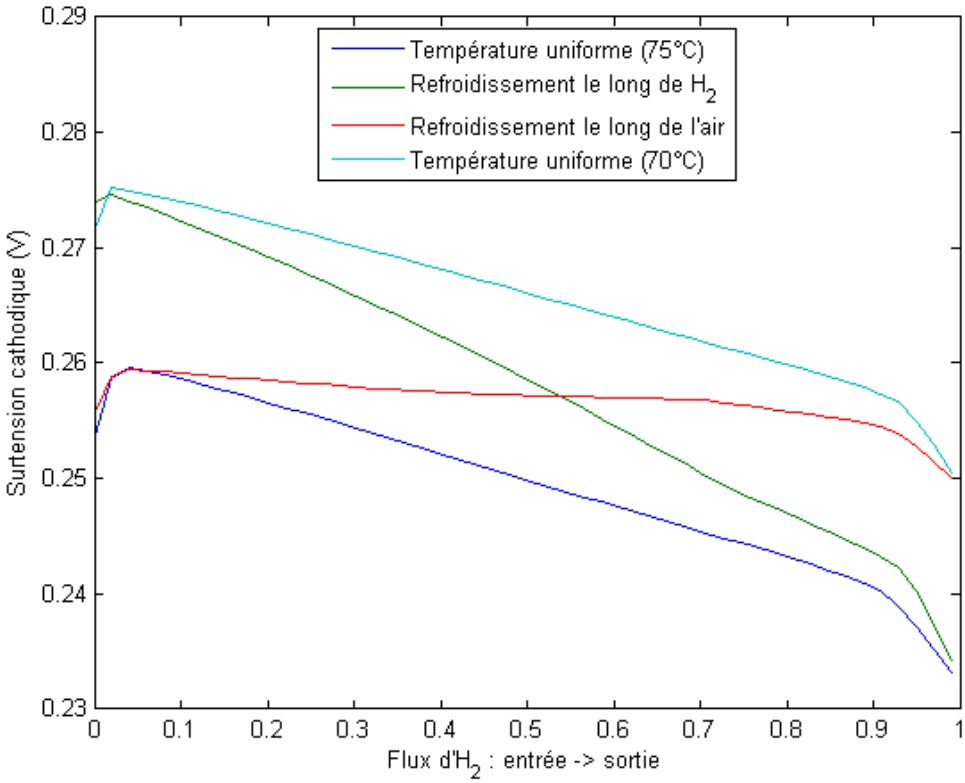


Figure 4.19: Comparaison des surtensions cathodiques pour les différentes stratégies de gestion thermique. Simulation à contre-courant, U=0,7V.

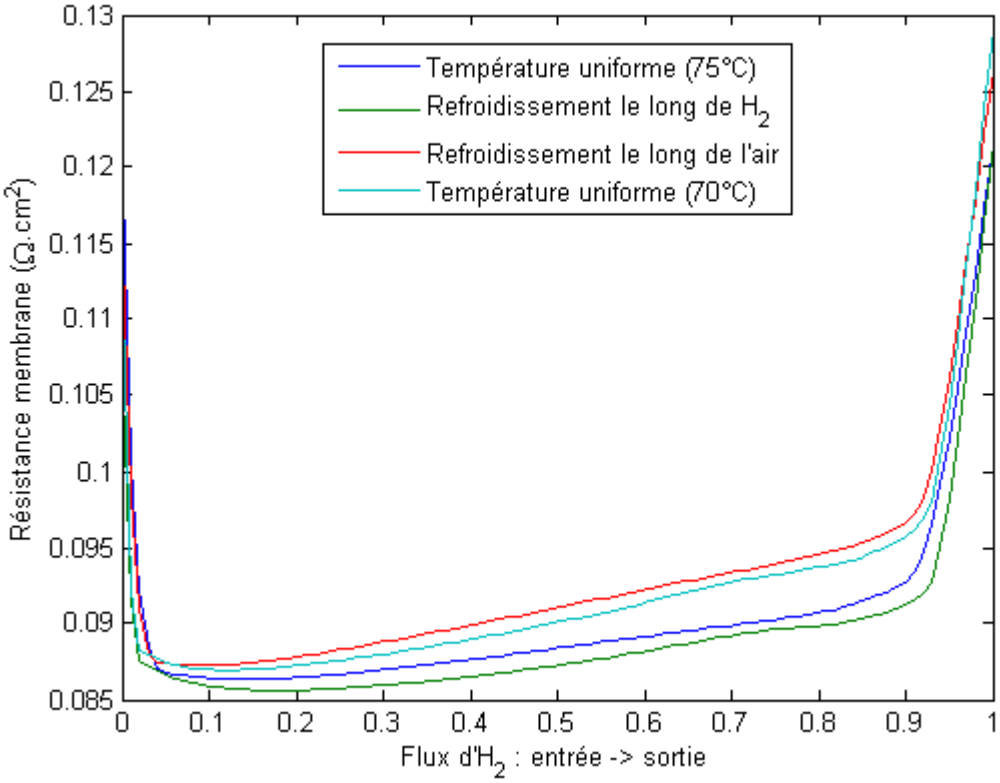


Figure 4.20: Comparaison des résistances électriques de membrane pour les différentes stratégies de gestion thermique. Simulation à contre-courant, U=0,7V.

1.3. Comparaison des différentes configurations fluidiques et thermiques envisagées

Pour les conditions de fonctionnement fixées ici ($U=0{,}7\,V$ et Tableau 4.1), le Tableau 4.2 synthétise les puissances et les coefficients de variation du courant obtenus pour chaque simulation en fonction de la stratégie d'alimentation et la configuration thermique.

L'alimentation de la pile à contre-courant permet une meilleure distribution de l'eau dans la pile et le courant produit est en moyenne plus élevé qu'à co-courant. Ainsi, une pile alimentée à contre-courant et ayant un gradient de température de 5°C entre son entrée et sa sortie produira autant de courant qu'une pile alimentée à co-courant et fonctionnant à une température uniforme de 75°C. Il est aussi notable que la configuration thermique a peu d'influence sur le coefficient de variation du courant pour les simulations à co-courant. En revanche, la gestion thermique permet d'homogénéiser la distribution du courant dans la pile à contre-courant. En effet, si le circuit de refroidissement est orienté comme le circuit de distribution d'air, le coefficient de dispersion n'est que de 7,2%.

Tableau 4.2: Puissance fournie par la pile et coefficient de variation du courant en fonction de la stratégie d'alimentation et de la configuration thermique

Modèle de température Configuration thermique	Stratégie d'alimentation			
	Co-courant		Contre-courant	
	Puissance	C_v	Puissance	C_v
$T_{Uniforme} = 70°C$	$0{,}48\ W.cm^{-2}$	13,9%	$0{,}51\ W.cm^{-2}$	11,2%
$T_{Uniforme} = 75°C$	$0{,}55\ W.cm^{-2}$	14,5%	$0{,}61\ W.cm^{-2}$	10,7%
Refroidissement orienté comme H_2	$0{,}51\ W.cm^{-2}$	16,0%	$0{,}55\ W.cm^{-2}$	16,8%
Refroidissement orienté en sens opposé à H_2	$0{,}51\ W.cm^{-2}$	14,6%	$0{,}55\ W.cm^{-2}$	7,2%

Les points essentiels à retenir dans la comparaison entre les deux type d'alimentation en réactifs sont :

- A co-courant, la résistance de la membrane varie beaucoup le long des canaux et passe de $0{,}5$ à $0{,}1\ \Omega.cm^2$ alors qu'à contre-courant ses variations sont cantonnées entre $0{,}085$ et $0{,}12\ \Omega.cm^2$.
- La surtension cathodique varie entre $0{,}19\ V$ et $0{,}27\ V$ à co-courant alors qu'à contre-courant les variations sont plus faibles car elle ne varie qu'entre $0{,}23\ V$ et $0{,}27\ V$.
- Le flux d'eau dans la GDL anodique est négatif sur 50% de la pile si elle est alimentée à co-courant alors qu'il est positif pour 90% de la pile si elle est alimentée à contre-courant.
- La densité de courant est plus homogène lorsque la pile est alimentée à contre-courant.

Ces résultats correspondent aux simulations réalisées pour un point de fonctionnement donné. La variation des performances globales d'une pile à combustible en fonction des conditions de fonctionnement et de la stratégie d'alimentation est étudiée dans la partie Chapitre 4 - 2.

2. *Résultats globaux*

L'étude des résultats locaux a permis de mettre en évidence l'influence de la température et de la quantité d'eau vapeur ou liquide sur les performances électriques de la pile. Les différentes répartitions locales de l'eau et du courant en fonction de la stratégie d'alimentation ont été mises en évidence en analysant précisément un point de fonctionnement. Dans cette partie, on s'intéresse à l'évolution des performances globales de la pile en fonction du point de fonctionnement dans lequel elle se trouve. Cette étude a pour but d'analyser les réactions de la pile en terme de performances globales lorsque la tension à ses bornes, les stœchiométries, les humidités relatives ou la température d'entrée des gaz varient.

Deux variables globales sont utilisées :

- La densité de courant moyenne permet de voir l'influence des conditions de fonctionnement sur les performances électriques de la pile.
- Le coefficient de transport de l'eau α est utilisé afin d'avoir une indication globale des

transferts d'eau s'opérant dans la pile. α est définit comme le rapport entre le flux d'eau total (vapeur + liquide) sortant du canal anodique et le flux total d'eau produite par la réaction électrochimique. Il a été choisi ici puisque c'est généralement la seule information liée au transfert de l'eau dans la pile à laquelle on accède expérimentalement [36]. De plus, ce coefficient est très utilisé dans la littérature ([36]-[106]-[107]) où il est souvent fixé arbitrairement pour représenter le transfert global d'eau à travers la membrane (il est alors appelé « net drag coefficient » en anglais)

Afin de prendre en compte l'eau d'humidification éventuellement introduite avec l'hydrogène entrant dans la pile, le coefficient α_0 est soustrait au coefficient α. α_0 est le rapport entre le flux d'eau nécessaire pour humidifier l'hydrogène entrant dans la pile et le flux total d'eau produit dans la pile. Il est fonction du coefficient stœchiométrique de l'hydrogène, de son humidité relative et de la température par l'intermédiaire de la pression de vapeur saturante ; il ne dépend pas de la densité de courant. Ainsi, $\alpha-\alpha_0$ permet d'estimer la quantité d'eau ayant traversé la membrane par rapport à la quantité produite. Cela donne alors une information globale sur le sens et l'intensité des flux d'eau dans la pile. Si $\alpha-\alpha_0$ est positif, cela signifie que la quantité d'eau à la sortie du canal anodique est plus grande que celle introduite avec l'hydrogène ; de l'eau a donc traversé la membrane de la cathode vers l'anode. A l'inverse, lorsque $\alpha-\alpha_0$ est négatif, la quantité d'eau sortant du canal anodique est plus petite que celle entrant. On a donc globalement un flux d'eau orienté de l'anode vers la cathode.

Dans la suite, on présente les résultats des simulations réalisées en ne faisant varier qu'un seul paramètre de fonctionnement à la fois. Les autres paramètres de simulations restent identiques à ceux présentés dans le Tableau 4.1. La variation du point de fonctionnement peut entrainer de grandes variations de la densité de courant et donc une variation du gradient de température dans la pile. Afin de pouvoir comparer et comprendre correctement les variations du courant, il est nécessaire que ce gradient de température ne varie pas exagérément. Deux choix se présentent alors : fixer le gradient de température dans la pile quelles que soient les conditions, ou bien considérer la température comme uniforme. L'impact de la température ayant été analysé précédemment, les simulations présentées ci-après ont été réalisées à température uniforme.

2.1. Courbe de polarisation

Dans un premier temps, les performances de la pile en fonction de la tension à ses bornes sont étudiées. La tension varie entre 0 et 1V et les conditions d'alimentation sont les conditions standard. On a donc une température de pile égale à 70°C, des stœchiométries en air et en hydrogène respectivement égales à 2 et à 1,3. L'air entrant a une humidité relative égale à 70% et celle de l'hydrogène est égale à 10%.

2.1.1. Puissance/courant

Les simulations sont réalisées pour les deux stratégies d'alimentation en gaz décrites précédemment : co-courant et contre-courant. La courbe de polarisation qui donne la variation de la tension en fonction de la densité de courant (moyenne) est tracée sur la Figure 4.21. La variation de la puissance délivrée en fonction du courant est aussi tracée sur cette figure.

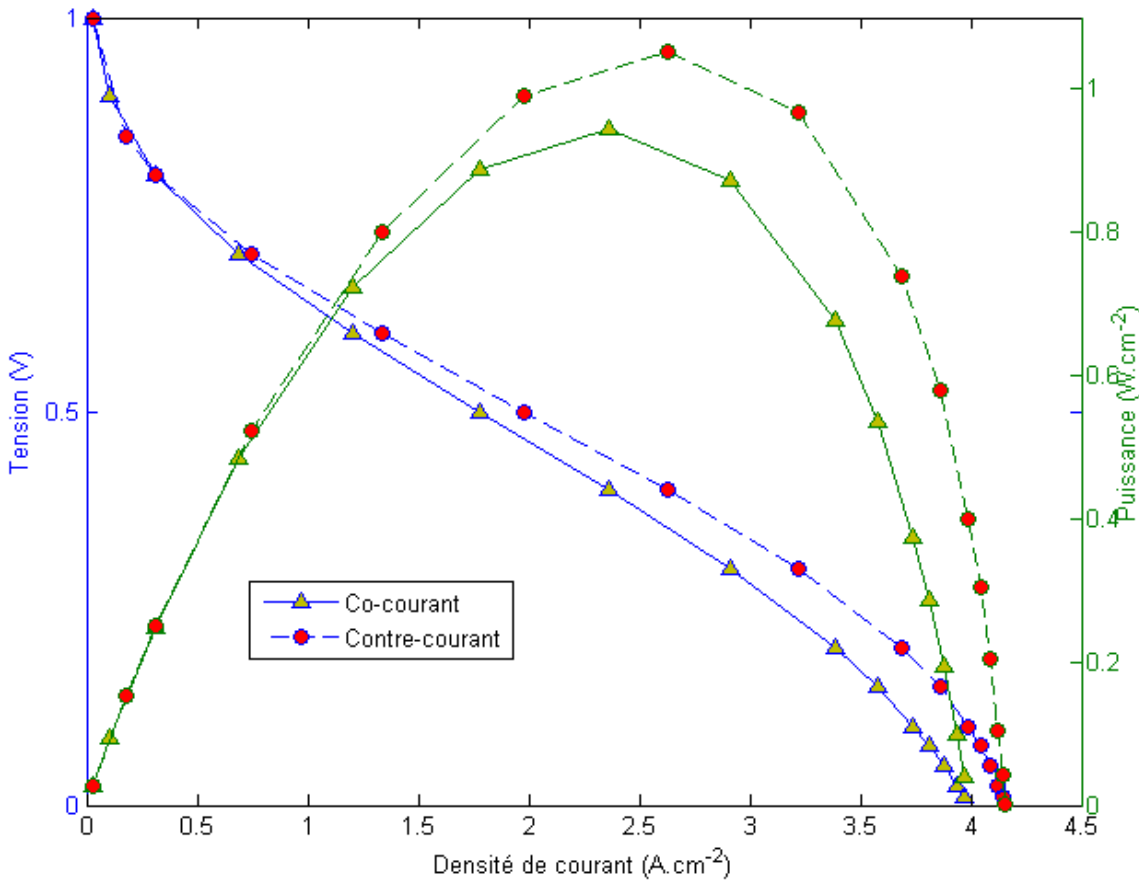


Figure 4.21: Courbes de polarisation, comparaison co- et contre-courant.

A co- et à contre-courant, l'allure de la courbe de polarisation est identique et caractéristique d'une pile à combustible. Pour les faibles densités de courant, la tension diminue rapidement. Cette première partie de la courbe est caractéristique de la surtension d'activation qui représente l'énergie nécessaire à activer la réaction. Elle varie de façon logarithmique avec le courant, et augmente donc rapidement aux faibles densités de courant.

Lorsque la densité de courant augmente, la diminution de tension due à la résistance ionique de la membrane devient plus importante (puisque dépendant linéairement du courant). Si on prend en considération que la variation de la surtension d'électrode varie moins rapidement dans cette gamme de densités de courant, la variation de la tension avec la densité de courant est presque linéaire.

Enfin, dans la dernière partie, pour les grandes densités de courant, la tension décroit plus fortement et de manière non-linéaire. Cette partie de la courbe est caractéristique des pertes par diffusion et/ou engorgement. Pour les forts courants, la production d'eau est beaucoup plus importante et l'eau est plus présente dans la pile. Les surtensions de diffusion et d'engorgement prennent donc une grande importance et font diminuer fortement la tension aux bornes de la pile. La Figure 4.22 représente l'évolution de la saturation moyenne dans l'électrode cathodique en fonction de la densité de courant produite par la pile pour chacune des géométries d'alimentation. On remarque bien que, pour chacune des stratégies d'alimentation, plus la densité de courant est élevée, plus l'eau liquide est présente dans l'électrode.

On note cependant que ces quantités d'eau restent très faibles. Expérimentalement, Park et al. [108] ou Kramer et al. [109] ont observé, à l'aide d'imagerie neutron, les quantités d'eau présentes dans les GDL et les canaux d'alimentation de piles en fonctionnement. Les résultats en terme d'eau liquide

sont beaucoup plus important que ceux observés ici. Kramer et al. [109] par exemple indiquent des quantité d'eau de l'ordre de $60\,mL.m^{-2}$ pour des densités de courant de $0{,}5\,A.cm^{-2}$. Une saturation uniforme de 2% (comme relevé sur la Figure 4.22) dans la GDL, correspond à une quantité d'eau de $6{,}4\,mL.m^{-2}$. Les quantités d'eau ici relevées semble donc environ dix fois inférieures à celles observées expérimentalement.

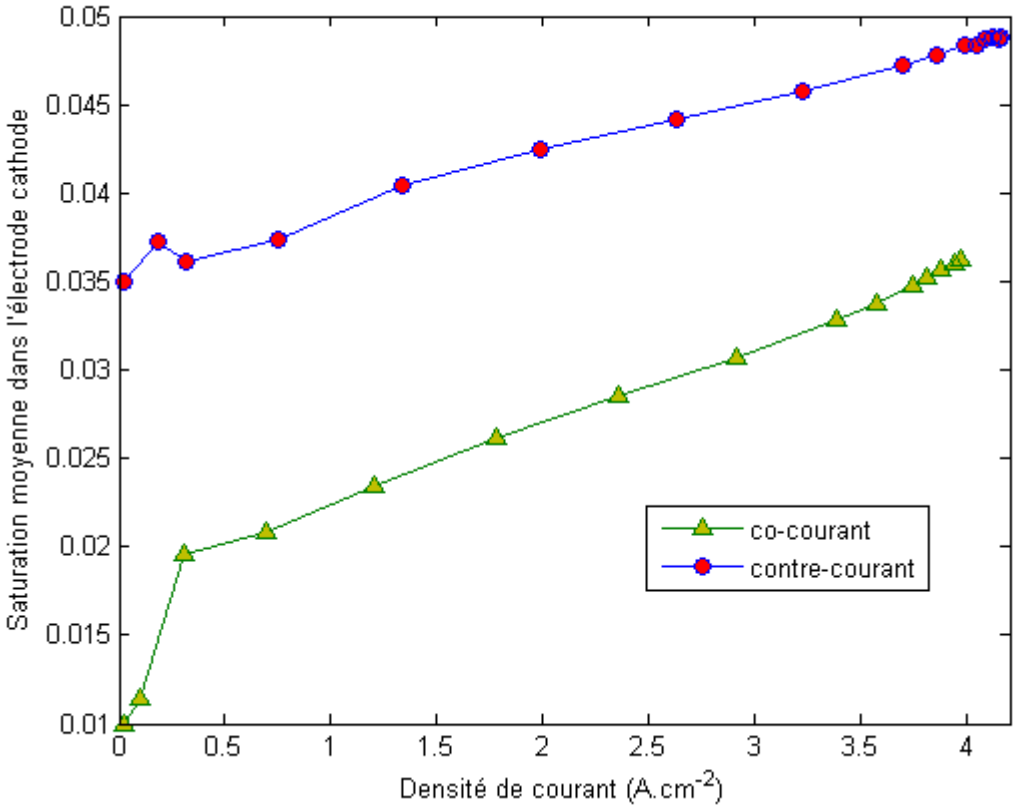


Figure 4.22: Évolution de la saturation moyenne dans l'électrode cathode en fonction de la densité de courant pour les deux géométries d'alimentation.

Comme dans le cas de fonctionnement étudié précédemment (pour $U = 0{,}7\,V$), la tension et donc la puissance délivrée par la pile alimentée à contre-courant est toujours supérieure à celle de la pile alimentée à co-courant. La différence s'accroit avec l'augmentation du courant. Si pour les densités de courant inférieures à $1\,A.cm^{-2}$ la différence est petite, à $3{,}5\,A.cm^{-2}$ la puissance délivrée à co-courant est de $0{,}6\,W.cm^{-2}$ contre $0{,}8\,W.cm^{-2}$ à contre-courant. Pour une alimentation à co-courant, le maximum de puissance est de $0{,}93\,W.cm^{-2}$ pour une densité de courant de $2{,}33\,A.cm^{-2}$. A contre-courant, la puissance maximale de $1{,}04\,W.cm^{-2}$ est obtenue pour une densité de courant de $2{,}6\,A.cm^{-2}$.

2.1.2. Gestion de l'eau

La Figure 4.23 représente l'évolution du coefficient de transport de l'eau ($\alpha - \alpha_0$) pour les deux stratégies d'alimentation en fonction de la densité de courant délivrée par la pile.

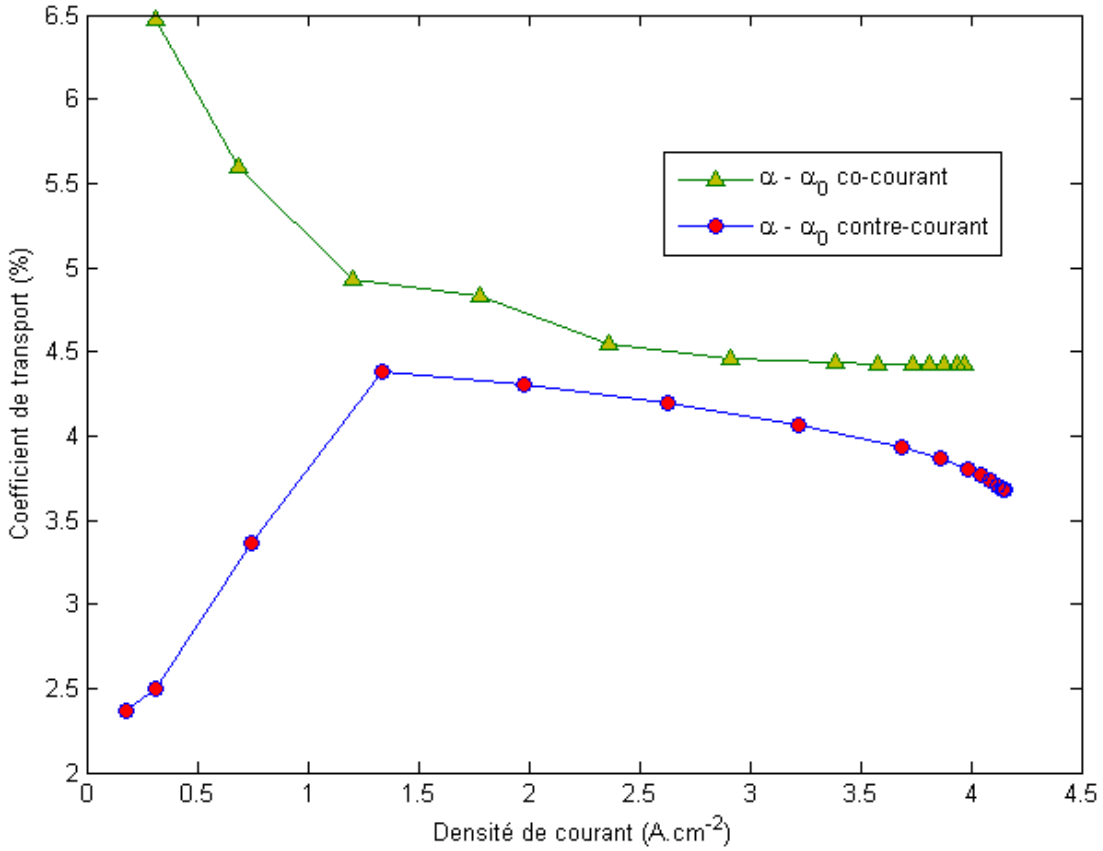


Figure 4.23: Coefficient de transport $\alpha-\alpha_0$ *en fonction de la densité de courant moyenne.*

Les valeurs de $\alpha-\alpha_0$ restent globalement faibles pour les deux configurations d'écoulement, puisque moins de 8% de l'eau produite dans la pile sort du coté anodique. Le comportement de la pile pour les deux stratégies d'alimentation en gaz est différent pour les faibles courants, mais tend à devenir identique pour les densités de courant supérieures à $1{,}5\,A.cm^{-2}$. Au dessus de $1{,}5\,A.cm^{-2}$ le coefficient de transport varie peu : entre 4 et 5% seulement de l'eau produite sort du coté anodique, quelle que soit la géométrie d'alimentation en gaz.

La quantité d'eau sortant du canal anodique est toujours plus faible à contre-courant qu'à co-courant. En effet, à contre-courant, la sortie de l'anode correspond à l'entrée de l'air sec dans la cathode. Une partie de l'eau présente près de la sortie de l'hydrogène est donc utilisée pour humidifier l'air entrant et ne sort donc pas du canal anodique. Ce phénomène d'humidification interne est particulièrement présent aux petites densités de courant. La quantité d'eau produite est faible et la plus grande partie sert à humidifier l'air entrant : très peu d'eau sort du canal anodique. Cette différence de comportement entre les configurations co- et contre-courant est bien illustrée par les Figure 4.2 et 4.14 qui donnent, pour $U=0{,}7\,V$ les flux d'eau dans les différents compartiments de la pile. A co-courant, le flux d'eau à travers la GDL anode est positif (donc orienté du canal vers l'électrode) sur seulement environ 50% de la pile contre environ 85% dans le cas du fonctionnement à contre-courant. A co-courant, le transfert d'eau vers le canal anodique est limité par l'apparition rapide de l'eau liquide dans celui-ci laquelle est principalement due à la diminution du débit d'hydrogène (due à sa consommation – Chapitre 2 - 2.2.).

2.2. Variation de l'humidité relative des gaz en entrée de pile

Dans cette partie, les résultats globaux en terme de performances et de coefficient de transport de l'eau en fonction de l'humidité relative des gaz entrants sont présentés pour une alimentation à co-courant et une alimentation à contre-courant.

Dans un premier temps les résultats obtenus pour une humidité relative de l'hydrogène variant entre 0 et 100% sont étudiés. L'humidité relative de l'air entrant est fixée à 70%, les stœchiométries restent égales à 2 pour l'air et 1,3 pour l'hydrogène. La tension aux bornes de la pile est égale à 0,7V et la température de la pile est de 70°C. La partie gauche de la Figure 4.24 représente la variation du coefficient de transport de l'eau et de la densité de courant en fonction de l'humidité relative de l'hydrogène, à co-courant et à contre-courant.

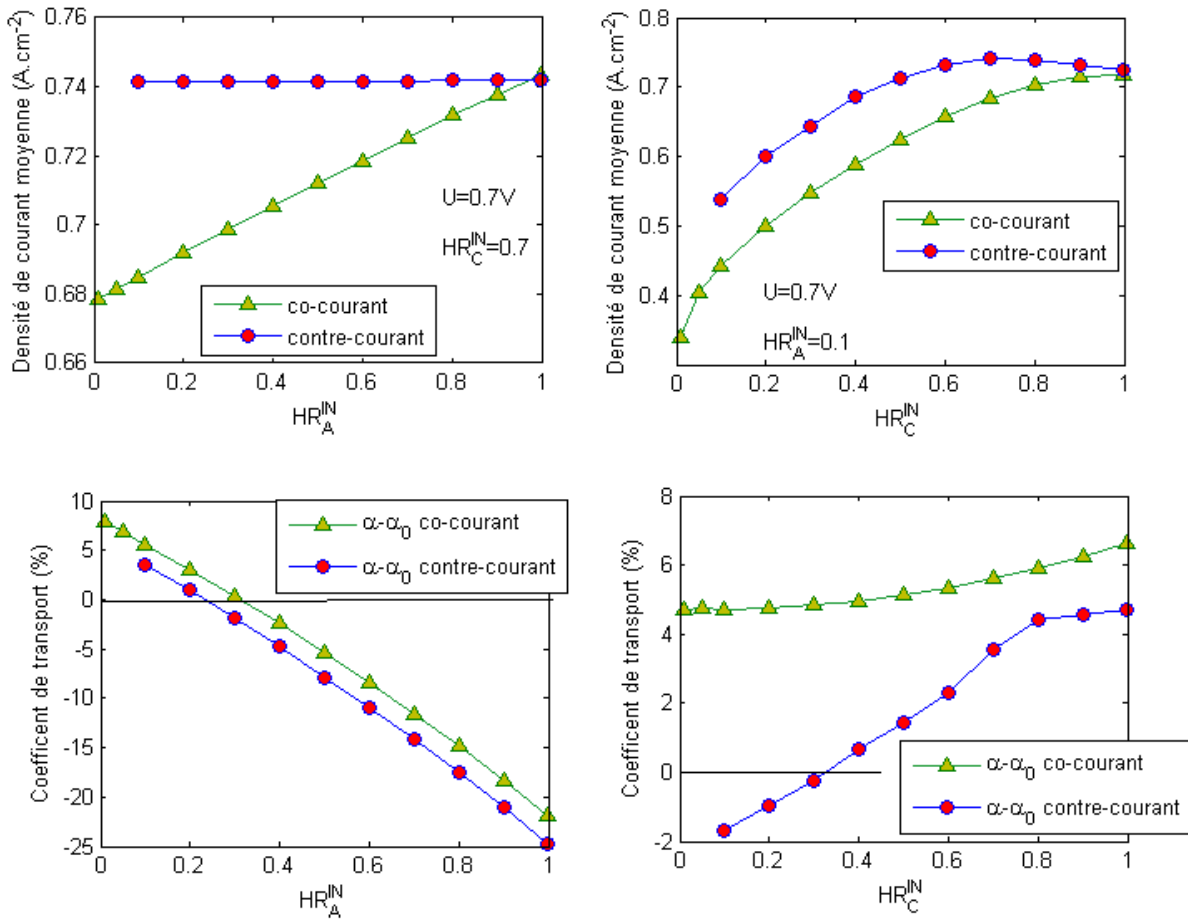


Figure 4.24: Variations des coefficients de transport et des densités de courant moyennes en fonction des humidités relatives des gaz entrant. Comparaison des résultats à co- et à contre-courant.

La partie droite de la Figure 4.24 représente les résultats des simulations réalisées en faisant varier l'humidité relative de l'air entrant de 0 à 100%. L'humidité relative de l'hydrogène est alors fixée à 10%.

2.2.1. Humidité relative de l'hydrogène entrant (HRa)

2.2.1.1. Influence sur la densité de courant

Lorsque l'humidité relative de l'hydrogène entrant dans la pile augmente, les comportements de la pile à co- et à contre-courant ne sont pas les mêmes. A co-courant, la densité de courant augmente quasi linéairement avec l'humidité relative de l'hydrogène entrant. En revanche, à contre-courant, la densité de courant produit par la pile ne varie pas significativement avec l'humidité relative de l'hydrogène injecté.

La Figure 4.25 représente les distributions de courant, les résistances de membrane et les surtensions cathodiques pour deux des points de fonctionnement présentés sur la Figure 4.24. On compare alors l'évolution locale de ces grandeurs dans le cas où l'humidité relative de l'hydrogène entrant est faible (5%) et dans le cas où celle-ci est grande (90%).

A co-courant, l'augmentation de la densité de courant moyenne s'explique par une meilleure humidification de la membrane lorsque l'hydrogène introduit dans la pile est plus humide. L'introduction d'hydrogène humide entraine une très bonne humidification de la membrane, en particulier en entrée de pile mais favorise également l'apparition de l'eau liquide. La résistance de la membrane est alors presque uniforme le long de l'écoulement et c'est l'engorgement qui est responsable de la diminution de la densité de courant. Lorsque l'hydrogène est sec à l'entrée de la pile, la résistance de la membrane est grande et limite la production du courant. A partir du point d'apparition de l'eau liquide, la densité de courant produit est presque identique quelle que soit l'humidité de l'hydrogène introduit.

Ainsi l'influence de l'humidité relative de l'hydrogène est limitée à la zone d'entrée de la pile et c'est l'humidification de la membrane qui a un rôle prédominant sur ses performances électriques.

A contre-courant, les profils de courant présentés sur la Figure 4.25 sont quasiment identiques pour les deux conditions d'humidification de l'hydrogène. Comme on l'a vu précédemment dans la partie 1.2.1., l'humidité relative de l'électrode anodique est égale à 100% près de l'entrée de l'hydrogène (puisque cela correspond à la sortie de l'écoulement d'air très humide). A contre-courant, il y a de l'eau liquide dans pratiquement toute la pile et les saturations restent faibles (pour $HR_A^{\mathrm{IN}}=0\,\%$ la saturation maximale est de 5,9% et pour $HR_A^{\mathrm{IN}}=100\,\%$ on atteint une saturation de 6%)

Dans ces conditions, l'humidité relative de l'hydrogène à l'entrée de la pile a très peu d'impact sur la densité de courant.

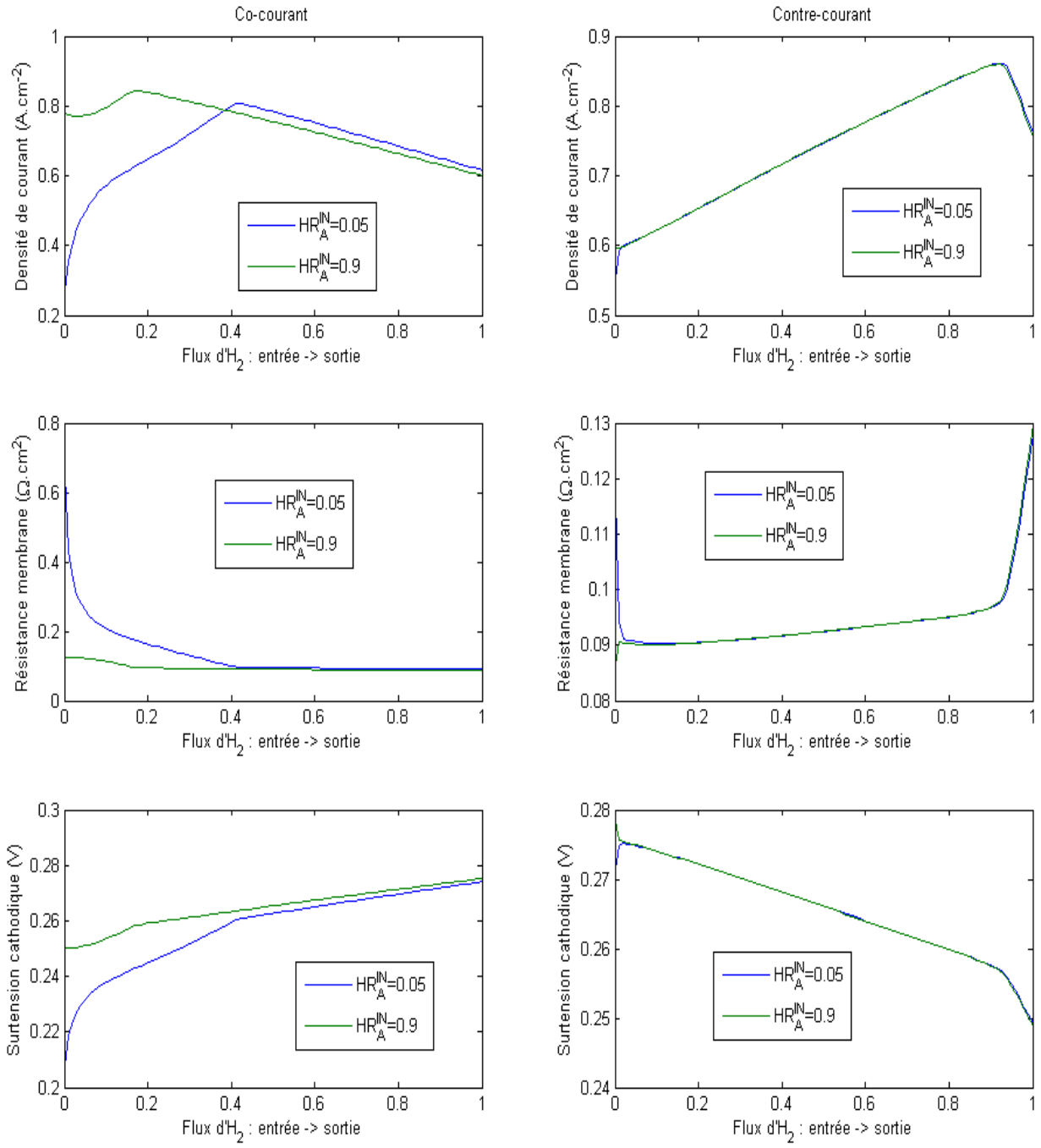


Figure 4.25: Comparaison des profils de courant locaux pour $HR_A^{IN}=5\%$ *et* $HR_A^{IN}=90\%$ *à co- et contre-courant.*

2.2.1.2. Influence sur la gestion globale de l'eau

La variation du coefficient de transport de l'eau avec l'humidité de l'hydrogène entrant a la même allure pour les deux stratégies d'alimentation. La quantité d'eau traversant la membrane de la cathode vers l'anode diminue au fur et à mesure que l'eau introduite dans la pile en accompagnement de l'hydrogène entrant augmente. Le coefficient de transport devient négatif lorsque l'humidité relative de l'hydrogène est supérieure à 30%. Un coefficient de transport ($\alpha-\alpha_0$) négatif indique que la quantité d'eau sortant du canal anodique est inférieure à la quantité d'eau qui a

été utilisée pour humidifier l'hydrogène entrant. Les échanges d'eau dans l'épaisseur de la pile se font alors globalement de l'anode vers la cathode. L'hydrogène étant plus humidifié, il atteint rapidement la saturation et l'eau alors présente est utilisée pour humidifier le compartiment cathodique de la pile dans lequel atteindre la saturation est plus difficile car les débits de gaz sont plus grands du fait de la présence de l'azote. En effet, pour une pile fonctionnant à $0{,}5\,A.cm^{-2}$ dans les conditions standards définie précédemment, le débit d'alimentation en hydrogène est de $3{,}6.10^{-3}\,L.min^{-1}.cm^{-2}$ et le débit d'alimentation en air est de $13.10^{-3}\,L.min^{-1}.cm^{-2}$.

α_0 représente la quantité d'eau introduite l'hydrogène alimentant la pile varie donc avec HR_A^{IN}. Lorsque la température est fixée à 70°C comme c'est le cas ici, si HR_A^{IN} augmente de 0 à 100%, α_0 passe de 0 à 30%. Il est intéressant de noter que lorsque $HR_A^{\mathrm{IN}}=100\,\%$ le coefficient de transport $\alpha-\alpha_0$ atteint $-25\,\%$ à contre-courant et $-22\,\%$ à co-courant. Ainsi, le flux d'eau sortant de l'anode α ne correspond qu'à 5% (ou 8%) du flux total produit par la pile.

2.2.2. Humidité relative de l'air entrant (HRc)

La partie droite de la Figure 4.24 représente l'évolution de la densité de courant moyenne fournie par la pile et du coefficient de transport de l'eau en fonction de l'humidité relative de l'air entrant pour les deux stratégies d'alimentation.

2.2.2.1. Influence sur la densité de courant

A co et à contre-courant, les évolutions du courant avec l'humidité relative de l'air entrant dans la pile ont globalement la même allure avec toujours des valeurs plus grandes pour la configuration contre-courant. Le courant augmente quand l'humidité relative de l'air injecté augmente. Cependant, pour les humidités relatives supérieures à 70%, les deux stratégies présentent un comportement différent. A co-courant, le courant continue à augmenter, alors qu'à contre-courant, la densité de courant décroit légèrement. On observe un maximum de courant produit égal à $0{,}74\,A.cm^{-2}$ pour $HR_C^{\mathrm{IN}}=70\,\%$. Pour $HR_C^{\mathrm{IN}}=100\,\%$, les deux stratégies d'alimentation délivrent quasiment le même courant ($0{,}717\,A.cm^{-2}$ à co-courant et $0{,}724\,A.cm^{-2}$ à contre-courant).

Les distributions de courant, les résistances de membrane et les surtensions cathodiques calculées avec $HR_C^{\mathrm{IN}}=10\,\%$ et $HR_C^{\mathrm{IN}}=90\,\%$ sont présentées sur la Figure 4.26 et permettent d'expliquer les variations globales observées. Les résultats obtenus à contre-courant pour une humidité relative égale à 70% ont été ajoutés car ils correspondent au point de fonctionnement qui donne la densité de courant maximum.

L'augmentation de la densité de courant produit provient majoritairement de la diminution de la résistance de la membrane avec l'augmentation de la quantité d'eau introduite dans la pile avec l'air. A co-courant comme à contre-courant la résistance de membrane est faible et quasiment uniforme dans toute la pile lorsque $HR_C^{\mathrm{IN}}=90\,\%$.

La quantité d'eau étant plus importante, les surtensions cathodiques dues à la diffusion des réactifs dans l'électrode sont plus importantes lorsque l'air entrant dans la pile est plus humide. Cependant, l'impact de l'engorgement reste moindre par rapport à l'effet de la résistance de la membrane. A co-courant la différence maximale entre les surtensions de concentration obtenues pour $HR_C^{\mathrm{IN}}=10\,\%$ et pour $HR_C^{\mathrm{IN}}=90\,\%$ est de 0,06V alors que la différence entre les surtensions ohmiques obtenues pour ces deux simulations peut atteindre 0,12V. L'effet limitant de la membrane sèche reste donc prédominant devant les effets d'engorgement. Cependant, à contre-courant, l'eau est beaucoup plus présente et, à partir de $HR_C^{\mathrm{IN}}=70\,\%$ la membrane est presque parfaitement humidifiée et la valeur

de sa résistance ne varie plus ($R_m = 0{,}379\,\Omega.cm^2$ pour $HR_C^{IN} = 10\%$, $R_m = 0{,}128\,\Omega.cm^2$ pour $HR_C^{IN} = 70\%$ et $R_m = 0{,}109\,\Omega.cm^2$ pour $HR_C^{IN} = 90\%$). Les surtensions cathodiques en revanche continuent à augmenter et la densité de courant moyenne diminue alors.

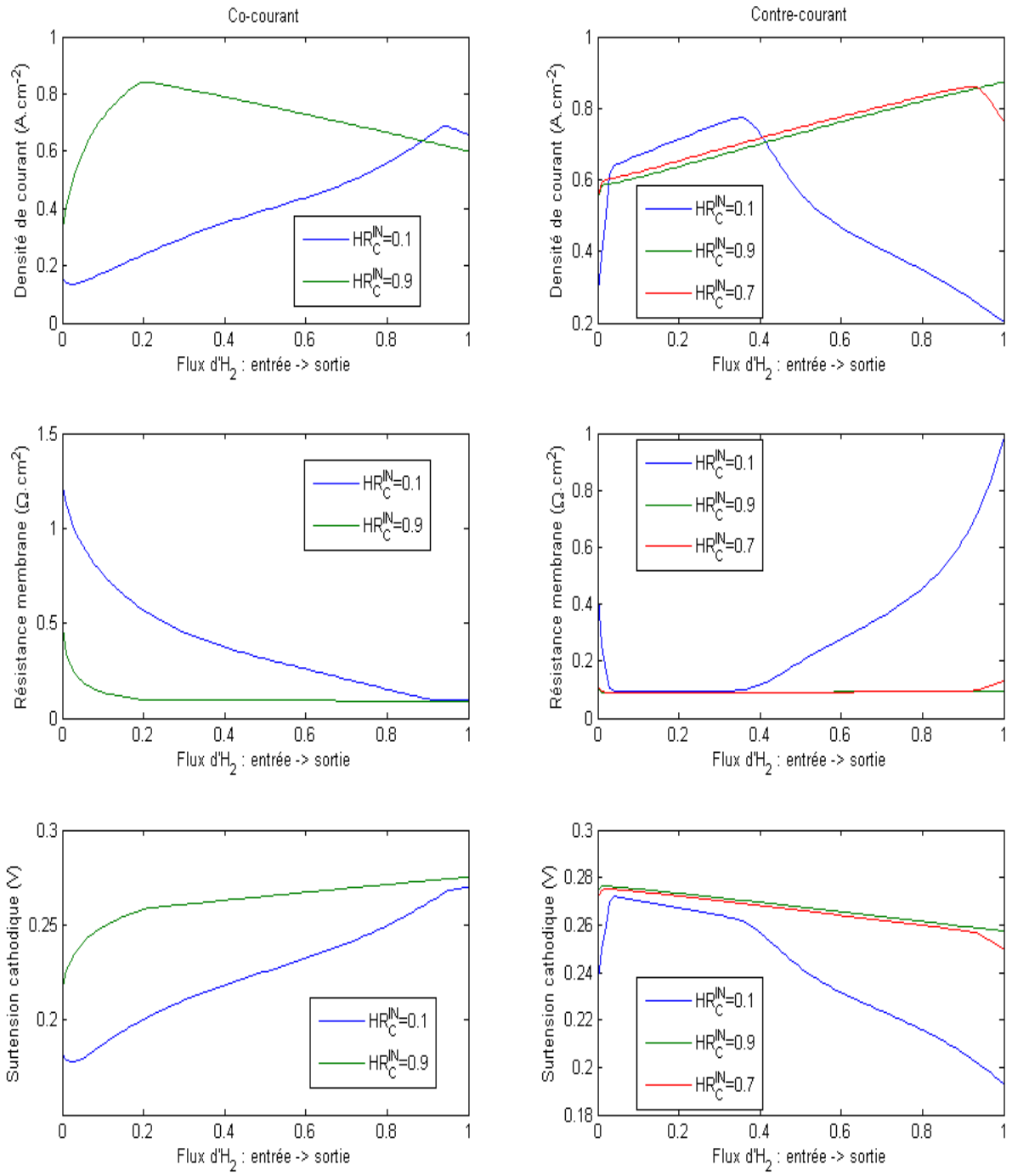


Figure 4.26: Comparaison des profils de courant locaux pour $HR_C^{IN} = 10\%$ et $HR_C^{IN} = 90\%$ à co- et contre-courant.

Une augmentation de la densité de courant avec l'augmentation de HR_C^{IN} a aussi été relevé par Liu et al. [104]. Leur modèle présente une forte augmentation des phénomènes d'engorgement lorsque HR_C^{IN} augmente. Natarajan et Nguyen [110] montrent aussi la même relation de dépendance entre

HR_C^{IN} et la densité de courant produit. Les courbes de polarisation qu'ils présentent indiquent que dans leur modèle, l'augmentation de HR_C^{IN} influence l'intégralité de la pile et pas seulement l'engorgement des électrodes.

2.2.2.2. Influence sur la gestion globale de l'eau

A co-courant, le coefficient de transport de l'eau $\alpha-\alpha_0$ varie peu : il passe de 5 à 7% lorsque l'humidité relative de l'air entrant passe de 0 à 100%. En valeur absolue, il est globalement plus faible que dans le cas de HR_A variable.

Dans le cas où $HR_C^{IN}=90\%$, la quantité d'eau injectée avec l'air entrant correspond à 50% de l'eau totale présente dans la pile. Lorsque $HR_C^{IN}=10\%$ l'eau d'humidification de l'air ne correspond qu'à 4% de la quantité totale d'eau dans la pile. Mais bien que la quantité d'eau présente dans le compartiment cathodique atteigne des valeurs importantes, seule une faible quantité traverse la membrane et sort de l'anode. Ainsi, à co-courant, l'injection massive d'eau dans l'air d'alimentation ne provoque pas une augmentation importante de la proportion d'eau sortant à l'anode.

A contre-courant, la variation du coefficient de transport de l'eau dans la pile en fonction de l'humidité relative de l'air entrant présente trois phases :

- Pour $HR_C^{IN}<30\%$, $\alpha-\alpha_0$ est négatif. Globalement, l'eau traverse alors la membrane de l'anode vers la cathode et à la sortie du canal anodique, la quantité d'eau est moins importante qu'à l'entrée. Puisqu'à contre-courant la sortie de l'anode correspond à l'entrée de l'air, lorsque l'air entrant est sec, une partie de l'humidité contenue dans l'hydrogène sortant est utilisée pour humidifier l'air sec entrant.
- Pour $30\%<HR_C^{IN}<80\%$, le coefficient $\alpha-\alpha_0$ est positif et augmente avec l'humidité relative de l'air entrant : lorsque l'humidité relative de l'air entrant augmente, le flux d'eau de l'anode vers la cathode n'est plus nécessaire.
- Lorsque l'air entre dans la pile avec une humidité relative supérieure à 80%, le coefficient de transport se stabilise autour de 4,5%. Comme expliqué précédemment, à contre-courant et pour $HR_C^{IN}>70\%$, la résistance de la membrane est presque uniforme dans toute la pile et ne varie plus en fonction de l'humidité relative de l'air entrant. Les flux dans la membrane et dans la GDL anodique ne varie alors plus beaucoup en fonction de HR_C^{IN}. La production interne se stabilise (diminue légèrement).

L'augmentation du coefficient de partage $\alpha-\alpha_0$ avec HR_C^{IN} a aussi été relevé expérimentalement par Colinart [36]. Les valeurs relevés varient autour de 20% et sont donc très supérieures à celles obtenues ici.

2.3. Variation des stœchiométries

Dans cette partie, de la même manière que pour les humidités relatives des gaz entrant, l'impact des stœchiométries des gaz sur les performances électriques et sur le coefficient de transport de l'eau est présenté. Là encore, les résultats pour une alimentation à co-courant et une alimentation à contre-courant sont comparés.

Dans un premier temps les variations en fonction de la stœchiométrie de l'hydrogène sont étudiées. On réalise alors des simulations où la stœchiométrie de l'hydrogène varie entre 1 et 3. L'humidité relative de l'air entrant est fixée à 70%, celle de l'hydrogène est de 10% et la stœchiométrie de l'air reste fixée à 2. La tension aux bornes de la pile est égale à 0,7V et la température de la pile est égale

à 70°C. La partie gauche de la Figure 4.27 représente le coefficient de transport de l'eau et la densité de courant pour ces simulations, à co-courant et à contre-courant.

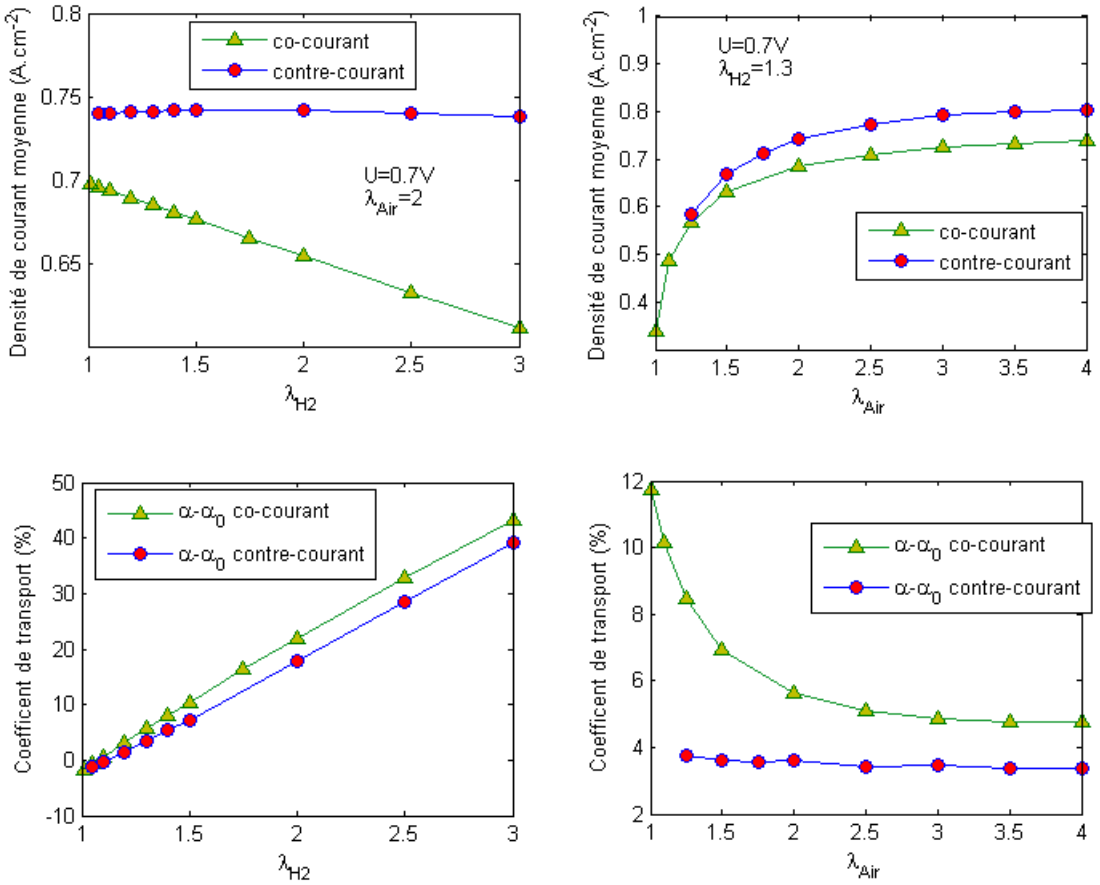


Figure 4.27: Variations des coefficients de transport et des densités de courant moyennes en fonction des stœchiométries des gaz. Comparaison des résultats à co- et à contre-courant.

Sur la partie droite de la Figure 4.27 les simulations semblables sont réalisées en faisant varier la stœchiométrie de l'air entre 1,1 et 4. La stœchiométrie de l'hydrogène est alors fixée à 1,3.

2.3.1. Stœchiométrie de l'hydrogène

2.3.1.1. Influence sur la densité de courant

Pour une pile alimentée à co-courant, la densité de courant diminue lorsque la stœchiométrie d'hydrogène augmente. Les variations ne sont cependant pas très importantes : la densité de courant est de $0{,}697\,A.cm^{-2}$ pour $\lambda_{H_2}=1$ et $0{,}61\,A.cm^{-2}$ pour $\lambda_{H_2}=3$. La Figure 4.28 représente les distributions de courant, les résistances électriques et les surtensions cathodiques dans deux cas extrêmes de fonctionnement et pour chacune des stratégies d'alimentation. Lorsque la stœchiométrie d'hydrogène est faible ($\lambda_{H_2}=1{,}1$), le flux d'hydrogène dans le canal anodique est faible et l'eau apparaît rapidement. La résistance de la membrane est donc plus faible que pour $\lambda_{H_2}=3$ mais les surtensions cathodiques sont plus importantes. La différence moyenne entre les surtensions cathodiques à $\lambda_{H_2}=3$ et $\lambda_{H_2}=1{,}1$ est de $0{,}01\,V$ alors que la différence moyenne qu'engendre la variation de stœchiométrie sur les surtensions ohmiques est de $0{,}016\,V$. La meilleure humidification de la membrane aux faibles stœchiométries d'hydrogène l'emporte sur l'engorgement

et les densités de courant diminuent lorsque la stœchiométrie augmente.

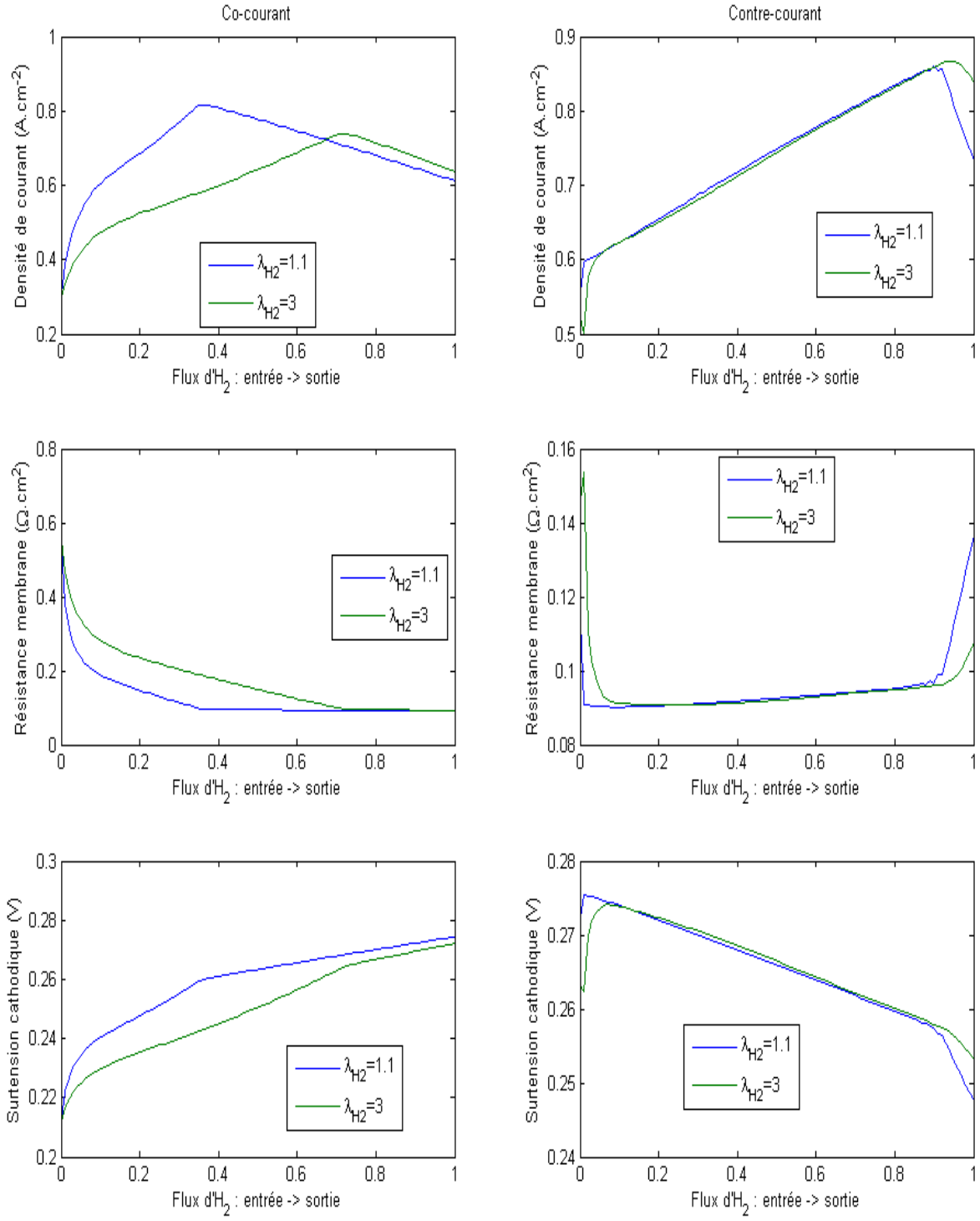


Figure 4.28: Comparaison des profils de courant locaux pour $\lambda_{H_2}=1{,}1$ *et* $\lambda_{H_2}=3$ *et à co- et contre-courant.*

A contre-courant, le courant produit par la pile ne varie pas significativement en fonction de la stœchiométrie d'hydrogène. De la même manière que lors de la variation de l'humidité relative (cf. 2.2.1.1.), que la stœchiométrie soit faible ou élevée, l'hydrogène entrant est très rapidement humidifié par l'air humide sortant de la pile et la distribution en eau et en courant, ne varie presque pas quand la stœchiométrie de l'hydrogène augmente. De faibles variations sont visibles aux

extrémités des canaux d'alimentation : à stœchiométrie élevée la résistance de la membrane est élevée en entrée du canal anodique (le fort débit de gaz sec entrant est plus difficile à humidifier (cf. équation (2.72)) – à stœchiométrie faible, la résistance de la membrane est élevée en sortie du canal anodique (l'hydrogène sortant est saturé et est séché par l'air entrant ; le flux d'hydrogène est plus faible et l'hydrogène s'assèche plus efficacement).

2.3.1.2. Influence sur la gestion globale de l'eau

Que la pile soit alimentée à co-courant ou à contre-courant le coefficient de transport $\alpha-\alpha_0$ varie de la même manière en fonction de la stœchiométrie en hydrogène. La quantité d'eau traversant la membrane augmente quasi-linéairement avec la stœchiométrie d'hydrogène. Le coefficient de transport atteint 40% (40% de l'eau produite traverse la membrane et sort du canal anodique) pour une stœchiométrie en hydrogène de 3.

Pour les très faibles stœchiométries ($\lambda_{H_2} \leq 1,1$), $\alpha-\alpha_0$ est négatif et l'eau va globalement de l'anode vers la cathode. En effet, dans ces conditions, le flux d'hydrogène est faible et l'eau est alors très présente. Une différence d'humidité relative et/ou de saturation importante se créé entre l'anode et la cathode et le flux d'eau va globalement dans ce sens.

Pour les plus grandes stœchiométries, le flux d'hydrogène augmente dans le canal anodique et la quantité d'eau diminue (le flux d'hydrogène diminue moins vite du fait de la consommation et à flux d'eau égal, la saturation est atteinte moins rapidement (cf. équation (2.72))). Le flux d'eau est alors globalement orienté de la cathode vers l'anode et augmente au fur et à mesure que la stœchiométrie (et le flux) d'hydrogène augmente.

Colinart [36] a observé expérimentalement la même dépendance du coefficient de transport à la stœchiométrie d'hydrogène. Cette fois encore, les valeurs du coefficient qu'il mesurait était très supérieures à celle obtenues ici.

2.3.2. Stœchiométrie de l'air

Sur la partie droite de la Figure 4.27, l'évolution de la densité de courant moyenne et du coefficient de transport sont tracées en fonction de la stœchiométrie de l'air pour chaque stratégie d'alimentation.

2.3.2.1. Influence sur la densité de courant

Pour chacune des stratégies d'alimentation, l'allure de la variation du courant produit par la pile en fonction de la stœchiométrie de l'air est la même. Le courant augmente fortement pour les stœchiométries inférieures à 2,5 puis l'augmentation est plus lente. A co-courant, la densité de courant pour $\lambda_{Air}=1$ est de $0,34\,A.cm^{-2}$. Elle atteint $0,71\,A.cm^{-2}$ lorsque $\lambda_{Air}=2,5$ et, pour $\lambda_{Air}=4$ la densité de courant est de $0,74\,A.cm^{-2}$.

Sur la Figure 4.29, les distributions de courant, les surtensions cathodiques et les résistances de membrane pour $\lambda_{Air}=1$, $\lambda_{Air}=2,5$ et $\lambda_{Air}=4$ sont tracées.

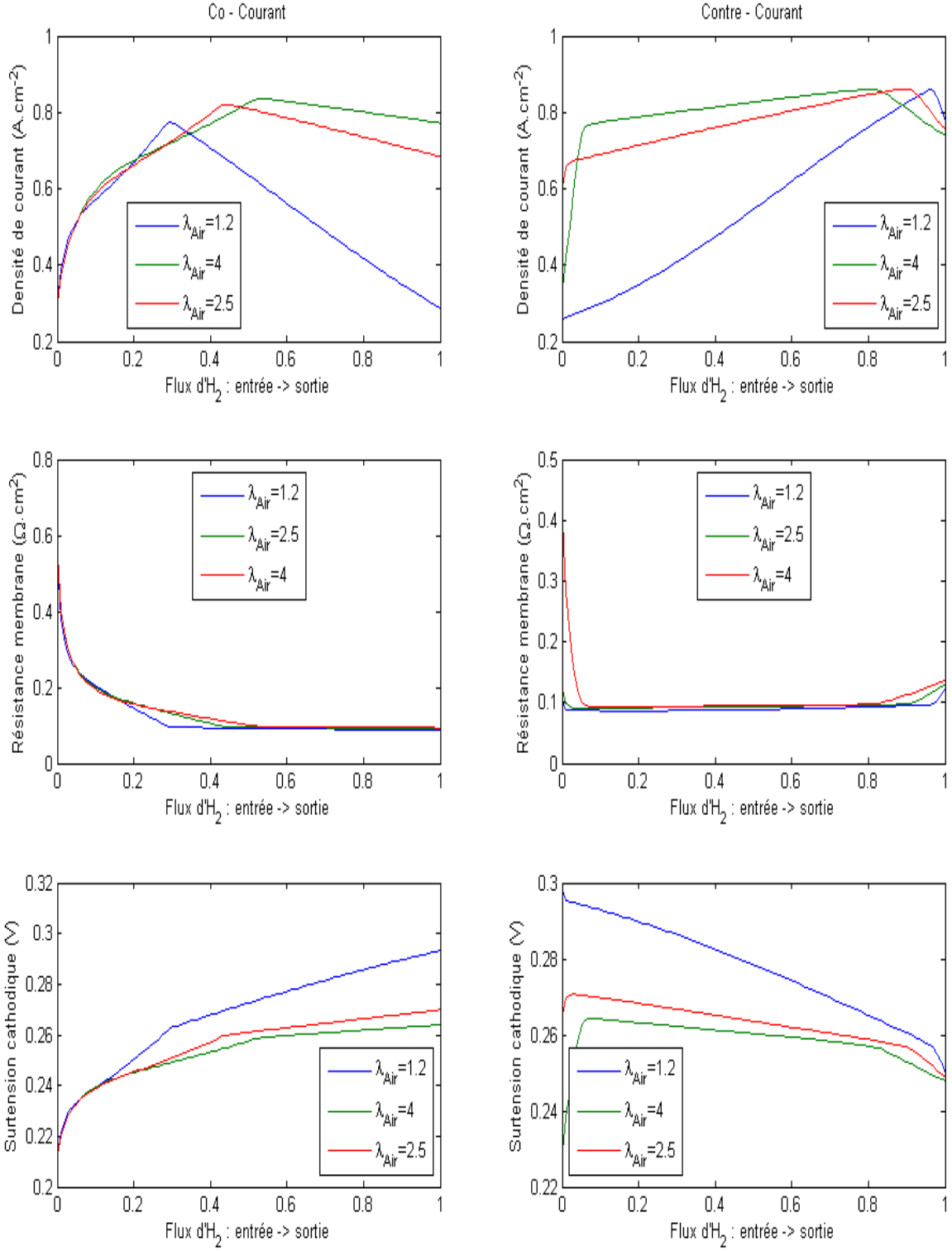


Figure 4.29: Comparaison des profils de courant locaux pour $\lambda_{Air}=1{,}2$, $\lambda_{Air}=4$ *et* $\lambda_{Air}=2{,}5$ *à co- et contre-courant.*

Que ce soit à co-courant ou à contre- courant, les profils de résistance de membrane le long de la pile varient très peu avec la stœchiométrie d'air mais on peut noter qu'elles sont d'autant plus faibles que la stœchiométrie de l'air est faible. Les variations de la densité de courant moyenne sont principalement liées aux variations de la surtension cathodique. Pour les faibles stœchiométries, le flux d'air dans le canal cathodique est faible et l'eau apparaît rapidement et s'accumule dans le compartiment cathodique. Les surtensions sont alors importantes et le courant produit diminue le

long du parcours de l'air. De plus, à faible stœchiométrie, l'écoulement d'air s'appauvrit rapidement en oxygène et cet effet qui vient s'ajouter à l'augmentation de la quantité d'eau liquide présente à l'électrode contribue à l'augmentation de la surtension. Avec l'augmentation de la stœchiométrie, le flux d'air augmente et facilite l'évacuation de l'eau présente dans la pile. Les surtensions cathodiques diminuent et la densité de courant produit augmente. A partir d'une stœchiométrie d'air suffisante ($\lambda_{Air} > 2{,}5$), l'influence de l'augmentation du débit d'air sur les surtensions cathodiques est moindre. Elles continuent de diminuer mais de manière beaucoup moins significative. L'air atteint en quelque sorte sa capacité maximale d'extraction d'eau de la pile.

D'une façon générale, quand la stœchiométrie de l'air est faible, les effets d'engorgement des électrodes engendrent des variations importantes de la densité de courant.

Les variations de la densité de courant moyenne en fonction de la stœchiométrie en air à co-courant ont aussi été présentées par Liu et al [104]. Comme ici, elle augmente lorsque le débit d'air augmente. Les courbes de polarisation illustrant leur article montrent que cette augmentation est principalement due à l'augmentation des effets d'engorgements lorsque λ_{Air} diminue.

2.3.2.2. Influence sur la gestion globale de l'eau

Pour une pile alimentée à co-courant, le coefficient de transport $\alpha - \alpha_0$ diminue fortement lorsque λ_{Air} passe de 1 à 2,5 (passage de 12 à 5%). Pour les stœchiométries d'air supérieures à 2,5 le coefficient de transport diminue légèrement et atteint 4,8% pour $\lambda_{Air} = 4$. Dans tous les cas, il est positif.

Lorsque les stœchiométries et donc le débit d'air sont faibles, la quantité d'eau dans le compartiment cathodique est grande et un flux d'eau important traverse la membrane pour sortir par le canal anodique. Lorsque le flux d'air augmente, il peut emmagasiner plus d'eau avant d'être saturé (cf. équation (2.72)). Il y a alors moins d'eau qui traverse la membrane pour rejoindre le canal anodique.

Pour les stœchiométries d'air supérieures à 2,5, la densité de courant produit varie peu et donc la quantité d'eau produite ne varie pas non plus. La quantité d'eau traversant la membrane reste alors à peu près la même.

A contre-courant, le coefficient $\alpha - \alpha_0$ ne varie pas significativement avec l'augmentation de la stœchiométrie d'air et sa valeur reste autour de 3,5%. A la sortie de l'hydrogène (à l'entrée d'air donc), la teneur en eau (humidité relative ou saturation) dans le compartiment cathodique est la même lorsque la stœchiométrie en air varie (le débit en air augmente mais son humidité relative est constante). Le coefficient de transport de l'eau reste donc globalement constant.

Les expériences menées par Colinart [36] montrent une similitude avec les résultats obtenus ici à contre-courant : le coefficient de transport varie très peu avec la stœchiométrie de l'air.

2.4. Variation de la température

La température de la pile a une grande influence sur ses performances électriques. Dans cette partie, l'évolution de la densité de courant moyenne produite par une pile en fonction de sa température est étudiée. Les variations du coefficient de transport en fonction de la température sont aussi présentées. Dans les simulations suivantes seule la température de la pile est modifiée (de 30°C à 90°C), les autres grandeurs opératoires sont fixées aux valeurs standards indiquées dans le Tableau 4.1.

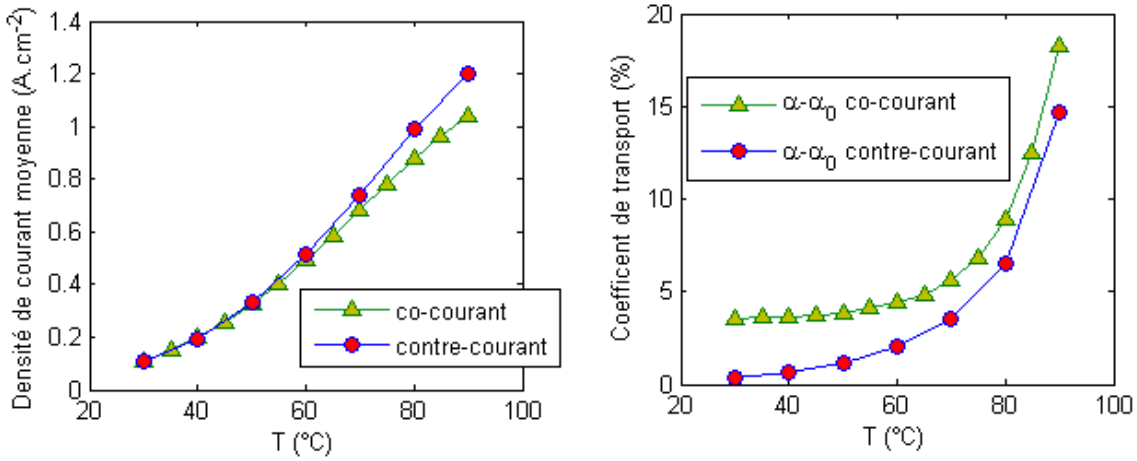


Figure 4.30: Variations des coefficients de transport et des densités de courant moyennes en fonction de la température d'entrée de la pile. Comparaison des résultats à co- et à contre-courant.

La Figure 4.30 représente les variations des coefficients de transport et des densités de courant en fonction de la température de la pile pour les deux stratégies d'alimentation.

2.4.1. Influence sur la densité de courant

A co-courant et à contre-courant le courant produit par la pile évolue de la même manière en fonction de la température. Les densités de courant augmentent fortement avec la température. Dans le cas d'une alimentation à co-courant, une pile fonctionnant à 30°C produit une densité de courant de $0{,}1\,A.cm^{-2}$ et à 90°C, elle atteint 1A.cm^{-2}.

Une différence notable entre les deux stratégies n'est visible que lorsque la pile fonctionne à une température supérieure à 60°C. Dans ce cas, la densité de courant est plus élevée à contre-courant et l'écart entre les deux stratégies d'alimentation augmente avec la température. A 90°C une pile alimentée à contre-courant produit un courant égal à $1{,}2\,A.cm^{-2}$.

La Figure 4.31 présente les distributions de courant, les surtensions cathodiques et les résistances de membrane obtenues à 50°C, à 70°C et à 90°C pour les deux stratégies d'alimentation.

L'augmentation de la température a un effet important sur les surtensions cathodiques. Aux basses températures, l'eau liquide est plus facilement présente du fait de la diminution de la pression de vapeur saturante et cela favorise l'engorgement des électrodes. De plus la densité de courant d'échange diminue avec la température et contribue à l'augmentation de la surtension cathodique.

L'augmentation de la densité de courant avec la température entraine une plus grande production d'eau à la cathode ce qui compense l'assèchement de la membrane que pourrait engendrer une température élevée. De plus, la conductivité ionique du polymère augmente avec la température.

Finalement, à co- et à contre-courant, la résistance de la membrane varie peu avec la température. Entre 50°C et 90°C la résistance moyenne de la membrane passe de $0{,}130\,\Omega.cm^2$ à $0{,}136\,\Omega.cm^2$ pour une simulation à co-courant et de $0{,}112\,\Omega.cm^2$ à $0{,}098\,\Omega.cm^2$ à contre-courant. La résistance de la membrane augmente légèrement à co-courant alors qu'elle diminue à contre-courant. A contre-courant la membrane est parfaitement hydratée et sa résistance diminue sous l'action de l'augmentation de la conductivité ionique avec la température. A co-courant, l'augmentation de la conductivité ionique avec la température est contre-balancée par la diminution de la quantité d'eau et donc de l'hydratation de la membrane quand la température augmente.

Ces résultats correspondent à ceux présentés pas Natarajan et Nguyen [110] à de plus basses températures : malgré l'assèchement, plus la température est élevée, plus la densité de courant est forte.

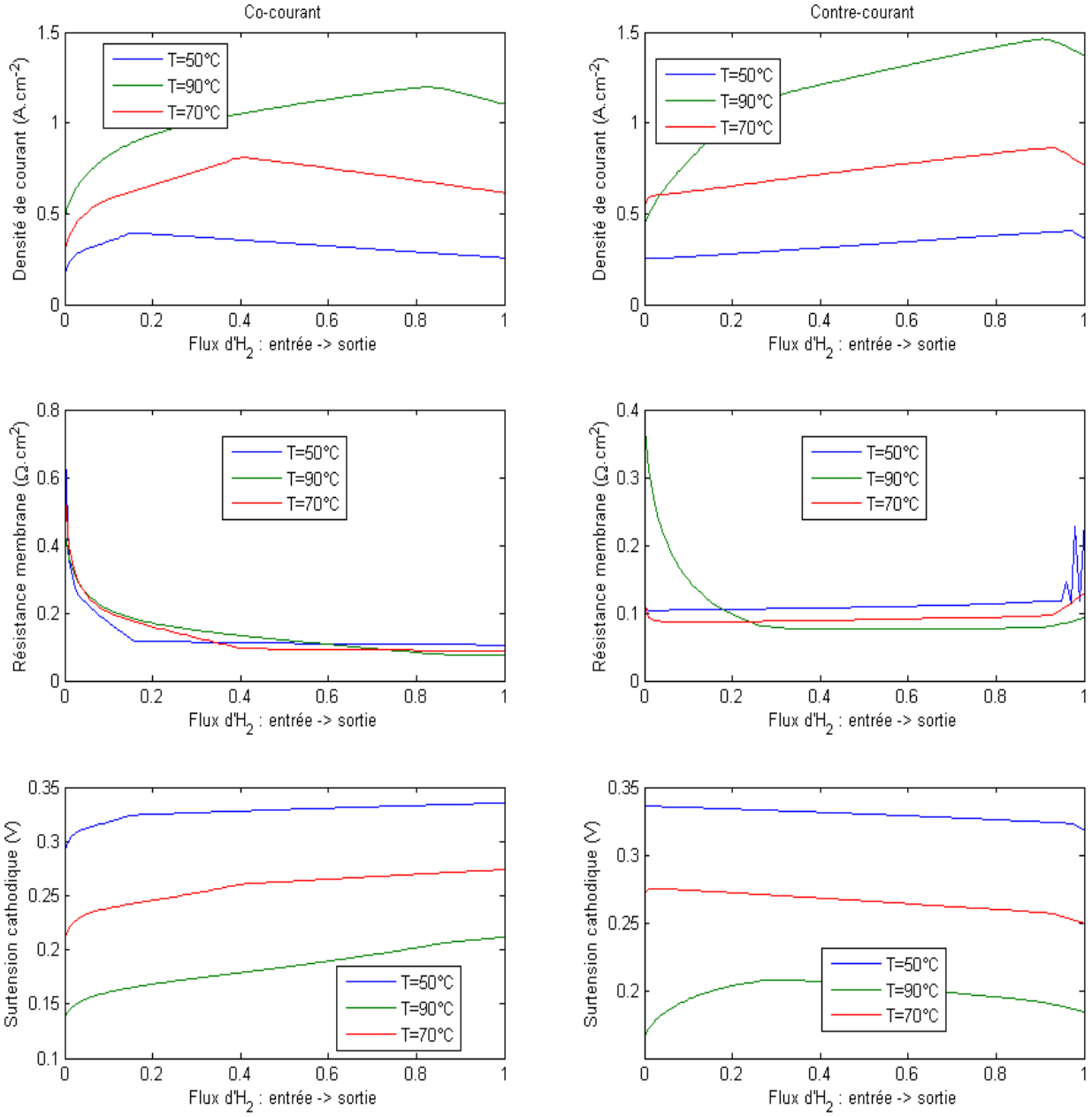


Figure 4.31: Comparaison des profils de courant locaux pour T=50°C, T=90°C et T=70°C à co- et contre-courant.

2.4.2. Influence sur la gestion globale de l'eau

Le coefficient de transport de l'eau $\alpha-\alpha_0$ varie avec la température de la même manière pour les deux stratégies d'alimentation. $\alpha-\alpha_0$ augmente lentement lorsque la température est inférieure à 65°C. Pour les températures supérieures à 65°C, la quantité d'eau traversant la membrane et sortant par le canal anodique augmente plus fortement. A co-courant, le coefficient de transport passe de 3,5% à 4,4% lorsque la température passe de 30 à 60°C et il atteint 18,2% à 90°C.

Il faut cependant noter qu'augmenter la température de fonctionnement de la pile nécessite d'ajuster les débits d'eau d'humidification pour que l'humidité des gaz reste inchangée. Côté anode, cet ajustement du débit d'eau entrant dans la pile en accompagnement de l'hydrogène est pris en compte dans α_0 (α_0 est indépendant de la densité de courant et augmente avec *T*)

De plus, puisque la densité de courant augmente avec *T*, les débits de gaz entrant sont également plus grands pour assurer une stœchiométrie identique dans chaque cas.

Si on compare les résultats de la Figure 4.30 avec ceux de la Figure 4.23 qui donnent la variation du coefficient de partage de l'eau en fonction de la densité de courant à *T* fixée, on voit clairement que sur la plage des densités de courant comprises entre 0 et $1{,}5\,A.cm^{-2}$, les variations de $\alpha-\alpha_0$ ne sont pas les mêmes que celles de la Figure 4.30. L'augmentation de la densité de courant avec la température ne suffit donc pas à expliquer la forme des courbes de la Figure 4.30.

2.5. Conclusion de la partie étude globale

L'ensemble des variations observées concernant le comportement global de la pile est le résultat de la combinaison des phénomènes de transport locaux. Les phénomènes de couplages locaux entre les flux d'eau, les températures et le courant produit par la pile sont très importants et régissent l'intégralité des distributions d'eau, de courant et de chaleur. L'influence de l'apparition d'eau liquide dans la pile a été clairement montrée que ce soit en terme d'hydratation de la membrane ou en terme d'engorgement des sites réactionnels. Les distributions locales ont été analysées ainsi que l'évolution globale des performances électriques et de la répartition de l'eau dans la pile en fonction des conditions de fonctionnement. Différentes géométries d'alimentation en gaz ou de régulation thermique ont été modélisées et leur influence sur les distributions d'eau, de chaleur et de courant ont été présentées.

En conclusion, on note plusieurs résultats intéressants sur l'impact des conditions d'alimentation de la pile :

- A contre-courant, les paramètres de fonctionnement de l'anode HR_A^{IN} et λ_{H_2} ont peu d'influence sur la densité de courant moyenne.
- A co-courant, l'influence des conditions de fonctionnement côté anode sont visibles mais restent de faible amplitude.
- Inversement, les conditions de fonctionnement à la cathode HR_C^{IN} et λ_{Air} ont une influence importante sur la densité de courant, à co- et à contre-courant.
- Les conditions de fonctionnement de la pile en terme de température permettent aussi de faire varier significativement la densité de courant moyenne de la pile. Il est cependant beaucoup plus délicat de changer et réguler la température de fonctionnement d'une pile que les débits et humidités relatives des gaz entrant.
- A contre-courant, la membrane étant très hydratée, les surtensions cathodiques ont une forte influence sur le courant produit. A l'inverse, a co-courant, l'importance de l'humidification de la membrane a un impact supérieure aux surtensions cathodiques.

Concernant la gestion de l'eau dans la pile, l'ensemble des résultats obtenus pour différentes conditions de fonctionnement de la pile montrent que les effets d'hydratation des gaz influencent beaucoup la valeur de $\alpha-\alpha_0$ à co-courant. A contre-courant, le coefficient de transport $\alpha-\alpha_0$ est plus indépendant des conditions d'alimentation de la pile. Par contre, sur l'ensemble des résultats obtenus il n'est pas possible de mettre en évidence avec certitude le transport de l'eau par électro-osmose dans la membrane. Sur la Figure 4.24, $\alpha-\alpha_0$ varie très peu alors que la densité de courant passe de 1,5 à $4\,A.cm^{-2}$. L'augmentation du courant entraine une augmentation du flux électro-

osmotique mais cela n'as pas de répercussions sur le coefficient de partage de l'eau dans la pile. Par ailleurs, la plupart des variations de $\alpha - \alpha_0$ obtenus à contre-courant sont comparables à celles obtenues expérimentalement par Colinart [36] et il n'avait pas non plus réussit à mettre en évidence le transport d'eau par électro-osmose.

3. *Étude de sensibilité*

Durant l'élaboration du modèle plusieurs choix ont été faits. D'une part certains phénomènes ont été simplifiés (transport de l'eau dans la membrane par exemple) et d'autre part, la valeur de certains paramètres a été fixée alors qu'elle n'est pas connue avec certitude (le coefficient de diffusion effectif de l'eau dans les GDL par exemple).

Dans cette partie, une étude de sensibilité des résultats du modèle à la valeur des paramètres est menée. La sensibilité de la densité de courant moyen produit par la pile est calculée pour différents paramètres inconnus, mal-connus ou simplifiés du modèle. La sensibilité du courant moyen I_{moy} à un paramètre b est définie telle que :

$$X_b = \frac{d\, I_{moy}}{d\, b} \tag{4.1}$$

Afin de pouvoir comparer entre elles les sensibilités aux différents paramètres, on utilisera plutôt ici la sensibilité réduite définie telle que :

$$X_b^* = b \frac{d\, I_{moy}}{d\, b} \tag{4.2}$$

La sensibilité réduite s'exprime alors en $A.m^{-2}$ et représente l'impact de la variation du paramètre sur le courant produit. Si la sensibilité réduite X_b^* est positive, une augmentation du paramètre b entraine augmentation de la densité de courant moyenne. Et, à l'inverse, une sensibilité réduite négative est la conséquence d'une diminution de la densité de courant moyenne lorsque le paramètre b augmente.

Les performances de la pile dépendant fortement des conditions de fonctionnement, la sensibilité du modèle aux paramètres de modélisation varie également en fonction des conditions de fonctionnement. Les sensibilités sont alors étudiées en fonction des humidités relatives des gaz entrant, des stœchiométries, de la température et de la tension délivrée par la pile, et autour de leur valeur nominale.

Pour plus de clarté l'étude est divisée en trois parties. Dans un premier temps, la sensibilité du modèle aux paramètres de transport de l'eau est étudiée. L'étude porte ensuite sur les sensibilités aux paramètres liés à la réaction électrochimique. Enfin, l'influence des paramètres géométriques et structuraux des électrodes est analysée.

L'étude de sensibilité est réalisée dans le cas d'une alimentation à co-courant et pour une température uniforme.

3.1. Paramètres de transport

Différents paramètres liés au transport de l'eau dans la pile ont été introduits lors de la construction du modèle. Dans un premier temps, l'épaisseur des matériaux a été supposée connue et fixe. Cependant, une fois assemblées dans une pile à combustible, les GDL ou la membrane peuvent avoir des épaisseurs différentes de celles mesurées « hors pile ». Il est donc intéressant de savoir si

la variation des épaisseurs a une influence importante sur les performances de la pile.

Que ce soit pour le transport de l'eau liquide dans la membrane ou de l'eau vapeur dans les GDL, les coefficients de diffusion de l'eau ont été fixés. Comme écrit précédemment (Chapitre 2 -), dans les piles à combustibles, leurs valeurs ne sont pas connues précisément et restent soumises à discussion. Il est alors nécessaire d'évaluer l'impact des variations de ces paramètres sur le modèle.

Deux hypothèses simplificatrices ont été émises au sujet du transport de l'eau dans la membrane polymère. Ainsi, le coefficient de transport électro-osmotique est considéré constant et égal à 1, et les courbes de sorption ont été linéarisées. La sensibilité du modèle à ces paramètres est alors analysée.

Certains des paramètres évoqués ci-dessus sont corrélés : il n'est donc pas nécessaire d'étudier la sensibilité de chacun. Par exemple, le flux de vapeur dans la GDL est tel que :

$$N_{GDLvap} = \frac{\Delta HR}{R_{GDL}} \tag{4.3}$$

Avec $R_{GDL} = \frac{e_{GDL} RT}{P_{SAT}(T) D_{GDL}}$.

Tant que l'écoulement d'eau se fait uniquement sous phase vapeur, le coefficient de diffusion de l'eau dans la GDL D_{GDL} et son épaisseur e_{GDL} n'interviennent que dans l'écriture du flux d'eau vapeur N_{GDL} . Par définition, la sensibilité réduite du flux vapeur à D_{GDL} et à e_{GDL} s'écrivent :

$$\begin{aligned} X^*_{D_{GDL}}(N_{GDL}) &= D_{GDL} \frac{d N_{GDL}}{d D_{GDL}} \\ X^*_{e_{GDL}}(N_{GDL}) &= e_{GDL} \frac{d N_{GDL}}{d e_{GDL}} \end{aligned} \tag{4.4}$$

En utilisant l'équation (4.1) pour écrire le flux d'eau vapeur, les sensibilités deviennent :

$$\begin{aligned} X^*_{D_{GDL}}(N_{GDL}) &= D_{GDL} \frac{P_{SAT}(T)}{e_{DGL} RT} \Delta HR \\ X^*_{e_{GDL}}(N_{GDL}) &= -e_{GDL} D_{GDL} \frac{P_{SAT}(T)}{e_{DGL}^2 RT} \Delta HR \end{aligned} \tag{4.5}$$

On a alors $X^*_{D_{GDL}}(N_{GDL}) = -X^*_{e_{GDL}}(N_{GDL})$. Ces deux paramètres sont donc corrélés et leur sensibilité sont l'opposé l'une de l'autre.

Finalement, pour l'étude de sensibilité du modèle, les paramètres significatifs sont :

- la résistance au transport de la vapeur d'eau dans les GDL (R_{GDL}),
- le paramètre de transport de l'eau liquide dans les GDL (A_B),
- la résistance au transport de l'eau dans la membrane (R_M)
- et le coefficient de transport électro-osmotique (ξ).

La Figure 4.32 représente les sensibilités à ces 4 paramètres en fonction des paramètres de fonctionnement. Pour une meilleure lisibilité, sur la Figure 4.32, les sensibilités aux paramètres A_B , R_M et ξ sont multipliées par 5.

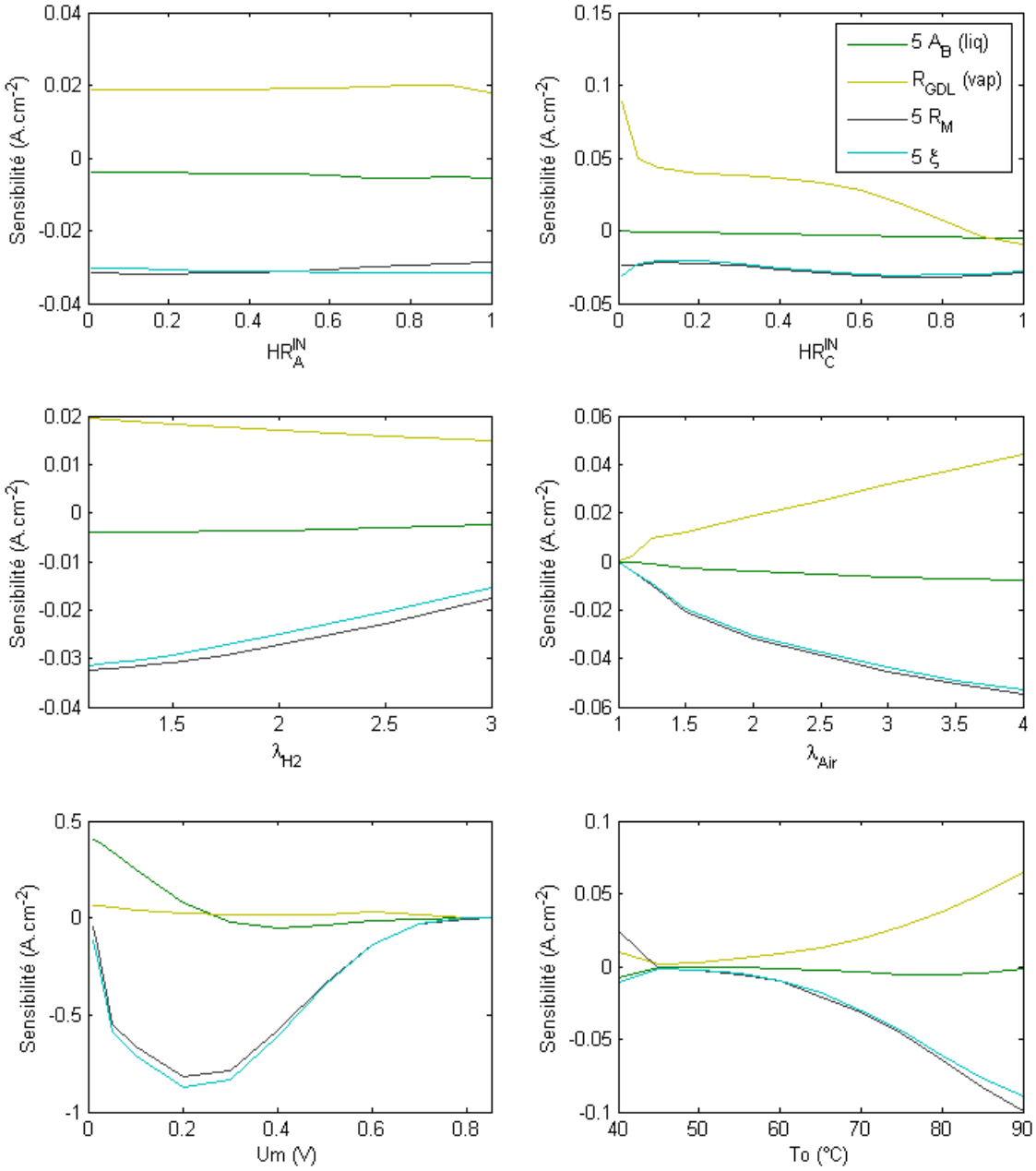


Figure 4.32: Variations de la sensibilité du courant aux paramètres de transport du modèle en fonction des conditions de fonctionnement. (NB : les sensibilités à A_B, R_M et ξ sont multipliées par 5 sur cette figure)

Les sensibilités aux paramètres de transport varient très faiblement avec l'humidité relative de l'hydrogène entrant dans la pile. Quelle que soit l'humidité relative de l'hydrogène entrant, le modèle est principalement sensible au paramètre lié au transport de l'eau vapeur (R_{GDL}). Cette sensibilité reste cependant assez faible. En effet, la sensibilité peut s'assimiler à la variation de courant produit par la pile lorsque le paramètre en question varie. Une sensibilité de $0{,}02\,A.cm^{-2}$ est donc relativement peu importante. Ces résultats sont en parfait accord avec les conclusions de la partie précédente concernant l'influence des conditions de fonctionnement de l'anode (cf. partie 2.2.1.1.) sur la densité de courant produite par la pile : si les paramètres de fonctionnement ont peu d'influence, les paramètres de transport associés n'en ont pas non plus.

Lorsque l'humidité relative de l'air entrant dans la pile varie, les sensibilités au coefficient de transport de l'eau dans la membrane, à l'électro-osmose et au transport de l'eau liquide dans les GDL sont constantes et très faibles (inférieurs à $0{,}01\,A.cm^{-2}$). En revanche, la sensibilité à R_{GDL} est grande et elle décroit quand HR_C^{IN} augmente. Pour des simulations effectuées lorsque HR_C^{IN} est faible, une variation des paramètres constituant R_{GDL} (e_{GDL} et D_{GDL}) peut entrainer une variation significative des performances de la pile. Il apparaît donc important de connaître au mieux la valeur de e_{GDL} et de D_{GDL} lorsque l'on effectue des simulations avec HR_C^{IN} faible. Le maximum de sensibilité reste cependant inférieur à $0{,}1\,A.cm^{-2}$, ce n'est pas négligeable mais ça ne représente pas une grande sensibilité. Pour les fortes humidités relatives en entrée d'air, la valeur de R_{GDL} a peu d'influence sur les performances électriques de la pile ce qui est normal puisque dans ces conditions c'est le transfert de l'eau en phase liquide qui influence le plus la valeur de la densité de courant. Puisque les saturations sont faibles, la sensibilité des résultats à A_B reste faible.

Les variations des sensibilités aux paramètres de transport du modèle avec la stœchiométrie d'hydrogène présentent la même allure que dans le cas où l'humidité relative de l'hydrogène varie. Ainsi, les sensibilités varient très peu et restent très faibles (inférieures à $0{,}02\,A.cm^{-2}$). Si la valeur d'un des paramètres de transport est mal connue ou varie quand la stœchiométrie varie, l'impact sur les simulations ne sera pas majeur. Comme pour HR_A^{IN}, la faible influence des variations de λ_{H_2} sur les densité de courant avait été notée (cf. 2.3.1.1.). Il est donc naturel que les sensibilités aux paramètres de transport varient peu lorsque λ_{H_2} varie.

Lorsque la stœchiométrie de l'air augmente, les sensibilités à R_{GDL}, ξ, A_B et R_M augmentent. La sensibilité maximale est celle à R_{GDL} mais elle reste inférieure à $0{,}05\,A.cm^{-2}$. Les sensibilités du modèle à ξ et R_M sont plus faibles et atteignent un maximum de $0{,}01\,A.cm^{-2}$ pour une stœchiométrie égale à 4. La sensibilité à A_B est environ dix fois plus faible que celles de ξ et R_M.

De la même manière, les sensibilités du modèle aux paramètres de transport en fonction de la température augmentent toutes lorsque la température augmente. Cependant, l'augmentation n'est significative que pour les températures supérieures à 60°C. Ici encore la sensibilité de R_{GDL} est la plus grande et atteint $0{,}06\,A.cm^{-2}$ lorsque la température est de 90°C. Les sensibilités à ξ et R_M sont environ 5 fois plus faibles et la sensibilité à A_B reste négligeable.

Lorsque la tension aux bornes de la pile varie, les sensibilités aux paramètres de transport varient beaucoup plus significativement que lors de la variation des autres paramètres de fonctionnement. Les sensibilités à R_{GDL} (paramètre représentant les transport de vapeur) et à A_B (paramètre représentant le transport d'eau liquide) varient de la même façon : elles sont environ égales à $0{,}1\,A.cm^{-2}$ lorsque $U=0\mathrm{V}$ et décroissent lorsque la tension augmente. A partir de $U=0{,}4\,V$, la sensibilité à A_B est presque nulle : une tension élevée correspondant généralement à une faible densité de courant, les flux d'eau qui circulent dans la pile sont faibles. En revanche, lorsque la tension diminue, la densité de courant est généralement élevée produisant des flux et quantités d'eau plus importants : les paramètres de transport de l'eau ont alors plus d'influence. Les sensibilités aux paramètres de transport de l'eau par diffusion (R_M) et par électro-osmose dans la membrane varient exactement de la même manière et présentent un maximum de sensibilité ($0{,}18\,A.cm^{-2}$) autour de $U=0{,}3\,V$. Plus la tension est faible, plus la densité de courant est élevée et plus la sensibilité de la densité de courant aux paramètres de transport associés est grande. Il est alors surprenant de trouver une sensibilité au coefficient de transport par électro-osmose égale à zéro quand $U=0$.

Pour les tensions supérieures à $0{,}7\,V$, le modèle est relativement peu sensible aux variations des quatre paramètres de transport.

Hormis dans le cas extrême d'une simulation à haute température, grande stœchiométrie d'air, faible

humidité relative de l'air entrant et faible tension, le modèle est finalement peu sensible aux paramètres de transport. Le paramètre lié à la diffusion de l'eau vapeur dans les GDL (correspondant donc à l'épaisseur des GDL et au coefficient de diffusion effectif de la vapeur dans les GDL) est le plus sensible, en particulier aux fortes températures, fortes stœchiométries d'air et faible humidités relative d'air entrant.

Le principal impact des variations ou de la mauvaise connaissance des paramètres de transport est visible pour les faibles tensions (inférieures à 0,4V). Dans ce cas, la sensibilité aux paramètres de transport dans la membrane (ξ et R_M) sont maximum. Les sensibilités restent cependant faibles (inférieures à $0{,}2\,A.cm^{-2}$). Cette étude de sensibilité a été réalisée en faisant varier légèrement la valeur des paramètres autour d'une valeur donnée. Autour de ce point, les variations du paramètre de linéarisation des courbes de sorption (contenus dans R_M) ne change pas significativement les résultats. De même, les variations des coefficients mal connus que sont ξ ou D_{GDL} n'ont pas un impact majeur sur les résultats.

Visuellement, on remarque aussi que le coefficient de transport électro-osmotique ξ et la résistance au transfert diffusif de l'eau dans la membrane R_M semblent être corrélés. Comme expliqué dans la partie Chapitre 2 - 1.2., le flux d'eau total dans la membrane N_m est écrit :

$$N_m = \frac{1}{R_M}\Delta X + \xi\frac{I}{F} \tag{4.6}$$

Les potentiels « X » aux bornes de la membrane et N_m dépendent des flux dans les GDL et donc des paramètres physiques associés. Il n'apparaît alors aucune relation directe permettant de mettre en évidence une corrélation entre R_M et ξ.

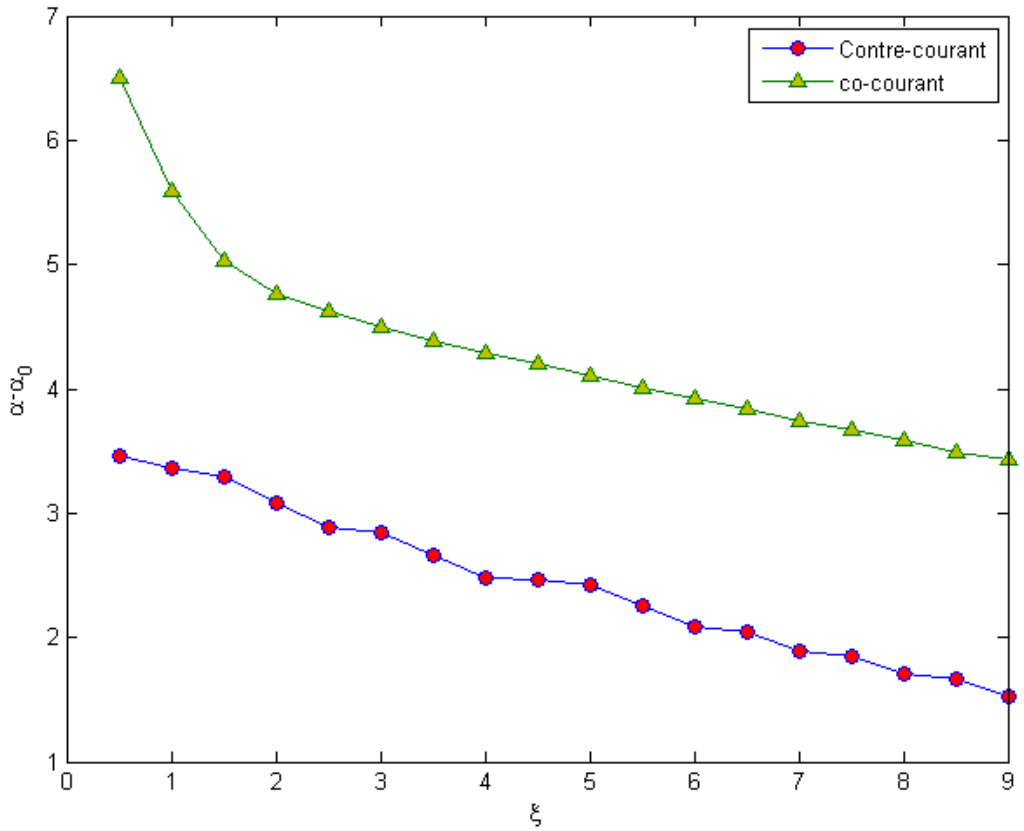


Figure 4.33: Variations du coefficient de transport en fonction du coefficient électro-osmotique à co- et à contre-courant dans le cas standard de fonctionnement. U=0,7V.

Comme décrit précédemment, le modèle semble peu sensible au coefficient électro-osmotique et il est délicat de qualifier les effets du transport par électro-osmose sur la répartition globale de l'eau dans la pile (Chapitre 4 - 2.5.). La Figure 4.33 montre l'évolution du coefficient de transport $\alpha-\alpha_0$ lorsque le coefficient de transport électro-osmotique ξ varie. Les effets d'une grande variation de ξ sur la répartition de l'eau dans la pile reste minimes : si le flux électro-osmotique est multiplié par 5, le coefficient de transport ne diminue que de 1% (à contre-courant $\alpha-\alpha_0=2{,}5\%$ pour $\xi=5$ et $\alpha-\alpha_0=3{,}5\%$ lorsque $\xi=1$).

Il est intéressant de constater que dans tous les cas, les sensibilités à R_M et ξ sont de signes opposés aux sensibilités à R_{GDL}. Ainsi, une augmentation de R_{GDL} entrainera une augmentation de la densité de courant moyenne produite par la pile alors qu'une augmentation de R_M ou ξ la diminuera.

3.2. Paramètres liés aux électrodes

Durant la mise en place du modèle couplant la densité de courant au transport de l'eau présenté précédemment (Chapitre 3 -), plusieurs paramètres ont été introduits. Ces paramètres sont soit liés à la réaction électro-chimique, soit liés à la structure de l'électrode. Dans ces deux cas, les valeurs ne sont pas connues avec précision. En effet, celles-ci peuvent varier selon la méthode de fabrication des électrodes, les conditions de fonctionnement et il est délicat de pouvoir les mesurer lors de l'opération d'une pile à combustible. On s'intéresse alors dans cette partie à l'étude de sensibilité du modèle développé précédemment à ces paramètres.

Le modèle est particulièrement sensible à ces paramètres lorsque la tension aux bornes de la pile varie. Les changements des autres conditions opératoires (HR_A^{IN} , HR_C^{IN} , λ_{Air} , λ_{H_2} ou T) ont une importance moindre (cf. ANNEXE) et, dans cette partie, on présentera les résultats sous forme de courbes de polarisation plutôt que de courbes de sensibilités. Cette représentation permet de mettre clairement en évidence l'impact des paramètres sur les performances de la pile.

Dans un premier temps, l'influence des paramètres propres à la réaction électro-chimique est étudiée. Ensuite, celle des paramètres liés à la structure des électrodes sont présentés.

3.2.1. Réaction électro-chimique

Dans le modèle, 2 paramètres apparaissent dans l'équation du courant produit par la pile pour une tension donnée : le coefficient de transfert de charges (α_C), la densité de courant d'échange à 70°C (j_0^C). Les valeurs utilisées par défaut et listées dans le Tableau 4.1 ont été relevées dans la littérature. Cependant, d'autres références proposent des valeurs relativement différentes de celles présentées ici. Les différences peuvent être très importantes et viennent d'une part de la difficulté de mesurer précisément ces valeurs lors du fonctionnement d'une pile et d'autre part de la façon dont l'électrode est fabriquée (quantité et méthode d'application du platine par exemple). Il est alors intéressant de voir en quoi la variation des paramètres influe sur les performances de la pile.

L'évolution de la tension en fonction de la densité de courant a été calculée pour différentes valeurs de ces paramètres ; elle est représentée sur la Figure 4.34.

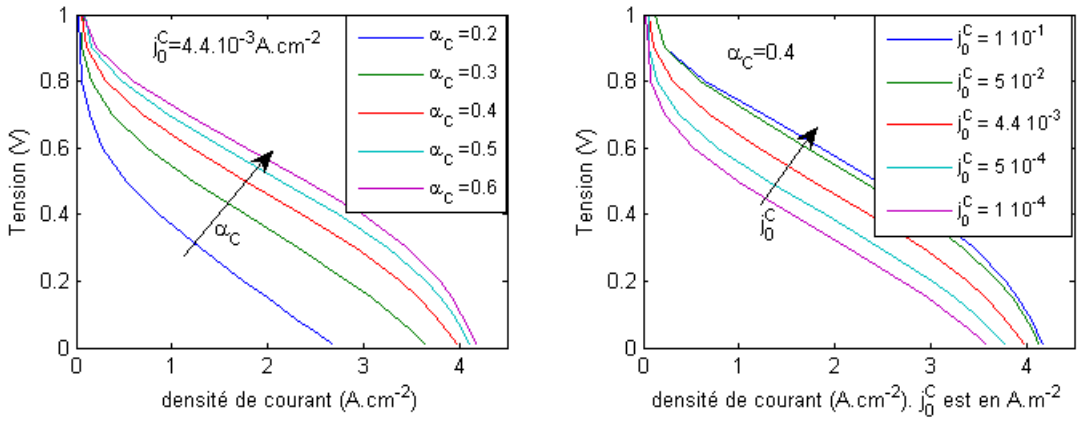


Figure 4.34: Influence des paramètres électro-chimiques de la réaction sur les courbes de polarisation.

L'impact de α_C et j_0^C sur les courbes de polarisation est très important. Le courant maximum (appelé courant d'engorgement ou aussi courant limite dans la littérature), la pente de la partie « linéaire » et l'importance des surtensions d'activation ou de concentration varient.

Lorsque le coefficient de transfert de charges α_C augmente, le courant maximal et donc le courant moyen de la courbe de polarisation augmentent. Plus les valeurs de α_C sont faibles, moins les chutes de potentiels associées aux phénomènes d'engorgement sont visibles. Lorsque α_C diminue, les surtensions d'activation et de concentration augmentent (cf. équation (3.28)). Les surtensions d'activation interviennent principalement dans la première partie de la courbe (fortes tensions et faibles densités de courant) et, dans le cas où $\alpha_C = 0{,}2$ les surtensions d'activations sont tellement importantes que la tension devient nulle avant que les densités de courant soient suffisantes pour que l'effet des surtensions de concentration soit visible.

L'augmentation de la densité de courant d'échange j_0^C entraine naturellement une augmentation globale de la densité de courant produite par la pile. La densité de courant d'échange influe sur le calcul des surtensions d'activation seulement (cf. équation (3.28)) et, plus la densité de courant d'échange est grande, plus les surtensions d'activation sont faibles. On note donc que pour les densités de courant inférieures à $1\,A.cm^{-2}$ la diminution de la tension est bien plus importante pour les faibles valeurs de j_0^C. Ainsi, lorsque la densité de courant passe de 0 à $1\,A.cm^{-2}$, la tension passe de 1,11 à $0{,}5\,V$ pour $j_0^C = 1.10^{-4}\,A.m^{-2}$ et varie entre 1,11 et $0{,}75\,V$ pour $j_0^C = 1.10^{-1}\,A.m^{-2}$. On remarque que la différence entre $j_0^C = 1.10^{-1}\,A.m^{-2}$ et $j_0^C = 5.10^{-2}\,A.m^{-2}$ n'est pas très importante. La surtension d'activation varie de façon logarithmique avec l'inverse de la densité de courant d'échange. Alors, quand j_0^C est très grand, son influence sur la courbe de polarisation devient plus faible.

3.2.2. Structure de l'électrode

Dans l'établissement du modèle de transport de charges, plusieurs paramètres liés à la structure des électrodes ont été introduits. Il est ainsi nécessaire de connaître l'épaisseur de Nafion entourant les agglomérats δ_n, la taille des agglomérats R_0, la porosité des électrodes $\varepsilon_{élec}$ et la rugosité des électrodes γ. Ces paramètres ne sont pas connus avec précision et peuvent :

- dépendre des matériaux choisis.
- ne pas être des variables complètement maitrisées durant la fabrication et dont la valeur ne peut pas être mesurée précisément.

De même, le courant délivré par la pile dépend de la conductivité ionique de la membrane polymère σ_m. Elle varie en fonction de l'électrolyte choisi et, les corrélations utilisées pour calculer sa variation en fonction de sa teneur en eau ou de la température restent des données empiriques.

La Figure 4.35 représente l'impact des paramètres δ_n, R_0, $\varepsilon_{élec}$, γ et σ_m sur la courbe de polarisation.

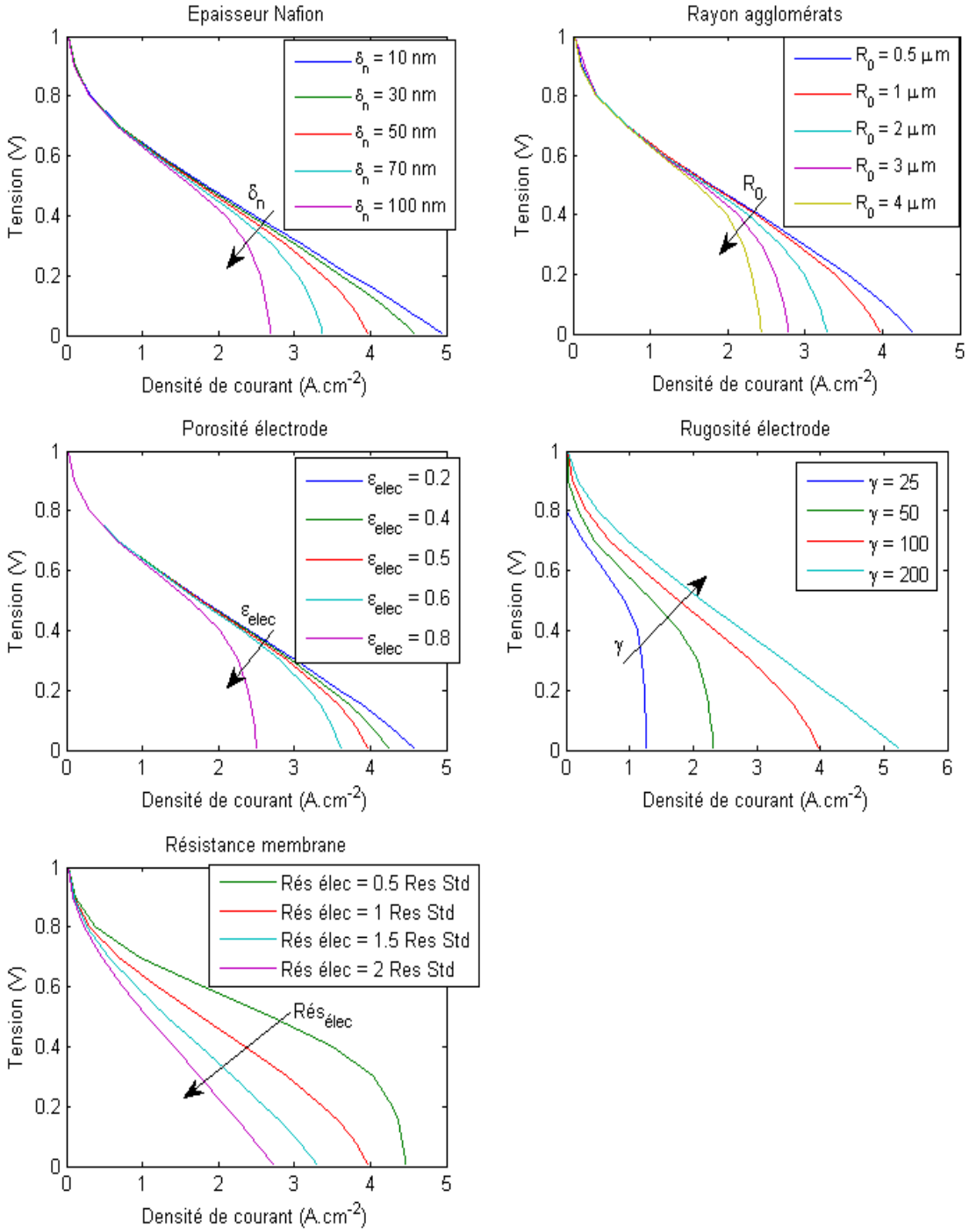


Figure 4.35: Influence des paramètres structuraux de l'électrode sur les courbes de polarisation

La conductivité ionique de la membrane n'étant pas une valeur fixée mais une grandeur calculée en fonction des teneur en eau et de la température, les courbes ont été tracées en faisant varier la résistance de la membrane (directement liée à sa conductivité ionique cf. Chapitre 3 - 2.3.) autour

d'une valeur standard. Cette valeur standard est celle utilisée dans les simulations précédentes (cf. Chapitre 4 -).

On remarque sur la Figure 4.35 que δ_n, R_0 et $\varepsilon_{élec}$ modifient la courbe exclusivement dans sa partie finale liée aux surtensions de concentration (pour les fortes densités de courant).

Lorsque l'épaisseur de Nafion δ_n augmente, le courant maximum diminue. L'augmentation de l'épaisseur de Nafion® qui doit être traversée par l'oxygène pour atteindre le lieu réactionnel diminue la quantité d'oxygène réagissant effectivement et diminue la densité de courant produit. La diffusion de l'oxygène dans les électrodes correspond aux surtensions de concentration et on remarque sur les courbes que ce phénomène s'accentue évidemment avec l'augmentation de δ_n. Lorsque l'épaisseur de Nafion® autour des agglomérats est de $100\,nm$, les chutes de tension liées aux surtensions de concentration sont visibles de $0{,}5\,V$ à $0\,V$. Si $\delta_n = 10\,nm$, la pente de la courbe de polarisation reste environ constante et les phénomènes d'engorgement ne sont pas clairement visibles.

Si l'on considère différentes tailles d'agglomérats, on note que les phénomènes liés à l'engorgement de l'électrode augmentent lorsque le rayon des agglomérats augmente. En effet, sur la Figure 4.35, plus le rayon de l'agglomérat est grand, plus le courant maximal est faible et plus la partie de la courbe liée aux surtensions de concentration est importante. L'épaisseur de l'électrode étant fixée, plus le rayon R_0 est grand, plus le nombre d'agglomérats est faible. La porosité de l'électrode est ici fixée alors, pour une saturation donnée, l'augmentation de R_0 entraine une augmentation de l'épaisseur d'eau présente autour des agglomérats (δ_w) (cf. équation (3.62)). L'augmentation de l'épaisseur δ_w avec R_0 agit sur le courant d'une manière quasi similaire à l'augmentation de δ_n. La différence entre les deux phénomènes provient du fait que l'épaisseur δ_w n'intervient dans le calcul que lorsque de l'eau liquide est présente dans l'électrode.

L'augmentation de la porosité de l'électrode $\varepsilon_{élec}$ entraine une diminution de la densité de courant maximale. On remarque sur la Figure 4.35 que plus la porosité est grande, plus les surtensions de concentration sont importantes : pour $\varepsilon_{élec} = 0{,}8$ ces surtensions sont visibles de $0{,}5\,V$ à $0\,V$; pour $\varepsilon_{élec} = 0{,}5$ la diminution de la tension consécutive à ces surtensions est visible entre $0{,}3\,V$ et $0\,V$. La taille des agglomérats étant fixée, lorsque la porosité augmente, le nombre d'agglomérats diminue. Alors, pour une saturation donnée, l'épaisseur d'eau liquide autour des agglomérats augmente quand la porosité augmente. Les effets d'engorgement sont donc plus importants pour les grandes porosités.

La variation de la rugosité γ de l'électrode a des conséquences très importantes sur l'ensemble de la courbe de polarisation. Par définition, la rugosité représente la surface réactionnelle réelle de la pile par rapport à sa surface géométrique. Le courant local produit dans la pile j est telle que $j = I/\gamma$ (Chapitre 3 - 2.2.) alors, si la rugosité diminue, la densité de courant locale augmente et tous les phénomènes physiques liés à la densité de courant locale sont accentués.

La variation de la résistance de la membrane influence principalement la partie de la courbe correspondant aux pertes ohmiques. Si la résistance électrique de la membrane augmente, les pertes ohmiques sont plus importantes et la tension diminue plus rapidement vers son minimum.

3.3. Conclusion sur l'étude de sensibilité du modèle

Dans l'étude de la sensibilité du modèle aux paramètres de transport, il a été mis en avant que les sensibilités des paramètres de transport dépendaient fortement des conditions opératoires. Ces

résultats vont de paires avec les résultats présentés précédemment où l'on fait varier les conditions opératoires (2.). En effet, si les conditions d'humidification des gaz entrant dans la pile varient, la quantité d'eau dans la pile sera différente et l'influence des paramètres liés au transport de l'eau sera changée.

La partie de l'étude de sensibilité consacrée aux paramètres liés aux électrodes met en avant l'importance de connaître finement ces paramètres. De faibles variations de quelques uns de ces paramètres permet de changer radicalement l'allure de la courbe de polarisation. Alors, d'une part, les performances électriques d'une pile à combustible varient significativement si l'on modifie certains paramètres. Et, d'autre part, si certains paramètres ne sont pas connus précisément, les résultats des simulations peuvent s'avérer très éloignés de la réalité.

Étant donné l'impact des paramètres que nous ne pouvons pas connaître précisément tels que le rayon des agglomérats, l'épaisseur de Nafion ou la rugosité de l'électrode (liée à la surface réactive effective), il sera dans tous les cas possible de faire correspondre des courbes de polarisation expérimentales avec des données de simulations en faisant varier ces paramètres. L'utilisation d'une courbe de polarisation expérimentale pour valider un modèle numérique n'est donc pas suffisante.

4. Conclusion

L'étude approfondie d'un cas de fonctionnement standard a permis de mettre en avant l'influence de l'état hydrique de la pile sur ses conditions locales de fonctionnement et sur sa production de courant. Différentes stratégies d'alimentation et systèmes de gestion de la température dans la pile ont été modélisés. L'influence de la direction d'écoulement des gaz a été mise en avant et on a pu noter qu'une alimentation de la pile à contre-courant permet d'obtenir une distribution hydrique plus homogène et d'améliorer la conductivité ionique de la membrane ; cependant l'eau liquide est plus présente et favorise les phénomènes d'engorgement des sites réactionnels.

Une étude globale des performances a été présentée : en fonction des conditions opératoires et de la stratégie d'alimentation de la pile, le comportement globale de la pile a été expliqué à partir des observations locales de son état hydrique et électrique.

Finalement, les différentes hypothèses ou incertitudes mises en avant durant l'établissement du modèle ont été testées dans une étude de sensibilité. Il apparaît que certaines inconnues relatives aux électrodes ont un impact majeur sur le courant produit et, tant que ces valeurs ne peuvent être déterminées avec certitude, il est délicat de pouvoir corréler précisément des résultats expérimentaux à des résultats de simulation. Il a aussi été relevé que les hypothèses réalisées dans le modèle (linéarisation des courbes de sorptions par exemple) ont une influence sur les résultats mais que cette influence est moins importante que celles dues aux paramètres dont les valeurs ne sont pas sûres.

Chapitre 5 - Diagnostic de fonctionnement : exemples d'utilisation du modèle local

1.Intérêt de la connaissance des conditions locales d'hydratation et de courant dans la pile 149

2.Identification d'un organe défectueux du système.....152

3.Changement des conditions opératoires suite à un défaut de fonctionnement du système de régulation thermique.....157

3.1.Panne du système de régulation thermique : pile sèche.....157

3.2.Panne du système de régulation thermique : pile humide.....160

4.Conclusion.....162

L'état interne d'une PEMFC est une donnée très difficile à connaître avec certitude. Plusieurs dispositifs ou méthodes expérimentales sont utilisées afin de diagnostiquer les conditions locales d'hydratation et/ou de courant dans une pile. Wu et al. [111] présentent une revue des dispositifs utilisés actuellement. Les méthodes de diagnostic sont de deux types, soit des observations sont effectuées, soit des dispositifs sont associés à la pile et le diagnostic est déduit du comportement de la pile. Une méthode consiste à mesurer les chutes de pression dans le canal cathodique d'une pile en fonctionnement. Les chutes de pression peuvent être reliées à la résistance de la membrane et donc à son état hydrique [112]. D'autres observations « bénignes » peuvent être réalisées utilisant l'imagerie neutron ou la résonance magnétique [67], une pile à combustible transparente [76] ou une caméra infra-rouge [113]. Ces méthodes sont soit très couteuses et délicates à mettre en œuvre soit elles n'apportent que des informations « de surface ». Des méthodes utilisant les données en sortie de pile sont aussi utilisées pour remonter à l'état interne de la pile. Ainsi, des études chromatographiques des gaz [114] ou des bilans d'eau en sortie de pile [36] peuvent être utilisés. Les autres méthodes qui peuvent être utilisées pour diagnostiquer l'état de la pile sont plus intrusives et posent problème dès qu'il s'agit d'utiliser des piles « commerciales ». Ainsi, une pile peut être instrumentée de manière à ce que les champs de température ou de courant [76] soient mesurés sur toute sa surface. L'utilisation de la spectroscopie permet aussi de remonter à certaines données d'hydratation ou de production de courant de la pile [111]. Cependant, au delà de la mesure expérimentale, il est intéressant d'utiliser des modèles dans un but de diagnostic. Les modélisations réalisées permettent de rendre compte de l'état interne de la pile et permettent de lier les données globales fournies par une pile avec les phénomènes locaux se déroulant en son cœur.

1. *Intérêt de la connaissance des conditions locales d'hydratation et de courant dans la pile*

En règle générale, lorsque l'on travaille sur une pile à combustible les informations principales mesurées sont la tension aux bornes de la pile et le courant qu'elle produit. Ces informations, très globales, ne permettent pas de connaître l'état interne de la pile. En effet, les actions de l'eau dans la pile pouvant être antagonistes (engorgement des électrodes contre hydratation de la membrane par exemple), il est possible qu'un même point de fonctionnement corresponde à différents états hydriques de la pile.

La Figure 5.1 représente la distribution de courant obtenue pour deux simulations réalisées à une tension imposée de 0,7V. La courbe bleue (dite « sèche ») a été obtenue pour une stœchiométrie en hydrogène égale à 3 et une température d'entrée des gaz égale à 80°C, les autres paramètres sont ceux utilisés habituellement (cf. Tableau 4.1). La courbe rouge (dite « humide »), a été obtenue pour une humidité relative de l'hydrogène entrant égale à 85% et les autres paramètres de fonctionnement listés dans le Tableau 4.1. Ces simulations représentent une pile alimentée à co-courant et dont le circuit de refroidissement est orienté dans le même sens que les gaz.

Pour ces deux jeux de paramètres, la densité de courant moyenne produite par la pile est la même : $0{,}735\,A.cm^{-2}$. Si on se place d'un point de vue global et sans analyser l'état local de la pile, la puissance électrique produite est la même. Dans le cas standard de fonctionnement étudié dans la partie Chapitre 4 - 1., la densité de courant moyenne était de $0{,}73\,A.cm^{-2}$. La légère augmentation du courant avec l'augmentation de HR_A^{IN} a été relevée dans la partie Chapitre 4 - 2.2.1.1.. Cette partie a également permis de montrer que d'une part, l'augmentation de la température entraine une augmentation de la densité de courant et que d'autre part, l'augmentation de la stœchiométrie d'hydrogène la diminue. Les densités de courant relevés ici pour ces simulations « sèches » et « humides » sont donc cohérentes avec l'étude complète développée précédemment.

Dans le cas « sec », la température de la pile est élevée et le flux d'hydrogène étant important($\lambda_{H_2}=3$), la quantité d'eau dans la pile est relativement faible et il n'y a pas d'eau liquide. La température permet d'obtenir des valeurs de courant convenables et l'eau produite par la pile humidifie la membrane au fur et à mesure de l'écoulement ce qui fait que le courant produit localement ne cesse d'augmenter de l'entrée à la sortie des gaz. Dans le cas « humide », les gaz d'alimentation sont fortement humidifiés et la température d'entrée est basse de sorte qu'au début de l'écoulement la pile est très bien humidifiée et les densités de courant sont fortes. Mais rapidement, de l'eau liquide apparaît et la densité de courant locale diminue. Les densités de courant locales sont présentées sur la Figure 5.1.

Au final, dans le cas « sec », le courant est limité par une membrane trop sèche alors que dans le cas « humide », il est limité par un engorgement trop important de l'électrode. Ces deux simulations correspondent cependant à un même point de fonctionnement global.

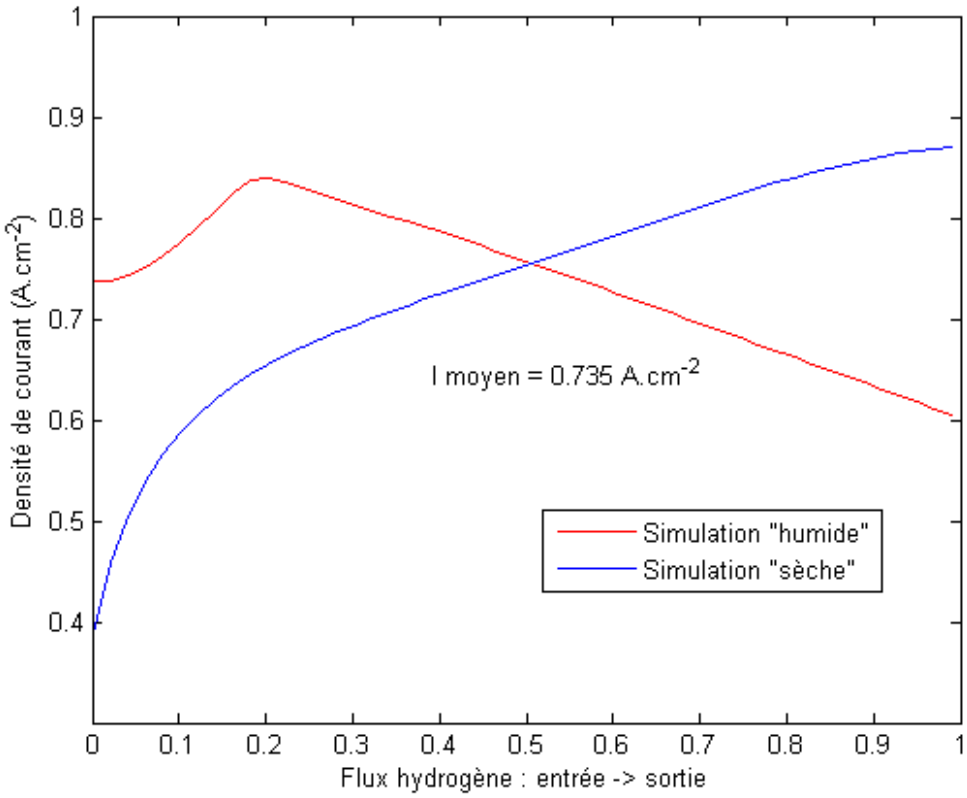


Figure 5.1: Comparaison de deux cas de fonctionnement "identiques" : même tension et densité de courant moyenne

Les deux simulations précédentes (« sèche » et « humide ») ont été obtenues avec l'air réactif humidifié à 70%. Ces deux simulations sont reproduites mais en fixant l'humidité relative de l'air entrant à 85%. Les résultats globaux varient alors de manières opposées et la Figure 5.2 présente l'évolution des distributions de courant.

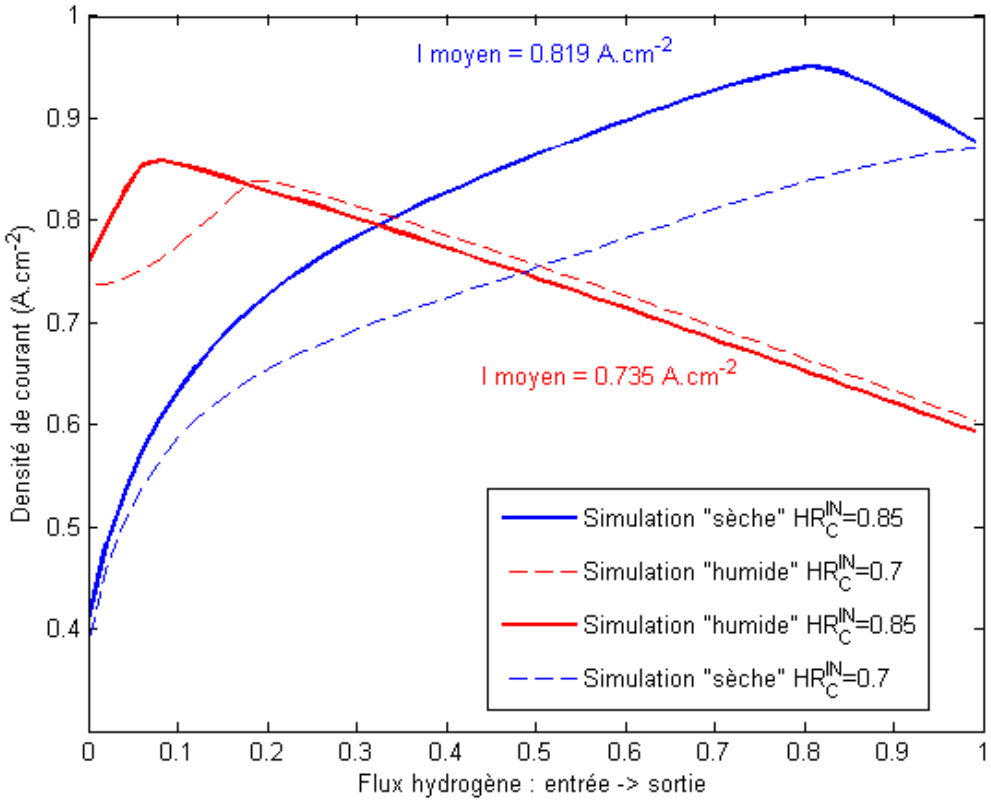


Figure 5.2: Variation des distributions de courant à partir d'un même point de fonctionnement lors d'une augmentation de l'humidité relative de l'air entrant.

Pour la simulation « sèche », une augmentation de l'humidité relative de l'air entrant entraine une augmentation de la densité de courant moyenne qui passe de $0{,}735\,A.cm^{-2}$ pour $HR_C^{IN}=0{,}70$ à $0{,}819\,A.cm^{-2}$ pour $HR_C^{IN}=0{,}85$. L'augmentation de la quantité d'eau introduite permet une meilleure hydratation de la membrane et donc une plus grande densité de courant. A l'inverse, pour la simulation « humide », l'augmentation de l'humidité relative de l'air entrant n'a pas d'impact sur la densité de courant moyenne produite par la pile qui reste égale à $0{,}735\,A.cm^{-2}$. L'eau additionnelle introduite avec l'air permet certes une humidification encore meilleure de la membrane à l'entrée de la pile mais provoque un engorgement plus important qui compense la meilleure humidification.

Ainsi, la variation d'une condition d'opération à partir d'un même point de fonctionnement peut engendrer deux évolutions différentes de la densité de courant.

En se basant uniquement sur les informations globales mesurées sur la pile (tension et courant), il semble difficile (voire impossible) de prévoir comment va évoluer le courant délivré lors d'une variation des conditions d'opération. L'usage d'un modèle « rapide » tel que celui présenté ici permet alors, grâce à l'analyse des distributions locales d'eau, de température et de courant de connaître l'état interne de la pile et donc d'anticiper dans certains cas quelle sera l'évolution de son fonctionnement, surtout si on souhaite établir un diagnostic de l'état de la pile.

Le diagnostic de l'état interne de la pile permet alors de prévoir les modifications à apporter aux conditions opératoires afin par exemple de détecter ou de corriger un problème lié à la panne d'un instrument de métrologie ou de régulation lié au système.

Ainsi, en modifiant HR_C^{IN} et en observant la variation de la densité de courant moyenne, il est possible de diagnostiquer un cas de fonctionnement « trop sec » ; le cas de fonctionnement « trop

humide » ne peut pas être diagnostiqué par la variation de HR_C^{IN}.

Les deux parties suivantes sont consacrées à l'étude d'exemples illustrant l'utilisation du diagnostic de l'état interne de la pile dans le cas d'un dysfonctionnement d'une pile à combustible. Dans un premier temps, le diagnostic de l'état interne de la pile est utilisé afin d'identifier quel organe du système est responsable d'une baisse des performances. Dans le second exemple, la connaissance de l'état interne de la pile est utilisée pour prévoir l'action à mettre en place afin de maintenir un point de fonctionnement donné lors de la défaillance d'un des éléments du système.

Dans tous les cas, comme cela a été vu dans l'exemple précédent, l'idée est de solliciter la pile en agissant sur une de ses conditions de fonctionnement parmi la stœchiométrie et l'humidité relative des gaz et la température à l'entrée du circuit de régulation thermique et d'observer le nouveau point de fonctionnement global. En s'appuyant sur les informations locales données par le code de calcul, il s'agit de voir si il est possible de caractériser l'état de fonctionnement initial.

2. *Identification d'un organe défectueux du système*

Dans cette partie, une pile à combustible subissant une panne d'origine inconnue du système d'alimentation en gaz est étudiée. On présente alors comment la connaissance de l'état interne de la pile permet d'identifier quel organe du système est défaillant.

La pile fonctionne initialement dans les conditions standards utilisées précédemment (Chapitre 4 - 1.). D'un point de vue global, la tension à ses bornes est $0{,}7\,V$ et le courant moyen délivré est égal à $0{,}72\,A.cm^{-2}$.

A un instant donné une panne se produit et la densité de courant moyenne chute à $0{,}48\,A.cm^{-2}$. Cette chute de la densité de courant est liée au dysfonctionnement d'un ou plusieurs des équipements de conditionnement des gaz à l'entrée de l'air dans la pile :l'humidificateur de l'air entrant ou le débitmètre (à partir duquel la stœchiométrie d'air est calculée/fixée) sont défectueux et n'affichent plus de valeur.

La diminution de courant est donc une conséquence soit d'une panne de l'humidificateur soit d'une défaillance du régulateur de débit.

Il n'est pas possible d'identifier d'emblée quel instrument est défaillant car le point de fonctionnement global ($U=0{,}7\,V$ et $i=0{,}48\,A.cm^{-2}$) correspond au fonctionnement de la pile à la fois lorsqu'elle est alimentée par de l'air sec ($HR_C^{\mathrm{IN}}=15\,\%$) mais aussi lorsque le débit d'air est faible($\lambda_{Air}=1{,}05$).

Les simulations sont réalisées pour une pile alimenté à co-courant dont le circuit de refroidissement est orienté dans le sens des gaz.

La Figure 5.3 représente les distributions d'eau et de courant de l'entrée à la sortie des gaz dans le cas où l'air est introduit avec une humidité relative de 15% (à gauche) et dans le cas où la stœchiométrie d'air est de 1,05 (à droite). Dans les deux cas la densité de courant moyenne est la même cependant les états internes de la pile sont totalement différents.

Dans le cas d'une faible humidification (état 1), la pile est très sèche et la densité de courant produite augmente tout le long des canaux, au fur et à mesure que l'eau produite par la pile hydrate la membrane polymère. De l'eau liquide apparaît près de la sortie des gaz et ne fait que très légèrement diminuer la densité de courant locale.

Lorsque l'humidité relative de l'air est normale ($HR_C^{\mathrm{IN}}=70\,\%$) mais que la stœchiométrie est égale à $1{,}05$ (état 2), il y a beaucoup plus d'eau dans la pile. La densité de courant à l'entrée est grande et de l'eau liquide apparaît à 23% de l'écoulement. A partir de ce point, les phénomènes d'engorgement

prennent le pas sur l'hydratation de la membrane et la densité de courant diminue.

Ces états internes différents peuvent être utilisés pour déterminer quel organe du système est défaillant. En effet, la variation d'un des paramètres opératoires n'aura pas la même répercussion sur la densité de courant moyenne délivrée par la pile selon qu'on part de l'état 1 ou de l'état 2.

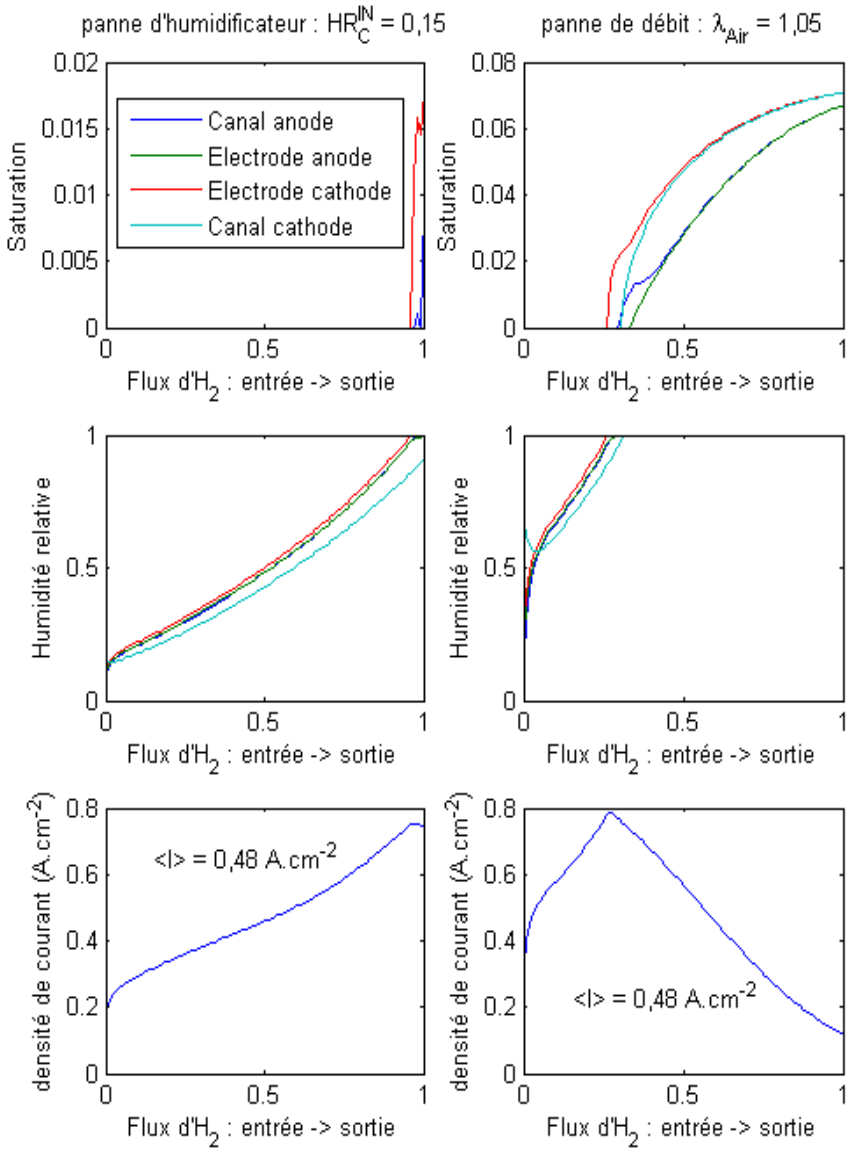


Figure 5.3: Évolutions des saturation, humidités relatives et de la densité de courant de l'entrée à la sortie des gaz dans le cas où $HR_C^{IN} = 15\,\%$ *(panne d'humidificateur) et dans le cas où* $\lambda_{Air} = 1{,}05$ *(panne du régulateur de débit) avec* $\lambda_{H_2} = 1{,}3$ *et* $HR_A^{IN} = 10\,\%$ *. Densités de courant moyennes égales à* $0{,}48\ A.cm^{-2}$

Les afficheurs du débitmètre et de l'humidificateur coté air de la pile ne fonctionnant plus, l'alimentation de la pile coté hydrogène est utilisée pour déterminer quel organe de la chaîne d'alimentation coté air est défaillant. L'humidité relative et la stœchiométrie de l'hydrogène peuvent être modifiées afin d'étudier leur impact sur les distributions de courant et d'eau.

Sur la Figure 5.4, l'impact sur la densité de courant d'une augmentation de HR_A^{IN} ou de λ_{H_2} lors

d'une panne du régulateur de débit ($\lambda_{Air}=1{,}05$) est présentée. La Figure 5.5 présente l'impact de ces mêmes variations de conditions opératoires dans le cas où l'humidificateur est défaillant ($HR_C^{IN}=15\%$).

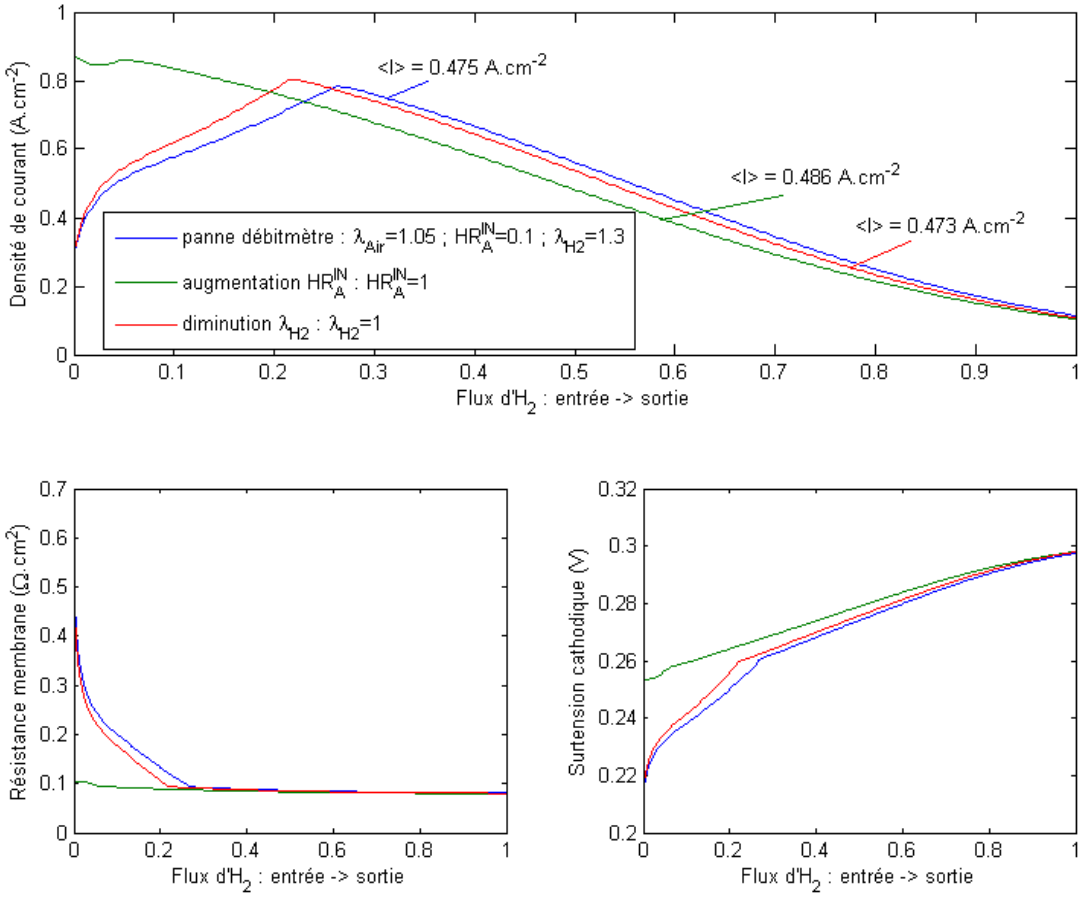


Figure 5.4: Profils de densité de courant, de résistance de membrane et de surtension d'activation pour $\lambda_{Air}=1{,}05$, $HR_C^{IN}=70\%$. *Influence de* HR_A^{IN} *et de* λ_{H_2} *:* $HR_A^{IN}=10\%$ et $\lambda_{H_2}=1{,}3$ / $HR_A^{IN}=100\%$ et $\lambda_{H_2}=1{,}3$ / $HR_A^{IN}=10\%$ et $\lambda_{H_2}=1$

Lorsque $\lambda_{Air}=1{,}05$ (Figure 5.4), la pile est très humide. Alors, une diminution de la stœchiométrie en hydrogène ($\lambda_{H_2}=1$: courbe rouge) limite davantage l'évacuation de l'eau et une quantité d'eau encore plus grande est présente dans la pile. Le point d'apparition de l'eau liquide est plus proche de l'entrée des gaz. La résistance de la membrane est alors légèrement plus faible et les surtensions cathodiques un peu plus importantes. Ces deux phénomènes se compensent et la densité de courant moyenne reste environ la même que pour $HR_A^{IN}=10\%$: $0{,}48\,A.cm^{-2}$.

Lorsque l'humidité relative de l'hydrogène entrant est augmentée ($HR_A^{IN}=100\%$: courbe verte), là encore la quantité d'eau dans la pile augmente. L'eau introduite avec l'hydrogène permet une meilleure humidification de la membrane à l'entrée de la pile et, malgré un engorgement plus important, la densité de courant moyenne augmente très légèrement et atteint $0{,}49\,A.cm^{-2}$.

Dans le cas où $HR_C^{IN}=15\%$ (Figure 5.5), la pile est sèche. Une augmentation de l'humidité relative

de l'hydrogène ($HR_A^{IN}=100\%$: courbe verte) entraine une diminution très importante de la résistance de la membrane. Même si à cause de l'apport supplémentaire d'eau dans la pile, les surtensions cathodiques sont plus importantes, la densité de courant moyenne est beaucoup plus élevée et atteint $0{,}64\ A.cm^{-2}$. A l'inverse, lorsque la stœchiométrie d'hydrogène passe de 1,3 à 1, l'impact sur la densité de courant est faible. L'eau liquide apparaît un peu plus tôt et la résistance de la membrane est toujours un peu plus faible que dans le cas où $\lambda_{H_2}=1{,}3$. Même si les surtensions cathodiques sont légèrement plus fortes vers la sortie des gaz (il n'y a plus d'eau liquide), la densité de courant moyenne augmente légèrement et passe à $0{,}49\ A.cm^{-2}$.

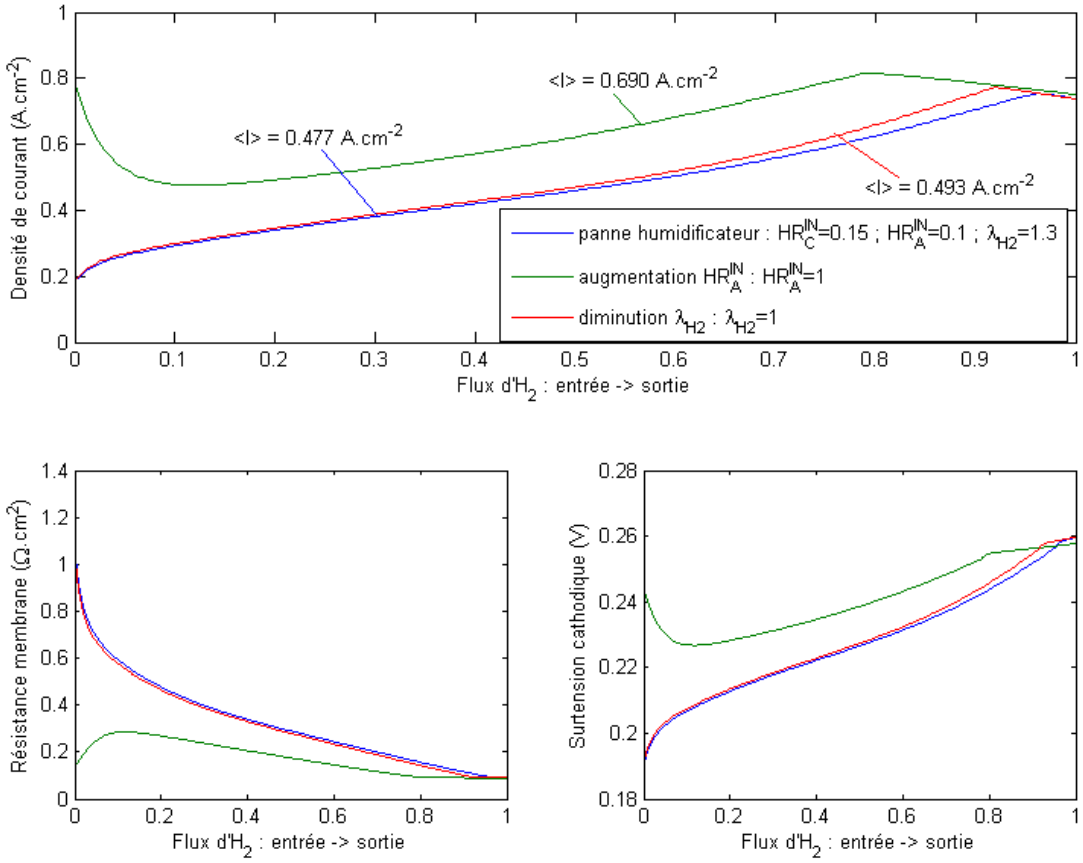


Figure 5.5: Comparaison des profils de densité de courant, résistance de membrane et surtension d'activation lorsque $HR_A^{IN}=1$ *ou* $\lambda_{H_2}=1$ *avec les profils obtenus si* $HR_C^{IN}=15\%$ *(panne d'humidificateur).*

Le Tableau 5.1 permet de recenser les variations de la densité de courant moyenne lorsque l'on change les conditions opératoires (λ_{H_2} et HR_A^{IN}) en fonction de l'état initial (panne de l'humidificateur : pile « sèche » ou panne du régulateur de débit : pile « humide »). Par rapport aux résultats présentés sur Figures 5.4 et 5.5 ci-dessus (dont les valeurs sont rapportées sur les lignes orange et bleue du tableau), deux autres cas ont été ajoutés : $\lambda_{H_2}=3$ et $HR_A^{IN}=0$.

Tableau 5.1: Variations de la densité de courant produite pour des changements de conditions opératoires données en fonction de l'état initial : « sèche » ou « humide »

	HR_C^{IN}	λ_{Air}	HR_A^{IN}	λ_{H_2}	$<I>(A.cm^{-2})$	Variation
État initial	0,15	2	0,1	1,3	**0,48**	
HR_A^{IN} ↑	0,15	2	1	1,3	**0,64**	↑
HR_A^{IN} ↓	0,15	2	0,01	1,3	0,46	↓
λ_{H_2} ↑	0,15	2	0,1	3	0,41	↓
λ_{H_2} ↓	0,15	2	0,1	1	**0,49**	≈

	HR_C^{IN}	λ_{Air}	HR_A^{IN}	λ_{H_2}	$<I>(A.cm^{-2})$	Variation
État initial	0,7	1,05	0,1	1,3	**0,48**	
HR_A^{IN} ↑	0,7	1,05	1	1,3	**0,48**	=
HR_A^{IN} ↓	0,7	1,05	0,01	1,3	0,47	≈
λ_{H_2} ↑	0,7	1,05	0,1	3	0,45	↓
λ_{H_2} ↓	0,7	1,05	0,1	1	**0,47**	≈

Une défaillance de l'humidificateur côté cathode qui a pour effet de diminuer HR_C^{IN} produit un assèchement de la pile. Dans ce cas, si HR_A^{IN} augmente ou si λ_{H_2} diminue, la densité de courant moyenne augmente (peu avec λ_{H_2}) ce qui est bien une indication d'un défaut d'humidification du cœur de la pile. Inversement, si HR_A^{IN} diminue ou si λ_{H_2} augmente, la densité de courant moyenne diminue parce que cette fois on assèche encore plus le cœur de la pile.

Un défaut de fonctionnement du régulateur de débit d'air qui a pour effet de diminuer λ_{Air} favorise l'engorgement de la pile. Comme le montrent les résultats ci-dessus, il peut difficilement être détecté en agissant sur les paramètres d'alimentation côté anode.

Cependant, bien que les paramètres de fonctionnement côté anode ne produisent pas les variations les plus importantes de la densité de courant moyenne (comme cela a été démontré dans le chapitre résultats), elles sont tout de même suffisantes pour détecter une défaillance de fonctionnement de l'humidificateur d'air. Par défaut, une faible influence des paramètres de fonctionnement anodiques est une indication que le problème de dysfonctionnement n'est pas lié à l'humidificateur.

3. Changement des conditions opératoires suite à un défaut de fonctionnement du système de régulation thermique

On s'intéresse ici aux changements à apporter aux conditions opératoires de la pile dans le cas où l'un des élément du système tombe en panne et que l'on veut maintenir les performances électriques de la pile.

On prend ici pour exemple la panne du système de régulation thermique de la pile. Comme décrit dans la partie Chapitre 2 - 3., la régulation thermique de la pile se fait à l'aide d'un flux d'eau circulant entre les plaques bipolaires et évacuant la chaleur créée dans le cœur de pile. La panne de ce système sera ici représentée par une diminution drastique du débit d'eau circulant entre les plaques bipolaires : dans les conditions standards, le débit d'eau est réglé de sorte que la différence de température entre l'entrée et la sortie de la pile soit de 5°C environ, le débit d'eau q_{eau} correspondant vaut alors $0{,}6\,L.min^{-1}$. Dans les simulations suivantes, une panne du système de régulation thermique consistera à diviser par dix cette valeur du débit.

Les répercussions d'une telle panne sur les distributions locales d'eau et de courant sont présentées pour deux cas de fonctionnement différents. A l'aide du diagnostic local de l'état de la pile, on cherche alors comment faire varier les conditions opératoires afin de retrouver le point de fonctionnement initial malgré le dysfonctionnement du système de régulation.

3.1. Panne du système de régulation thermique : pile sèche

Dans un premier temps, l'impact d'une panne du système de régulation thermique sur une pile peu hydratée est étudié. Dans son état initial (avant la « panne ») la pile délivre un courant de $0{,}62\,A.cm^{-2}$ pour une tension de $0{,}6\,V$ à ses bornes. Les gaz entrent dans la pile à 75°C et sont tous les deux humidifiés à 10%. La stœchiométrie d'hydrogène est égale à 1,5 et celle d'air est de 3. Le débit du circuit de refroidissement initial est $q_{eau}=0{,}6\,L.min^{-1}$ puis, après la « panne » ce débit devient égal à $0{,}06\,L.min^{-1}$.

La Figure 5.6 représente les distributions d'eau et de courant dans la pile avant (à gauche) et après (à droite) la panne du système de régulation. Avant la panne, les conditions opératoires rendaient la pile très sèche sans présence d'eau liquide. La densité de courant augmente alors régulièrement au fur et à mesure que la membrane s'hydrate et sa valeur moyenne est de $0{,}62\,A.cm^{-2}$. Lorsque le système de régulation thermique est défaillant ($q_{eau}=0{,}06\,L.min^{-1}$, la température dans la pile augmente beaucoup plus que dans le cas normal : elle est comprise entre 70°C et 97°C alors qu'elle reste inférieure à 81°C lorsque $q_{eau}=0{,}6\,L.min^{-1}$.

La pile est donc encore plus sèche. Les humidités relatives augmentent le long des canaux et atteignent leur valeur maximale au bout de 50% du parcours mais ne dépassent pas 20%. La diminution des humidités relatives est due à la température élevée de la pile : l'eau produite n'est plus suffisante pour continuer à humidifier les gaz. La membrane est très sèche et la densité de courant moyenne est égale à $0{,}56\,A.cm^{-2}$. Elle n'est pas excessivement plus faible que lorsque le système de régulation thermique fonctionne normalement car la forte résistance de la membrane est compensée en partie par l'augmentation de la densité de courant d'échange avec la température.

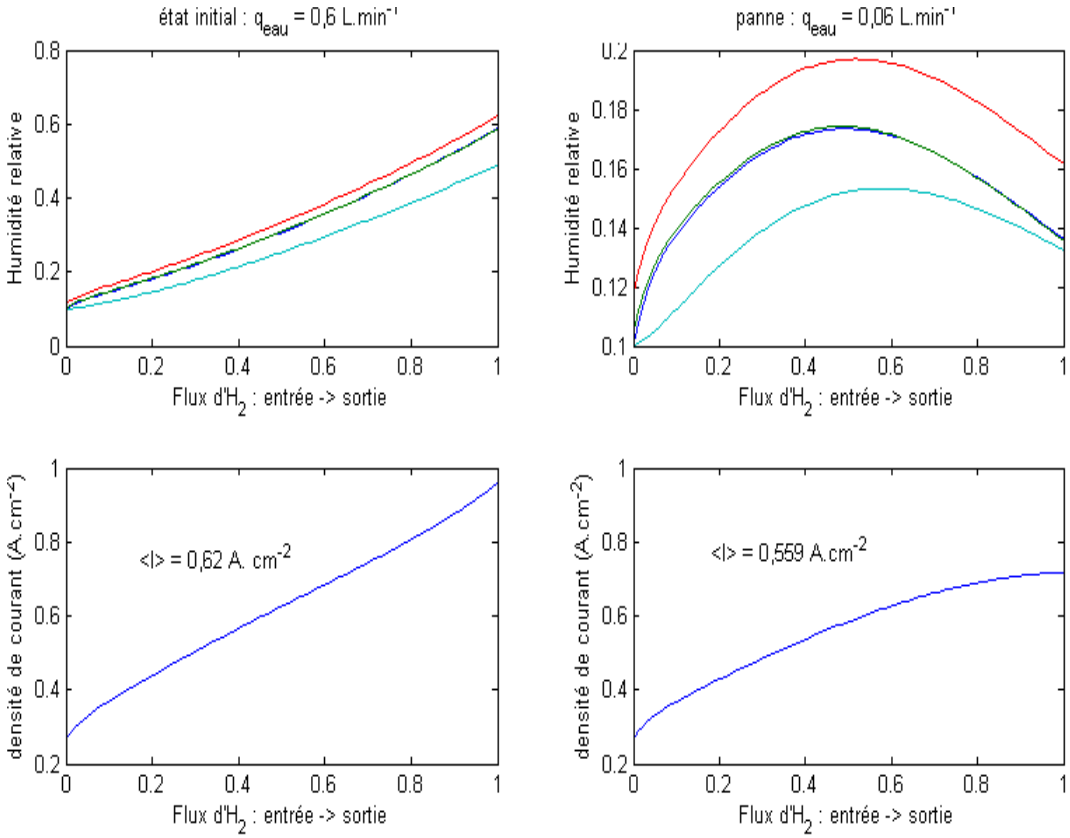


Figure 5.6: Évolutions des saturation, humidités relatives et de la densité de courant de l'entrée à la sortie des gaz avant et après la défaillance du système de régulation thermique (le débit d'eau de refroidissement passe de $0{,}6\,L.min^{-1}$ à $0{,}06\,L.min^{-1}$). Cas où la pile était initialement sèche.

La panne du système de régulation thermique a évidemment asséché la pile et, si l'on veut retrouver les performances globales précédentes, il est nécessaire de changer les conditions opératoires afin d'humidifier un peu plus la pile. La stœchiométrie de l'air est réduite et portée à 2.

La Figure 5.7 représente les distributions de courant, résistances électriques et surtensions cathodiques avant la panne, après la panne et après diminution de la stœchiométrie d'air.

La diminution de la stœchiométrie permet de revenir au point de fonctionnement initial ($U = 0{,}6\,V$ et $i = 0{,}62\,A.cm^{-2}$). Le profil de température est globalement le même, la température de sortie est toujours élevée (97°C) et les surtensions cathodiques restent donc très faibles. Pourtant la diminution de la stœchiométrie permet tout de même d'augmenter l'hydratation de la membrane et donc la densité de courant.

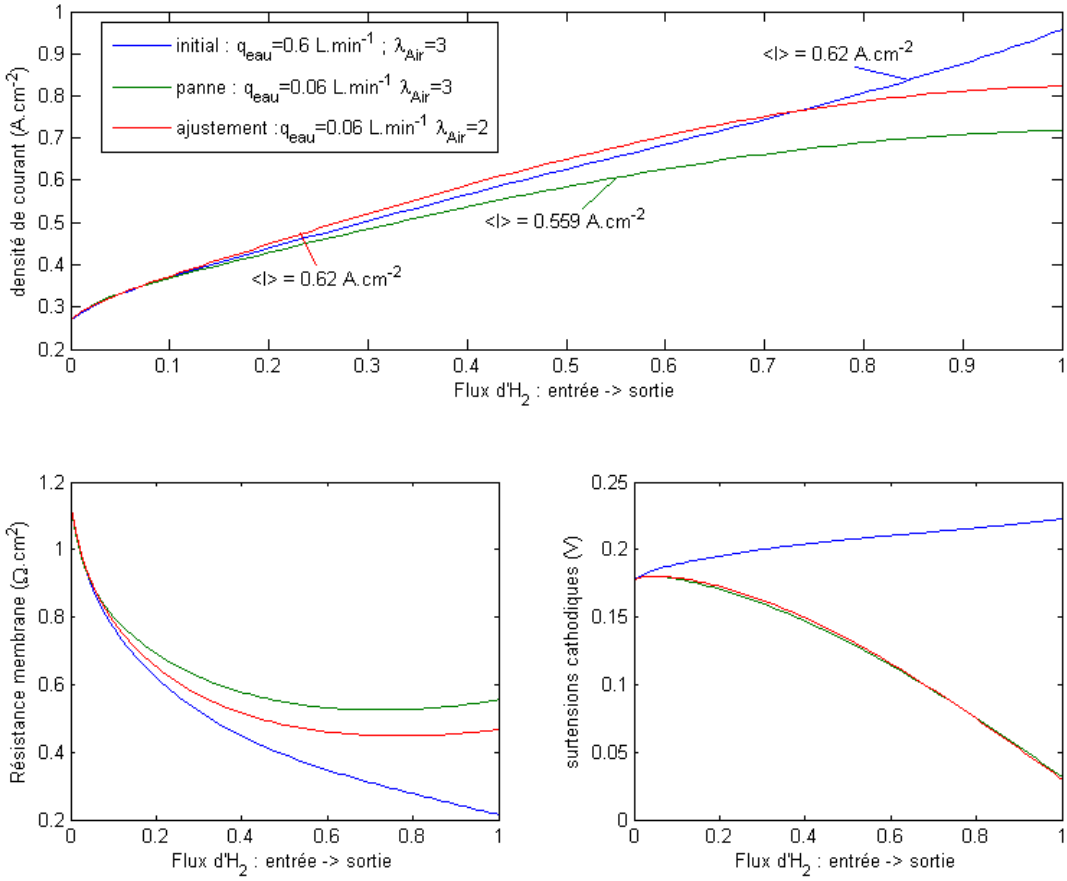


Figure 5.7: Comparaison des profils de densité de courant, résistance de membrane et surtension d'activation avant la panne, après la panne et après changement des conditions opératoires. Cas où la pile était initialement sèche.

Dans ce cas, le dysfonctionnement du système de régulation thermique a entrainé une diminution de la densité de courant. Une diminution du débit d'alimentation en air de la pile permet de se replacer au point de fonctionnement initial malgré la défaillance de la régulation thermique.

3.2. Panne du système de régulation thermique : pile humide

Dans cette partie, une panne du système de régulation thermique intervient alors que la pile fonctionne dans des conditions de forte hydratation. Dans son état initial, la pile délivre $0{,}32\,A.cm^{-2}$ sous une tension de $0{,}7\,V$. Les gaz d'alimentation entrent tous les deux avec une humidité relative de 80% et leur température est de 50°C. La stœchiométrie de l'air est fixée à 1,5 et celle d'hydrogène est de 1,3.

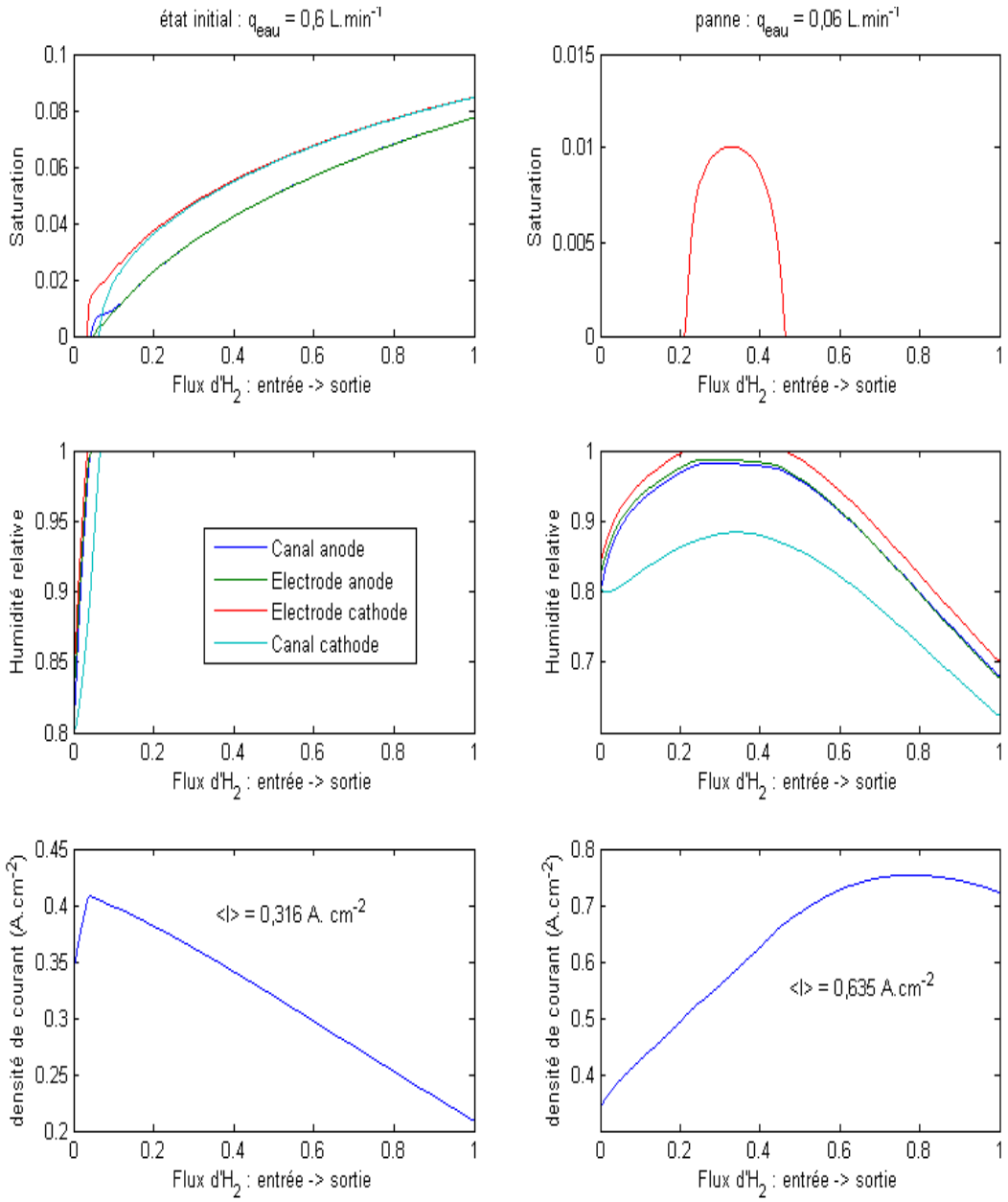


Figure 5.8: Évolutions des saturation, humidités relatives et de la densité de courant de l'entrée à la sortie des gaz avant et après la défaillance du système de régulation thermique (le débit d'eau de refroidissement passe de $0{,}6\,L.min^{-1}$ à $0{,}06\,L.min^{-1}$). Cas où la pile était initialement très humidifiée.

La Figure 5.8 représente les distributions d'eau et de courant dans la pile avant (à gauche) et après (à droite) la panne du système de régulation. Avant la panne, la pile est très humide, l'eau liquide apparaît après 5% de la longueur des canaux et sa quantité augmente jusqu'à atteindre 8,5% dans

l'électrode cathode à la sortie de la pile. La densité de courant est égale à $0{,}35\,A.cm^{-2}$ à l'entrée de la pile et diminue à cause de l'engorgement croissant de l'électrode.

Lorsque le débit d'eau du circuit de refroidissement chute, la température dans la pile augmente. La température en sortie de pile atteint 72°C alors qu'elle n'atteint que 53°C lorsque le circuit de refroidissement est opérationnel. Cette augmentation de température entraine la diminution de la quantité d'eau liquide dans la pile. De la même manière que dans le cas précédent (cf. 3.1.), les humidités relatives commencent par augmenter mais la température est trop élevée et l'eau produite n'est plus suffisante pour humidifier les gaz qui s'assèchent. De l'eau liquide apparaît tout de même dans l'électrode cathode après 20% de la longueur de la pile et atteint une saturation maximale de 1%. Elle disparaît rapidement sous l'action de la température, au bout de 47%. Cette diminution de la quantité d'eau liquide permet à la densité de courant d'atteindre des niveaux beaucoup plus élevés qu'avant la « panne ». La densité de courant moyenne est alors de $0{,}64\,A.cm^{-2}$. Comme on peut le voir sur la Figure 5.9, cette augmentation est principalement due à la chute des surtensions cathodiques : d'une part l'engorgement est plus faible car il y a moins d'eau liquide et d'autre part la densité de courant d'échange est plus grande car les températures sont plus élevées.

Afin de retrouver le point de fonctionnement initial, il est nécessaire de diminuer la densité de courant produite par la pile. Le première idée est de faire en sorte que la pile soit de nouveau noyée. En diminuant les stœchiométries des gaz l'eau devrait être plus présente et donc l'engorgement permettrait de diminuer la densité de courant moyenne. Cependant, la température étant très élevée, même en fixant les stœchiométries à leur valeur minimale, la densité de courant restera trop élevée par rapport à celle que fournissait initialement la pile. La seconde solution pour diminuer la densité de courant produite par la pile est d'augmenter la résistance électrique de la membrane. Pour cela les gaz réactifs sont introduits avec une humidité relative nulle dans la pile ($HR_A^{\mathrm{IN}} = HR_C^{\mathrm{IN}} = 0\,\%$).

La Figure 5.9 représente les distributions de courant, résistances électriques et surtensions cathodiques avant la panne, après la panne et après diminution des humidités relatives des gaz entrant.

La distribution de courant lorsque le système de régulation de température est défaillant et que les gaz entrent secs dans la pile est totalement différente du profil de courant initial cependant la densité de courant est la même ($0{,}32\,A.cm^{-2}$). Lorsque les gaz entrent secs dans la pile, la résistance de la membrane est très grande à l'entrée de la pile. Elle diminue au fur et à mesure que les gaz s'humidifient avec l'eau produite par la pile. De l'eau liquide apparaît à la fin des canaux mais la stabilisation de la résistance de la membrane est compensée par la surtension cathodique qui diminue à cause des fortes températures. La densité de courant continue alors d'augmenter après l'apparition du l'eau liquide.

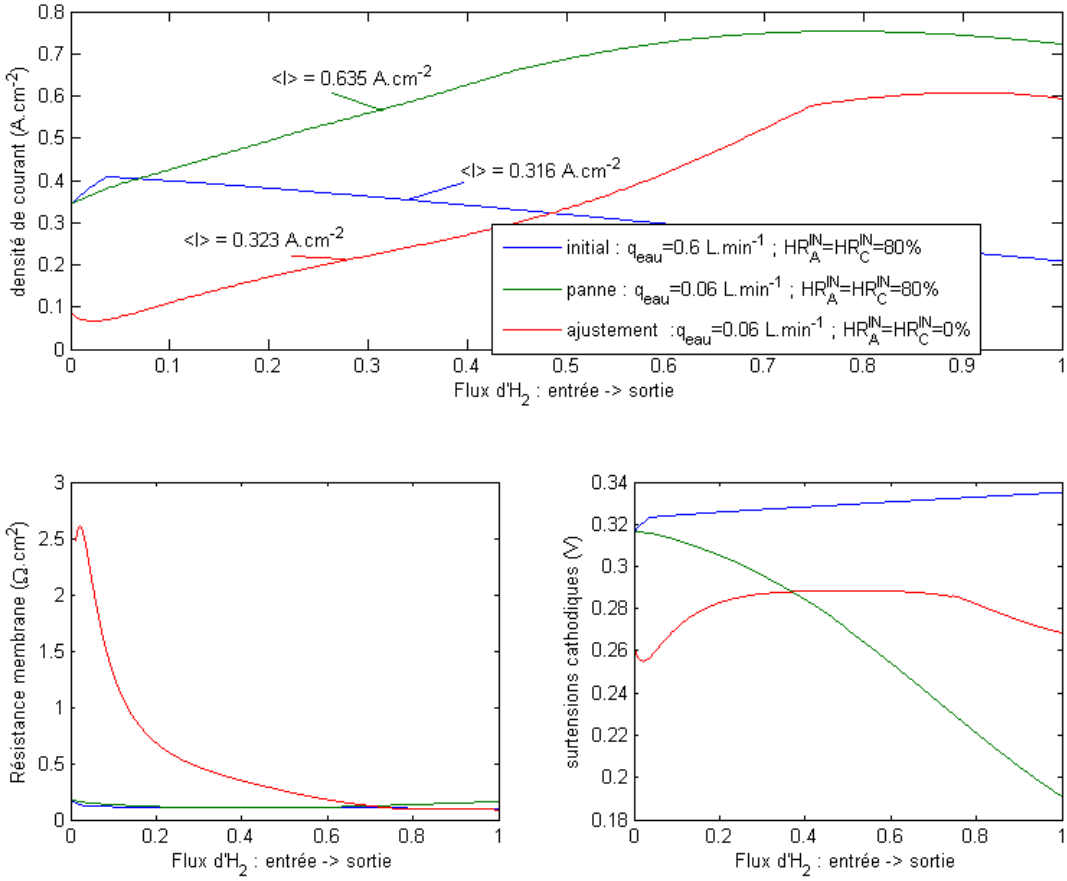


Figure 5.9: Comparaison des profils de densité de courant, résistance de membrane et surtension d'activation avant la panne, après la panne et après changement des conditions opératoires. Cas où la pile était initialement très humidifiée.

Dans ce cas, le dysfonctionnement du système de régulation thermique a entrainé une augmentation significative de la densité de courant. Une diminution des humidités relatives des gaz entrant dans la pile permet de se replacer au point de fonctionnement initial malgré la défaillance de la régulation thermique.

4. Conclusion

La connaissance de l'état interne de la pile est primordiale afin de pouvoir estimer comment réagit une pile à combustible lors des variations de ses conditions opératoires. Le modèle présenté permet de diagnostiquer rapidement dans quel état la pile se trouve. Comme les exemples l'on montré, il est alors possible d'utiliser ces résultats pour déterminer les actions à réaliser lors de défaillance du système.

Les exemples ici donnés représentent des cas « extrêmes » illustrant simplement en quoi la connaissance des données locales est plus représentative et nécessaire au bon fonctionnement d'une pile à combustible. Les actions combinées de la température et de l'eau liquide et/ou vapeur sur la densité de courant moyenne produite par la pile ne sont pas toujours évidentes. Il est alors délicat de savoir si en fonction de la température de fonctionnement la densité de courant d'échange l'emporte sur l'humidification de la membrane ou si une forte humidification des gaz entraine un engorgement plus important ou une meilleure hydratation de la membrane. L'utilisation d'un modèle local prenant en compte les différents phénomènes est alors nécessaire et permet d'agir rapidement sur les conditions de fonctionnement pour obtenir la puissance électrique désirée. Bien d'autres exemples

peuvent être trouvés pour lesquels l'information locale enrichi la connaissance. Par exemple, les résultats présentés sur la Figure 4.24 présentent un maximum de courant lorsque $HR_C^{\mathrm{IN}} = 70\,\%$, il serait alors possible qu'une augmentation ou une réduction de HR_C^{IN} aboutissent au même point de fonctionnement.

L'idée peut aussi être d'éviter de faire fonctionner la pile dans des conditions favorisant des variations locales importantes de la densité de courant, de la température ou des saturations élevées qui pourraient accélérer le vieillissement des éléments sensibles à ces paramètres. Dans la littérature il est par exemple question de l'influence de la présence d'eau liquide sur la dégradation des électrodes ou de celle des points secs et chauds sur le vieillissement de la membrane [115].

Pour être complet, et puisqu'il est basé sur l'étude de la réponse de la pile à des variations des conditions de fonctionnement, l'outil de diagnostic devra à l'avenir être capable de prédire la variation temporelle de la densité de courant. Actuellement il ne donne que l'état initial à caractériser et l'état final correspondant aux nouveaux paramètres définis par les auxiliaires de la pile (humidificateurs, régulateurs de débit de gaz et d'eau de refroidissement). Évidemment c'est déjà une étape importante mais la dynamique en elle même peut-être riche en informations par l'analyse des temps de réponse des différents mécanismes de transport de matière et de chaleur.

Chapitre 6 - Profil de température dans l'épaisseur de la pile : influence sur le transport de l'eau

1.Profil de température dans l'épaisseur de la pile.....169

1.1.Localisation des sources de chaleur.....169

1.1.1.Chaleur de réaction et effet joule.....169

1.1.2.Chaleur de changement de phase.....171

1.2.Modélisation du transfert de chaleur dans l'assemblage GDL/membrane/GDL.....172

1.2.1.Transferts de chaleur par conduction.....172

1.2.2.Équations de la chaleur dans l'assemblage.....174

1.2.3.Conditions aux limites.....175

1.2.4.Profils de température.....176

2.Influence de la température sur le transport de l'eau.....180

2.1.Transport de l'eau dans une GDL en fonction de la température.....181

2.1.1.Influence de la température sur le flux d'eau vapeur.....181

2.1.2.Gradient de température nécessaire au transport de l'eau.....184

2.1.3.Influence de la température sur le transport de l'eau dans une GDL en présence d'eau liquide 185

2.2.Résolution couplée du transfert d'eau et de chaleur dans l'épaisseur de la pile.....187

2.2.1.Couplage.....187

2.2.2.Résultats.....188

2.2.2.1.Profils de température et distribution de l'eau dans la pile.....189

2.2.2.2.Influence de l'orientation du circuit de refroidissement.....191

2.2.2.3.Comparaison avec les résultats précédents.....194

3.Conclusion et perspectives.....197

Actuellement, les piles à combustible sont construites et régulées de manière à garder leur température la plus uniforme possible. Réguler la pile afin que sa température soit uniforme a pour principal objectif d'éviter la création de points chauds dans le cœur de pile. La présence de points chauds pourrait avoir des effets néfastes sur les matériaux, en particulier sur la membrane polymère. Il est cependant difficile de garder la température de la pile vraiment uniforme et un gradient de température existe entre l'entrée et la sortie du circuit de refroidissement [36]. Le modèle thermique réalisé dans la partie Chapitre 2 - 3. permet de prendre en compte cette évolution de la température. Cependant, la production de chaleur étant localisée dans les électrodes et dans la membrane, l'hypothèse d'une température uniforme dans l'épaisseur de l'AME peut être soumise à discussion. Dans cette partie, la variation de température dans le sens de l'épaisseur de la pile va être étudiée et son impact sur les flux d'eau va être présentée.

Il serait intéressant d'étudier la possibilité de changer le mode de régulation de la température des piles. Une nouvelle méthode de régulation serait de tirer avantage des gradients de température et de la différence entre la diffusion de l'hydrogène dans l'anode et la diffusion de l'air dans la cathode. Ces différences pourraient être utilisées voire accentuées afin de favoriser le transport de l'eau et donc les performances électriques de la pile. De forts gradients thermiques par exemple, entraineraient le transport de forts flux d'eau et cela permettrait de limiter les problèmes d'engorgement [116]. La réalisation de modèles simulant intégralement les phénomènes thermiques est donc primordiale afin de pouvoir estimer correctement la façon dont une pile fonctionne lorsque son champ de température n'est pas uniforme.

A partir de 2002, plusieurs études ont déjà été menées afin de modéliser les transferts thermiques dans une PEMFC. Les auteurs s'accordent sur l'importance de traiter de manière couplée les transferts de chaleur et les transferts de matière dans la pile. Ainsi, Djilali et Lu [117] présentent un modèle unidimensionnel en régime stationnaire. Le transport convectif des gaz réactifs et de l'eau est pris en compte, mais l'eau reste sous forme vapeur. Weber et al. [118] et Wang [119] ont mis en place des modèles de transfert couplé d'eau et de chaleur bidimensionnels prenant en compte les changements d'état de l'eau. Les flux d'eau dans les GDL ne sont pas calculés par diffusion mais sont estimés à partir des flux d'eau se vaporisant dans les électrodes et se condensant dans les canaux.

1. Profil de température dans l'épaisseur de la pile

1.1. Localisation des sources de chaleur

Dans la partie consacrée à l'évolution de la température de l'entrée à la sortie de la pile (Chapitre 2 - 3.), la température dans la direction perpendiculaire aux canaux est supposée uniforme et la chaleur totale produite est calculée afin d'estimer l'échauffement global de la pile le long du circuit de refroidissement parallèle aux canaux de distribution des gaz. Pour estimer les variations locales de température dans les milieux séparant les canaux, il est tout d'abord nécessaire de connaitre la répartition spatiale et l'intensité des sources de chaleur.

Les quantités de chaleur produites dans une pile en fonctionnement sont de trois types : la chaleur due à la réaction électrochimique, la chaleur due au passage du courant (effet Joule) et la chaleur due aux changements de phase de l'eau.

1.1.1. Chaleur de réaction et effet joule

La réaction électrochimique est exothermique. Les réactions ont lieu dans les électrodes et la

production de chaleur y est supposée homogène. L'eau est produite au niveau des agglomérats réactionnels et elle est supposée y apparaître sous forme liquide.

Les deux électrodes sont donc des sources de chaleur. Cependant, peu de valeurs pertinentes existent au sujet de la demi-réaction se produisant à l'anode et la plupart des auteurs estiment que la réaction est alors athermique [120]-[121]. L'intégralité de la chaleur est alors considérée produite dans l'électrode cathode. La chaleur totale dégagée par la réaction Q^{reac} s'exprime en fonction de la variation d'entropie ΔS_{rev} telle que :

$$Q^{reac} = -T\,\Delta S_{rev} \qquad (J.mol^{-1}) \tag{6.1}$$

Sørensena et Kjelstrup [122] indiquent que $\Delta S_{rev} = -163{,}12\,J.mol^{-1}.K^{-1}$ pour $T = 70\,°C$.

Le flux de chaleur q^{reac} correspondant est écrit pour une densité de courant donnée I, et pour de l'eau sous forme liquide tel que :

$$q^{reac} = \frac{I}{2F} Q^{reac} \qquad (W.m^{-2}) \tag{6.2}$$

D'après la théorie du complexe activé les réactions électrochimiques sont responsables de la dégradation d'une partie de l'énergie créée par la réaction [123]. Ces quantités de chaleur s'écrivent en fonction de la variation d'entropie telles que :

$$\begin{aligned} Q_A^{act} &= -T\,\Delta S_A^{irr}(T,P) \\ Q_C^{act} &= -T\,\Delta S_C^{irr}(T,P) \end{aligned} \tag{6.3}$$

Ces irréversibilités sont responsables des surtensions anodiques η_A et cathodiques η_C et, comme développé précédemment dans la partie consacrée à la production de courant dans la pile (Chapitre 3 -), elles sont estimées à partir du modèle de transport. Le flux de chaleur dégagé par ces surtensions est calculé tel que [123] :

$$\begin{aligned} q_A^{act} &= |\eta_A|\,I \qquad (W.m^{-2}) \\ q_C^{act} &= |\eta_C|\,I \qquad (W.m^{-2}) \end{aligned} \tag{6.4}$$

Puisque la surtension à l'anode est supposée négligeable par rapport à celle à la cathode, on a $q_A^{act} = 0$. La surtension à la cathode est calculée à partir du modèle d'électrode précédemment développé dans le Chapitre 3 - 2.2. et dépendant de la quantité d'eau dans les électrodes.

Le passage de particules chargées dans un milieu entraine un dégagement de chaleur par effet Joule. Les GDL et électrodes sont constituées de matériaux carbonés bons conducteurs électroniques. Leur résistance électrique est faible et on néglige la production de chaleur par effet Joule due au passage des électrons dans les électrodes, les GDL, mais également dans les plaques bipolaires. Le contact électrique des différentes couches est supposé parfait. En revanche, dans la membrane l'effet Joule engendré par le passage des protons est à prendre en considération. La densité volumique de chaleur q_J dissipée par effet Joule dans la membrane est écrite telle que :

$$q_J = \frac{R_M I^2}{e_M} \qquad (W.m^{-3}) \tag{6.5}$$

Comme précisé dans la partie Chapitre 3 - 2.3., la résistance électrique R_M dépend de la teneur en eau dans la membrane.

1.1.2. Chaleur de changement de phase

De l'eau est créée et introduite dans la pile. Elle se trouve à la fois sous forme vapeur et sous forme liquide, et dans l'épaisseur de la pile, elle peut changer d'état. Deux mécanismes de changement de phase sont à considérer : le changement de phase dans une GDL et le changement de phase aux interfaces avec la membrane polymère.

L'eau dans la membrane et l'eau produite sont sous forme liquide. Si dans les pores des électrodes la pression de vapeur est inférieure à la pression de vapeur saturante, l'eau produite ou celle qui sort de la membrane se vaporise. Il convient donc de prendre en compte la quantité de chaleur produite ou consommée lors de la sorption (adsorption ou désorption) de l'eau à la surface de la membrane et de la désorption de l'eau produite dans l'électrode. Le phénomène de sorption correspond à l'équilibre entre l'eau sous forme liquide (adsorbée) dans un milieu et l'eau sous forme gazeuse en contact avec ce milieu. Plusieurs auteurs se sont attachés à mesurer l'enthalpie de sorption de l'eau dans une membrane polymère de type Nafion®. Watari et al. [124] présentent une revue des valeurs utilisées dans la littérature et relèvent des valeurs variant entre 42 et 52 $kJ.mol^{-1}$ selon la teneur en eau de la membrane ou de son pré-traitement. Cependant, aucune corrélation claire entre les valeurs mesurées et les conditions expérimentales n'a été relevée. Plus récemment, Burnett et al. [125] ont effectué des mesures sur du Nafion® 112 et ont obtenu des valeurs comprises entre 43 et 60 $kJ.mol^{-1}$. Il n'est actuellement pas possible de connaître précisément l'enthalpie de sorption en fonction des conditions opératoires. On peut remarquer que les valeurs mesurées sont proches de la chaleur latente de vaporisation de l'eau L_{vap} (Atkins et De Paula [126] donnent $L_{vap}=41{,}6\,kJ.mol^{-1}$ à $353\,K$). Dans la suite, l'enthalpie de sorption de l'eau dans la membrane sera considérée égale à la chaleur latente de vaporisation de l'eau L_{vap}. De façon identique au travail de Ramousse et al. [123], la chaleur produite par les sorptions/désorptions de l'eau est écrite en fonction de la densité de flux molaire d'eau changeant de phase telle que :

$$\begin{aligned} q^{sorpt} &= L_{vap} N^{in}_{H_2O} && (W.m^{-2}) \\ q^{desorpt} &= -L_{vap}\left(N^{out}_{H_2O}+N_S\right) && (W.m^{-2}) \end{aligned} \tag{6.6}$$

avec $N^{\text{in}}_{H_2O}$ le flux d'eau vapeur entrant dans la membrane, $N^{\text{out}}_{H_2O}$ le flux sortant et N_S le flux d'eau produit. Ces quantités de chaleur ne sont considérées que si l'eau est sous forme vapeur dans les pores des électrodes. Les flux d'eau entrant ou sortant de la membrane sont calculés à partir du modèle hydrique (Chapitre 2 -).

Dans la partie Chapitre 2 - 1.1.4., un modèle de transport a été établi lorsque l'eau est sous forme liquide dans une partie de la GDL et sous forme vapeur dans l'autre. A l'interface entre ces deux zones, l'eau change donc d'état et produit/absorbe de la chaleur. La quantité de chaleur nécessaire à la vaporisation ou celle dégagée par la condensation d'un flux d'eau est estimée à partir de la chaleur latente de vaporisation telle que :

$$\begin{aligned} q^{cond} &= L_{vap} N^{vap\to liq}_{H_2O} && (W.m^{-2}) \\ q^{vapo} &= -L_{vap} N^{liq\to vap}_{H_2O} && (W.m^{-2}) \end{aligned} \tag{6.7}$$

$N^{vap\to liq}_{H_2O}$ correspond à la densité de flux molaire d'eau vapeur se condensant et $N^{liq\to vap}_{H_2O}$ est la densité de flux molaire d'eau liquide se vaporisant. Ces flux d'eau sont estimés à partir du modèle hydrique (Chapitre 2 - 1.4.).

Finalement, 3 sources (ou puits) de chaleur coexistent dans l'épaisseur de la pile. La première catégorie est localisée au niveau des électrodes et correspond aux chaleurs de réaction, de surtensions et de d'adsorption/désorption. La seconde, consiste en sources de chaleur ponctuelles

dans les GDL lorsqu'il y a un changement de phase de l'eau. Et, une source de chaleur "volumique" est située dans la membrane. La Figure 6.1 permet d'illustrer la localisation des sources de chaleur dans l'épaisseur de la pile pour le cas particulier où de l'eau sous forme liquide est présente dans les deux électrodes. Dans les GDL, les flux d'eau sont supposés orientés de l'électrode vers les GDL. L'eau changeant d'état dans l'épaisseur de la GDL, la chaleur nécessaire à la vaporisation du flux d'eau liquide est à prendre en compte.

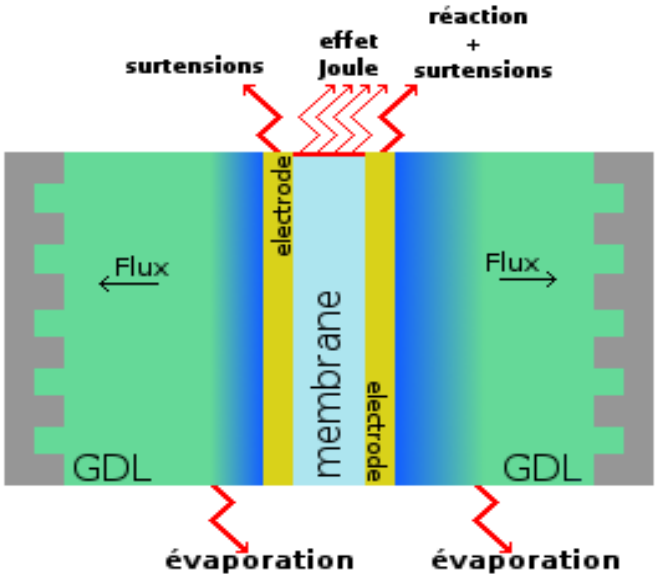


Figure 6.1: Localisation des sources de chaleur dans l'épaisseur de la pile. Eau liquide dans les électrodes, eau vapeur dans les canaux.

1.2. Modélisation du transfert de chaleur dans l'assemblage GDL/membrane/GDL

Un modèle unidimensionnel en régime permanent est développé. Pour un état hydrique et des flux d'eau donnés, les transferts de chaleur induits par les sources ou puits de chaleur sont calculés dans l'épaisseur de la membrane.

1.2.1. Transferts de chaleur par conduction

En régime permanent, l'équation du transfert de chaleur dans un milieu poreux parcouru par un écoulement de fluide à la vitesse $\vec{u}$ est la suivante : [127]

$$(\rho\, Cp)_f\, \vec{u}\,.\,\vec{\nabla}\, T_f = \vec{\nabla}\,(k_f\, \overrightarrow{grad}\, T_f) + q_{source} \tag{6.8}$$

avec ρ la masse volumique et Cp la capacité calorifique du fluide, $\vec{u}$ la vitesse de Darcy, k_f le coefficient de dispersion thermique effectif du fluide, q_{source} une source interne de chaleur volumique et T_f la température du fluide (supposé à l'équilibre thermique avec le solide).

Le terme de gauche dans l'équation (6.8) correspond aux échanges convectifs alors que le terme de droite correspond au transfert par conduction dans le milieu. Le nombre adimensionnel de Péclet, Pe, permet d'estimer l'importance de ces deux types de transferts l'un par rapport à l'autre. Par définition, il est donné par :

$$Pe = \frac{convection}{conduction} = \frac{L_C u}{a} \tag{6.9}$$

L_C est la dimension caractéristique du milieu (généralement la taille des pores), u la vitesse du fluide et a est la diffusivité thermique du fluide.

Dans les GDL, le fluide en mouvement est le gaz (oxygène ou hydrogène) et sa vitesse dépend du courant produit par la pile. Pour l'hydrogène considéré comme un gaz parfait, la vitesse de Darcy est telle que :

$$u_{H_2}^{GDL} = \frac{I}{2F}\frac{RT}{P} \tag{6.10}$$

Où I est la densité de courant ($en\ A.m^{-2}$), T la température moyenne du milieu, et P sa pression.

Dans la membrane, le fluide caloporteur est l'eau. Le flux d'eau molaire traversant la membrane est de l'ordre de grandeur du flux d'eau produit par la pile (qui est égal à $I/2\mathrm{F}$). L'eau étant liquide dans la membrane, sa vitesse de Darcy est donnée telle que :

$$v_{H_2O}^{M} = \frac{I}{2F}\frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \tag{6.11}$$

M_{H_2O} et ρ_{H_2O} sont respectivement, la masse molaire et la densité volumique de l'eau liquide.

Afin de connaître un ordre de grandeur du nombre de Péclet dans les GDL et la membrane, les valeurs des diffusivités thermiques et des ρC_P issues de [9] sont utilisées. On utilise l'épaisseur du milieu comme dimension caractéristique L_C. Le nombre de Péclet calculé correspondra alors au maximum possible. A titre indicatif, le nombre de Péclet est calculé pour une densité de courant de $1\ A.cm^{-2}$ et les résultats sont présentés dans le Tableau 6.1.

Tableau 6.1: Calcul du nombre de Péclet dans la membrane et les GDL

	unité	*GDL*	*Membrane*
ρC_P	$J.m^{-3}.K^{-1}$	$0{,}325.10^{6}$	$2{,}7.10^{6}$
k	$W.m^{-1}.K^{-1}$	1	0,34
a	$m^2.s^{-1}$	$3{,}077.10^{-6}$	$1{,}26.10^{-7}$
L_C	μm	200	20
v	$m.s^{-1}$	$9{,}24.10^{-4}$	$9{,}33.10^{-7}$
Pe	(-)	0,06	$1{,}48.10^{-4}$

Que ce soit dans la GDL ou a fortiori dans la membrane le nombre de Péclet est très faible. On suppose alors que le transport de chaleur par convection est négligeable par rapport au transport par conduction.

Dans les milieux poreux considérés ici, l'équation (6.8) s'écrit alors :

$$\vec{\nabla}\cdot(k_f\,\overrightarrow{grad}\,T_f)+q_{source}=0 \tag{6.12}$$

Dans un milieu poreux, k_f est la conductivité thermique équivalente du milieu (déduite des propriétés thermiques des composants). Dans leurs épaisseurs, les GDL et la membrane sont supposés isotropes et homogènes.

On ne considère ici que les transferts de chaleur dans la direction Oz perpendiculaire au plan des électrodes.

1.2.2. Équations de la chaleur dans l'assemblage

La chaleur produite par la réaction, les surtensions et la désorption de l'eau produite ont lieu dans les électrodes. Pour le transport de la chaleur, elles sont donc considérées comme étant des interfaces ponctuelles entre les GDL et la membrane : d'un canal à l'autre, la pile est modélisée par un assemblage : GDL – Membrane – GDL. Les flux de chaleurs issus des phénomènes se déroulant dans les électrodes sont représentés par des sources interfaciales.

Comme précisé ci-dessus (1.1.2.), dans certains cas, un changement de phase est possible au cœur de la GDL. De la même manière que pour le transport de l'eau (cf. Chapitre 2 - 1.1.4.), les GDL sont alors divisées en 2 : une zone où l'eau est intégralement sous forme vapeur et une seconde zone où l'eau est à la fois sous forme liquide et sous forme vapeur. A l'interface de ces deux zones soit le flux d'eau liquide est vaporisée, soit une partie du flux d'eau vapeur est condensé. L'état d'hydratation de la pile détermine la localisation de ces zones dans l'épaisseur des GDL.

La Figure 6.2 représente l'assemblage constituant la pile entre les deux canaux d'alimentation. L'assemblage comprend 5 milieux différents : la membrane, 2 morceaux de GDL dans lesquelles s'écoulent un flux de vapeur et 2 portions de GDL dans lesquelles un flux d'eau liquide est présent.

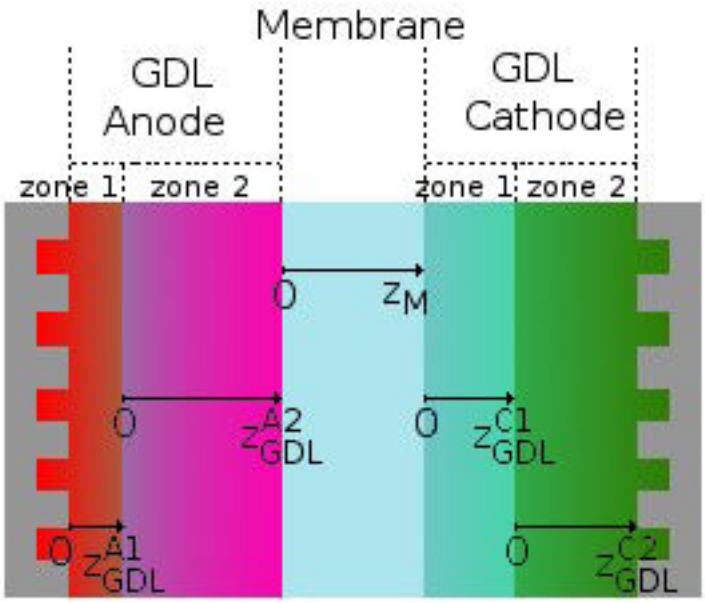


Figure 6.2: Schématisation de l'assemblage des différents milieux dans l'épaisseur de la pile.

Dans chacun des 4 milieux constituant les GDL, l'équation de la chaleur décrite par l'équation (6.12) est utilisée. Il n'y a pas de source interne, alors l'équation s'écrit simplement :

$$\frac{d^2 T}{dz^2}=0 \tag{6.13}$$

Dans la membrane, l'effet Joule est une source interne uniforme. La membrane est considérée isotrope et sa conductivité thermique est constante et uniforme. Soit $T_M(z)$ le champ de température dans la membrane. Il est solution de l'équation suivante :

$$k_M \frac{d^2 T_M}{dz^2}+q_J=0 \tag{6.14}$$

Avec, k_M la conductivité thermique de la membrane, T_M sa température et q_J la chaleur dissipée dans le milieu (en $W.m^{-3}$).

On note e_{GDL}^{A} et e_{GDL}^{C} l'épaisseur totale des GDL anode et cathode. Les épaisseurs de GDL dans l'état 1 sont notées respectivement e_{GDL}^{A1} et e_{GDL}^{C1}. Les épaisseurs de GDL dans l'état 2 sont donc telles que : $e_{GDL}^{A2}=e_{GDL}^{A}-e_{GDL}^{A1}$ et $e_{GDL}^{C2}=e_{GDL}^{C}-e_{GDL}^{C1}$. Elles sont solution du problème de transport de l'eau.

Dans les milieux considérés ici, 5 équations différentielles peuvent alors être écrites :

$$\begin{aligned}
&\textit{GDL anode - état 1} &&: \frac{d^2 T_{GDL}^{A1}(z)}{d z^2}=0 && \textit{pour } 0\le z\le e_{GDL}^{A1}\\
&\textit{GDL anode - état 2} &&: \frac{d^2 T_{GDL}^{A2}(z)}{d z^2}=0 && \textit{pour } 0\le z\le e_{GDL}^{A2}\\
&\textit{Membrane} &&: \frac{d^2 T_M(z)}{d z^2}=\frac{q_J}{k_M} && \textit{pour } 0\le z\le e_M\\
&\textit{GDL cathode - état 1} &&: \frac{d^2 T_{GDL}^{C1}(z)}{d z^2}=0 && \textit{pour } 0\le z\le e_{GDL}^{C1}\\
&\textit{GDL cathode - état 2} &&: \frac{d^2 T_{GDL}^{C2}(z)}{d z^2}=0 && \textit{pour } 0\le z\le e_{GDL}^{C2}
\end{aligned} \tag{6.15}$$

1.2.3. Conditions aux limites

Pour calculer la solution du problème posé ci-dessus, il convient de poser les conditions aux limites.

La conductivité thermique des plaques bipolaires est élevée (légèrement inférieure à celle du graphite pur ($120\,W.m^{-1}.K^{-1}$) du fait de la présence de polymère nécessaire pour assurer la cohésion et augmenter la tenue mécanique du graphite) et on considère que leur température est imposée par l'eau dans le canal de refroidissement. Alors, aux extrémités des GDL, on a :

$$\begin{aligned}
&\textit{En } z_{GDL}^{A1}=0\\
&\textit{Température imposée : } T_{GDL}^{A1}(0)=T_0\\
&\\
&\textit{En } z_{GDL}^{C2}=e_{GDL}^{C2}\\
&\textit{Température imposée : } T_{GDL}^{C2}(e_{GDL}^{C2})=T_0
\end{aligned} \tag{6.16}$$

Aux interfaces entre les deux zones constituant les GDL, on écrit l'égalité des températures et la continuité du flux :

$$\begin{aligned}
&\textit{En } z_{GDL}^{A1}=e_{GDL}^{A1} \;,\; z_{GDL}^{A2}=0 \\
&\textit{égalité des températures : } T_{GDL}^{A1}(e_{GDL}^{A1})=T_{GDL}^{A2}(0) \\
&\textit{continuité des flux et changement d'état} : -k_{GDL}\frac{d\,T_{GDL}^{A1}}{d\,z}\bigg)_{e_{GDL}^{A1}}+k_{GDL}\frac{d\,T_{GDL}^{A2}}{d\,z}\bigg)_{0}+q_{vapo/cond}=0
\end{aligned} \tag{6.17}$$

$$\begin{aligned}
&\textit{En } z_{GDL}^{C1}=e_{GDL}^{C1} \;,\; z_{GDL}^{C2}=0 \\
&\textit{égalité des températures : } T_{GDL}^{C1}(e_{GDL}^{C1})=T_{GDL}^{C2}(0) \\
&\textit{continuité des flux et changement d'état} : -k_{GDL}\frac{d\,T_{GDL}^{C1}}{d\,z}\bigg)_{e_{GDL}^{C1}}+k_{GDL}\frac{d\,T_{GDL}^{C2}}{d\,z}\bigg)_{0}+q_{vapo/cond}=0
\end{aligned} \tag{6.18}$$

De la même façon aux interfaces de la membrane, on écrit :

$$\begin{aligned}
&\textit{En } z_{GDL}^{A2}=e_{GDL}^{A2} \;,\; z_{M}=0 \\
&\textit{égalité des températures : } T_{GDL}^{A2}(e_{GDL}^{A2})=T_{M}(0) \\
&\textit{continuité des flux et sources} : -k_{GDL}\frac{d\,T_{GDL}^{A2}}{d\,z}\bigg)_{e_{GDL}^{A2}}+k_{M}\frac{d\,T_{M}}{d\,z}\bigg)_{0}+q_{A}^{act}+q_{sorpt/desorp}=0
\end{aligned} \tag{6.19}$$

$$\begin{aligned}
&\textit{En } z_{M}=e_{M} \;,\; z_{GDL}^{C1}=0 \\
&\textit{égalité des températures : } T_{M}(e_{M})=T_{GDL}^{C1}(e_{GDL}^{C1}) \\
&\textit{continuité des flux et sources} : -k_{M}\frac{d\,T_{M}}{d\,z}\bigg)_{e_{M}}+k_{GDL}\frac{d\,T_{GDL}^{C1}}{d\,z}\bigg)_{0}+q_{réac}+q_{C}^{act}+q_{sorpt/desorp}=0
\end{aligned} \tag{6.20}$$

Les 5 équations exprimées dans le système (6.9) peuvent être résolues analytiquement en utilisant les 10 conditions aux limites rapportées dans les équations (6.7) à (6.6). Le profil de température dans les GDL et la membrane pour un état hydrique et une densité de courant donnée est alors déterminé.

1.2.4. Profils de température

On peut faire pour les propriétés thermiques des matériaux composant une cellule de pile à combustible les mêmes constatations que pour les propriétés de transport de matière : les propriétés thermiques des GDL et de la membrane polymère ne sont pas connues avec certitude et varient en fonction des conditions de fonctionnement de la pile [128]. Il est extrêmement difficile de les mesurer de façon fiable in-situ, et particulièrement complexe de reproduire ex-situ les conditions hydriques et mécaniques internes.

Les valeurs répertoriées dans la littérature varient significativement. Djilali et Lu. [117] ou Khandelwal et Mench [129] utilisent des conductivités thermiques de GDL très élevées ($1{,}6\,W.K^{-1}.m^{-1}$ pour [117] et $1{,}8\,W.K^{-1}.m^{-1}$ dans [129]). La méthode de la « plaque chaude gardée » [130] a été utilisée par Ramousse [9] pour mesurer la conductivité thermique « ex-situ » de différentes GDL sèches. Les conductivités thermiques obtenues sont plus faibles et comprises entre

$0{,}198$ et $0{,}363\,W.K^{-1}.m^{-1}$. La mesure de la conductivité thermique des GDL en fonction de la pression de serrage appliquée a été réalisée par Burheim et al. [128]. Les conductivités obtenues varient entre 0,2 et $0{,}4\,W.K^{-1}.m^{-1}$ pour des GDL sèches et entre 0,45 et $0{,}57\,W.K^{-1}.m^{-1}$ pour des GDL saturées en humidité. Une approche différente est proposée par Sadeghi et al. [131] qui présentent un modèle analytique permettant d'estimer la conductivité des GDL en fonction des matériaux constituant le milieu et de leurs propriétés thermiques. La conductivité thermique calculée dépend du diamètre des fibres de carbone, de leur orientation, de la porosité et de la température ; les valeurs obtenues varient de 10 à 20% autour de $1\,W.K^{-1}.m^{-1}$ en fonction de ces paramètres. Aucune donnée n'est disponible sur la conductivité thermique d'une GDL dans le cas où de l'eau liquide est présente.

Des mesures ont aussi été effectuées sur des membranes Nafion®. Ainsi, Khandelwal et Mench [129] ont aussi mesuré la conductivité d'une membrane Nafion® seule. Leurs mesures ont été faites à 30 °C et la valeur trouvée est de $0{,}16\,W.K^{-1}.m^{-1}$. Cette valeur à été extrapolée à $0{,}11\,W.K^{-1}.m^{-1}$ à 80°C et, en utilisant la conductivité thermique de l'eau et le volume disponible dans la membrane sèche, ils estiment que la conductivité thermique d'une membrane complètement hydratée est de $0{,}29\,W.K^{-1}.m^{-1}$. Une étude détaillée menée par Burheim et al. [128] a permis de calculer la variation de la conductivité thermique de la membrane en fonction de sa teneur en eau λ : $k_M = 0{,}177 + 3{,}7.10^{-3}\lambda$ ce qui donne par exemple $k_M = 0{,}18\,W.K^{-1}.m^{-1}$ pour $\lambda = 2$ (membrane faiblement humidifiée) et $k_M = 0{,}23\,W.K^{-1}.m^{-1}$ pour $\lambda = 14$ (membrane au contact de vapeur saturée). Vie et al. [77] présentent une étude expérimentale de mesure in-situ de la conductivité de la membrane (Nafion® 115). La valeur obtenue est de $0{,}18\,W.K^{-1}.m^{-1}$. Cependant, la méthode mise en place est particulièrement intrusive puisqu'elle nécessite la mesure de la température à la surface de la membrane. Djilali et Lu [117] utilisent dans leur modèle une conductivité thermique de $0{,}36\,W.K^{-1}.m^{-1}$.

Face aux grandes différences existants entre les valeurs données dans la littérature, il a été décidé d'utiliser celle que Ramousse [9] avait utiliser durant son travail de thèse au sein du LEMTA. Ces valeurs sont répertoriées dans le Tableau 6.2.

Dans la partie 2.2. où le transfert de chaleur est couplé avec le transfert de matière, les coefficients ci-dessous seront conservés et considérés indépendant de la teneur en eau dans la membrane ou de l'humidité dans les GDL.

Tableau 6.2: Paramètres de simulation

Paramètres	Description	Unité	valeur
e_m	Épaisseur de la membrane	μm	20
e_{GDL}	Épaisseur des GDL	μm	200
k_M	Conductivité thermique effective dans la membrane	$W.m^{-1}.K^{-1}$	0,36
k_{GDL}	Conductivité thermique effective dans les GDL	$W.m^{-1}.K^{-1}$	1
$(\rho C_P)_M$	Capacités calorifique effective dans la membrane	$J.m^{-3}.K^{-1}$	$2,7.10^6$
$(\rho C_P)_{GDL}$	Capacités calorifique effective dans les GDL	$J.m^{-3}.K^{-1}$	$0,325.10^6$
T_0	Température dans les canaux	$°C$	70

Le système d'équations présenté dans la partie 1.2.3. est résolu et les profils de température sont tracés.

Ici, le courant produit et les flux d'eau circulant dans les GDL sont fixés. On suppose que 50% du flux d'eau produit passe à travers la membrane.

La Figure 6.3 représente les profils de température dans la pile en fonction de la densité de courant. Les températures dans les canaux sont fixées à 70°C et dans les deux GDL, l'eau est intégralement sous forme vapeur. L'eau est désorbée de la membrane coté anode et adsorbée coté cathode. L'eau étant sous forme vapeur dans l'électrode cathode, le flux d'eau produit est désorbé dans les électrodes.

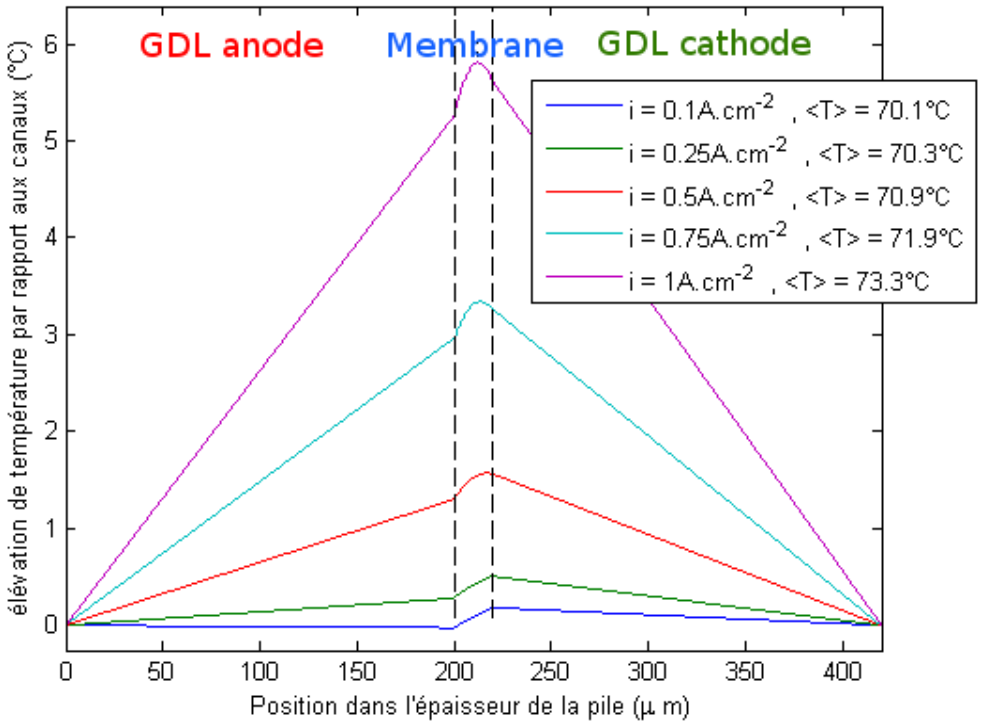


Figure 6.3: Variation du profil de température dans l'épaisseur de la pile en fonction de la densité de courant. Flux d'eau donnés.

Les températures sont fixées dans les canaux et les chaleurs sont produites ou consommées dans la membrane et à ses bornes (les électrodes). La température dans les GDL augmente donc linéairement jusqu'aux électrodes. Dans la membrane, le profil de température varie de façon parabolique et son maximum dépend de la densité de courant.

Les profils de température dépendent beaucoup de la densité de courant mais dans tous les cas, la température de la cathode est plus élevée que celle de l'anode puisque toute la chaleur de réaction y est produite.

- Pour $0{,}1\,A.cm^{-2}$, la température de l'anode est légèrement inférieure à 70°C du fait de la désorption de l'eau sortant de la membrane ; l'élévation maximale de température est de $0{,}2\,°C$ et la température moyenne de la pile reste égale à 70°C.
- Lorsque la densité de courant est supérieure à $0{,}5\,A.cm^{-2}$, l'effet Joule prend de l'importance et le maximum de température se trouve dans l'épaisseur de la membrane. L'élévation de la température dans l'épaisseur de la pile atteint $1{,}54\,°C$ et la température moyenne est de $70{,}9\,°C$.
- Pour une densité de courant de $1\,A.cm^{-2}$ les différences de température dans l'épaisseur de la pile atteignent presque $6\,°C$.

La Figure 6.4 représente le profil de température dans l'épaisseur de la pile dans le cas où l'eau change d'état dans les GDL et pour une densité de courant de $0{,}5\,A.cm^{-2}$. Comme sur la Figure 6.1, on suppose que de l'eau est sous forme liquide dans les deux électrodes et vapeur dans les canaux. Dans cette simulation, les flux d'eau sont imposés et orientés des électrodes vers les canaux. Il y a alors vaporisation d'eau dans les GDL ; les lieux de changement de phase sont aussi fixés.

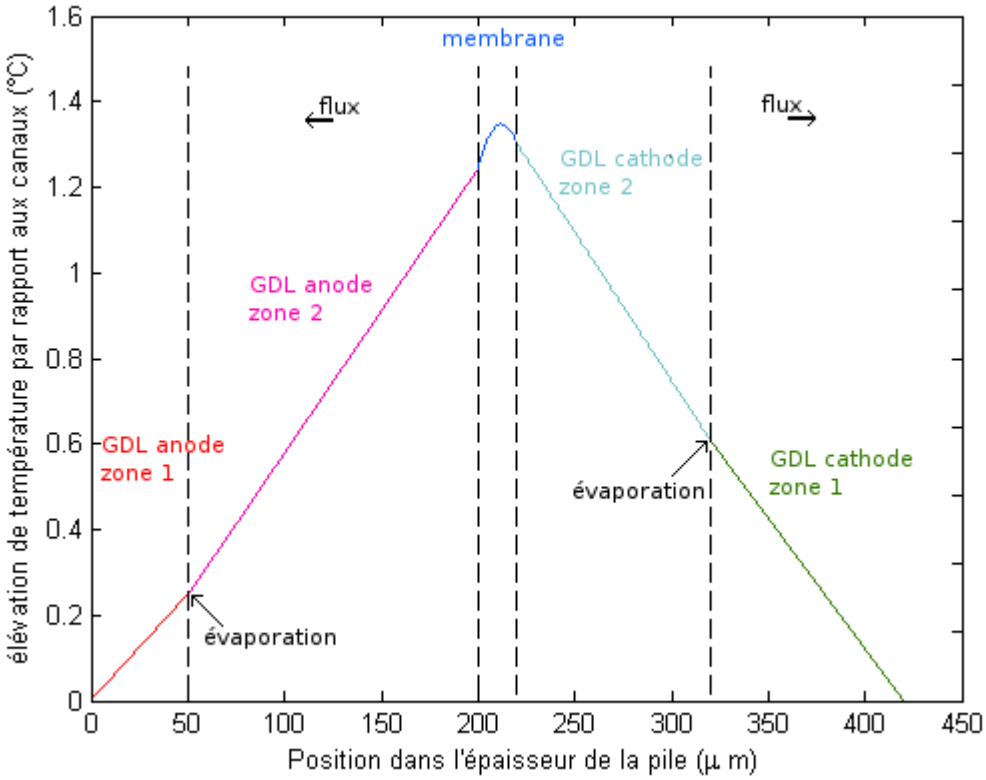


Figure 6.4: Profil de température dans l'épaisseur de la membrane pour une densité de courant de $0{,}5\,A.cm^{-2}$ *changement d'état de l'eau dans les GDL. Flux d'eau donnés.*

Ces changements d'état dans les GDL produisent des changements de pente dans les profils de température. La chaleur consommée par l'évaporation entraine une diminution de la température maximale qui est égale à $71{,}35\,°C$ contre $71{,}54\,°C$ pour la même densité de courant lorsqu'il n'y a pas de changement de phase dans la GDL.

2. *Influence de la température sur le transport de l'eau*

On le voit ci-dessus, selon les conditions de fonctionnement, les différences de température dans l'épaisseur de la pile peuvent être très importantes. De nombreuses grandeurs physiques dépendent de la température. Ainsi, comme précisé dans la partie Chapitre 2 - 3., la densité de courant d'échange, les courbes de sorption ou la constante de Henry, les paramètres de transport en général dépendent de la température. Cependant, les variations de la température dans l'épaisseur de la pile autour de la température moyenne ne sont pas suffisantes pour entrainer des fluctuations significatives de ces grandeurs.

En revanche, la température a une influence majeure sur la pression de vapeur saturante. Dans les GDL, le transport sous forme vapeur de l'eau est généré par le gradient de pression de vapeur dans le milieu. Dans le Chapitre 2 - , la température est supposée uniforme, et alors le gradient de pression correspond à un gradient d'humidité relative.

Un gradient de température dans une GDL entraine alors une variation locale de la pression de vapeur saturante et donc un transport de vapeur s'additionnant au transport résultant du gradient d'humidité relative.

Dans cette partie, l'influence des gradients de pression de vapeur saturante sur le transport de l'eau dans l'épaisseur de la pile est étudiée. L'influence des gradients de température sur le transport d'eau liquide n'est pas considéré.

Dans la membrane, les courbes de sorption sont linéarisées de la même manière que dans la partie Chapitre 2 - 1.2.2.. Dans certains articles un flux d'eau thermo-osmotique [132] est parfois considéré dans la membrane. Ce flux d'eau est orienté dans le sens opposé au flux de chaleur par conduction, c'est à dire que l'eau se déplace des températures les plus basses vers les températures les plus élevées. Kim et Mench [133] ont étudié ce phénomène et essayé de le mesurer dans une pile en fonctionnement. Leurs résultats ne convergent pas vers une solution concluante puisqu'en fonction des membranes utilisées ou des conditions expérimentales, ce flux n'a pas toujours pu être observé. De plus, lorsqu'ils sont observés, ces flux d'eau restent très faibles par rapport aux flux traversant la membrane par diffusion.

Dans cette étude, nous considérons que le flux thermo-osmotique est nul. L'action du gradient de température sur le transport de l'eau dans la membrane n'est donc pas pris en compte.

Dans une première partie, le transport d'eau liquide et/ou vapeur dans une GDL seule en fonction du gradient de température et d'humidité relative est présenté. La deuxième partie consistera à présenter la résolution couplée du transfert de chaleur et du transport d'eau dans toute l'épaisseur de l'AME (GDLs et membrane).

2.1. Transport de l'eau dans une GDL en fonction de la température

Le transport de l'eau dans une GDL soumise à un gradient de température et d'humidité relative et/ou de saturation est étudié dans cette partie.

2.1.1. Influence de la température sur le flux d'eau vapeur

La modélisation du transport de l'eau vapeur dans l'épaisseur de la GDL est mise en place. Les mêmes hypothèses que dans la partie Chapitre 2 - 1. sont considérées : seul le transport de l'eau est pris en compte, le transport est supposé unidimensionnel et la loi de Fick est utilisée pour décrire la diffusion de l'eau vapeur dans la GDL. En revanche, dans cette partie la température n'est pas uniforme : la GDL est à la température T_1 à une extrémité et à la température T_2 à l'autre.

Le flux d'eau s'écrit toujours (cf. équation (2.1)) :

$$N_{Eau}^{vap} = -D_{GDL} \frac{d\,C_W(z)}{dz} \tag{6.21}$$

De la même manière que précédemment, la concentration en eau est donnée par :

$$C_W(z) = \frac{HR(z)}{R\,T(z)} P_{SAT}(T(z)) \tag{6.22}$$

C_W dépend de la température. La combinaison des équations (6.5) et (6.4) permet d'écrire le flux d'eau tel que :

$$N_{Eau}^{vap} = -\frac{D_{GDL}}{R} \frac{d}{dz}\left(\frac{HR(z)}{T(z)} P_{SAT}(T(z))\right) \tag{6.23}$$

Les coefficients de diffusion D_{GDL} sont égaux à ceux utilisés dans les chapitres 2 et 3 et sont supposés indépendant de la température. Pour mémoire, leurs valeurs sont rappelées ci-dessous :

$$D_{GDL}=\varepsilon^{1.5}D_{eau\rightarrow gaz}$$
$$Avec\ D_{eau\rightarrow H_2}=1{,}61.10^{-4}m^2.s^{-1} \tag{6.24}$$
$$D_{eau\rightarrow air}=3{,}16.10^{-5}m^2.s^{-1}$$

En intégrant l'équation (6.3) sur l'épaisseur de la GDL e_{GDL}, le flux d'eau vapeur s'écrit tel que :

$$N_{Eau}^{vap}=-\frac{D_{GDL}}{R\,e_{GDL}}\left(\frac{HR_2}{T_2}P_{SAT}(T_2)-\frac{HR_1}{T_1}P_{SAT}(T_1)\right) \tag{6.25}$$

HR_1 et HR_2 sont les humidités relatives aux bornes de la GDL.

L'influence du gradient de température sur le flux d'eau traversant la GDL est représentée sur la Figure 6.5. Le gradient d'humidité est fixé aux bornes de la GDL ($HR_1=50\%$ et $HR_2=70\%$). Le flux d'eau N_{eau}^{vap} est calculé en fonction du gradient de température aux bornes de la GDL ($T_1=70°C$ et $70°C\leq T_2\leq 75°C$) ; il est tracé en bleu (-) dans une GDL anodique et en rouge (-) pour une GDL cathodique.

Les courbes en pointillées verte et turquoise correspondent respectivement aux flux d'eau obtenus dans une GDL anodique et dans une GDL cathodique en considérant la température uniforme égale à $(T_1+T_2)/2$.

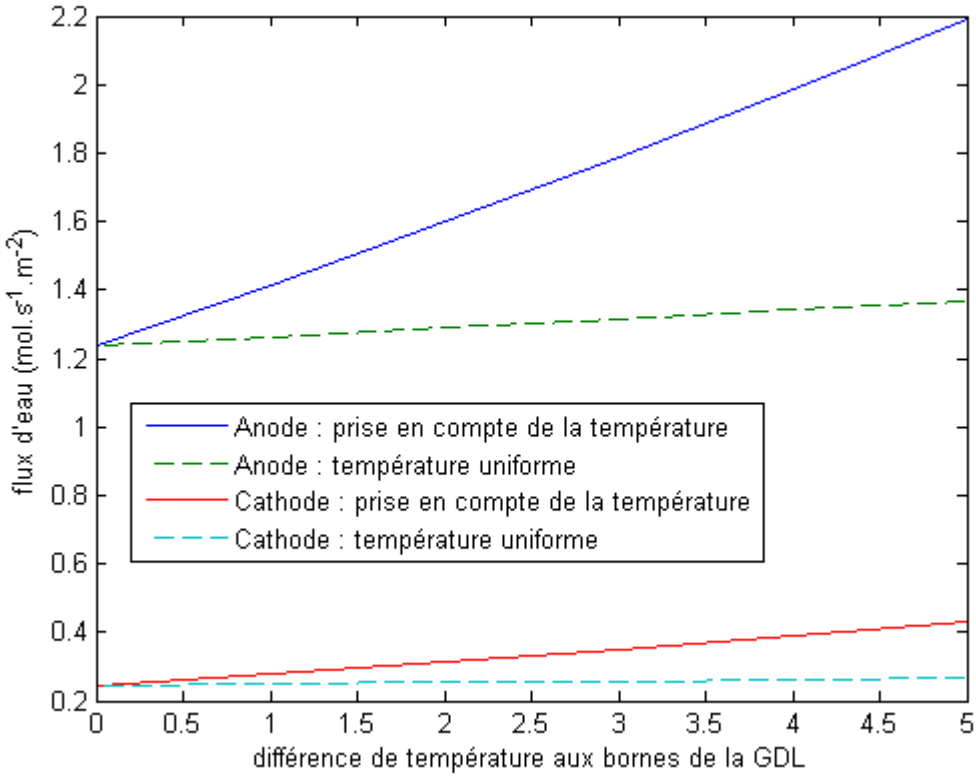


Figure 6.5: Flux d'eau en fonction d'une différence de température dans une GDL. Gradient d'humidité imposé : $HR_1=50\%$, $HR_2=70\%$, $T_1=70°C$, $70°C\leq T_2\leq 75°C$.

Lorsque l'on prend en compte le gradient de température aux bornes de la GDL, le flux d'eau est très supérieur à celui que l'on obtient si on considère la température uniforme. Ainsi, dans la GDL anodique, si la différence de température est de $1°C$, le flux d'eau résultant est de

$1{,}41\,mol.s^{-1}.m^{-2}$ alors qu'il n'est que de $1{,}26\,mol.s^{-1}.m^{-2}$ si la température est uniforme et égale à $70{,}5\,°C$.

Dans la GDL cathode, le coefficient de diffusion de l'eau dans l'air étant plus faible, les flux sont plus faibles. La différence obtenue avec prise en compte de la variation de température reste tout de même significative : le flux est égal à $0{,}28\,mol.s^{-1}.m^{-2}$ lorsque $\Delta T = 1\,°C$ et, pour une température uniforme de $70{,}5\,°C$, il est de $0{,}25\,mol.s^{-1}.m^{-2}$. Le gradient d'humidité relative étant fixé, l'augmentation du flux obtenu à température uniforme provient de l'augmentation de la température moyenne.

Sur la Figure 6.6, le flux d'eau est représenté en fonction de HR_1 pour différentes valeurs de HR_2 (10%, 50% et 90%) et pour différentes températures. Sur la partie gauche de la Figure 6.6, $T_2 = 70\,°C$ et T_1 est égale à 70°C ou à 75°C. Sur la partie droite, $T_1 = 70\,°C$ et T_2 est égale à 70°C et 75°C.

Si $T_1 = T_2$, pour chaque valeur de HR_2, le flux dans la GDL augmente lorsque HR_1 augmente. Les flux sont d'autant plus importants que la différence entre HR_1 et HR_2 est grande.

Si la température n'est pas uniforme dans la GDL, le flux de vapeur est plus grand si $T_1 > T_2$ et plus faible lorsque $T_2 > T_1$.

Lorsque la température est uniforme dans la GDL, le flux de vapeur s'annule lorsque les humidités relatives de part et d'autre de la GDL sont égales. Si la température n'est pas uniforme, le point d'équilibre où le flux est nul est décalé. Ainsi, si la température T_1 est supérieure à la température T_2, pour une humidité HR_2 donnée, l'équilibre sera atteint pour une valeur de HR_1 inférieure à HR_2. Ainsi, pour $HR_2 = 0{,}5$, si $T_1 = 75\,°C$ et $T_2 = 70\,°C$ le flux s'annule lorsque $HR_1 = 0{,}4$.

A l'inverse, si la température T_1 est inférieure à T_2, pour une humidité relative HR_2 fixée, l'équilibre sera atteint pour une valeur de HR_1 supérieure à HR_2. Alors, pour $HR_2 = 0{,}5$, si $T_1 = 70\,°C$ et $T_2 = 75\,°C$ le flux s'annule lorsque $HR_1 = 0{,}6$.

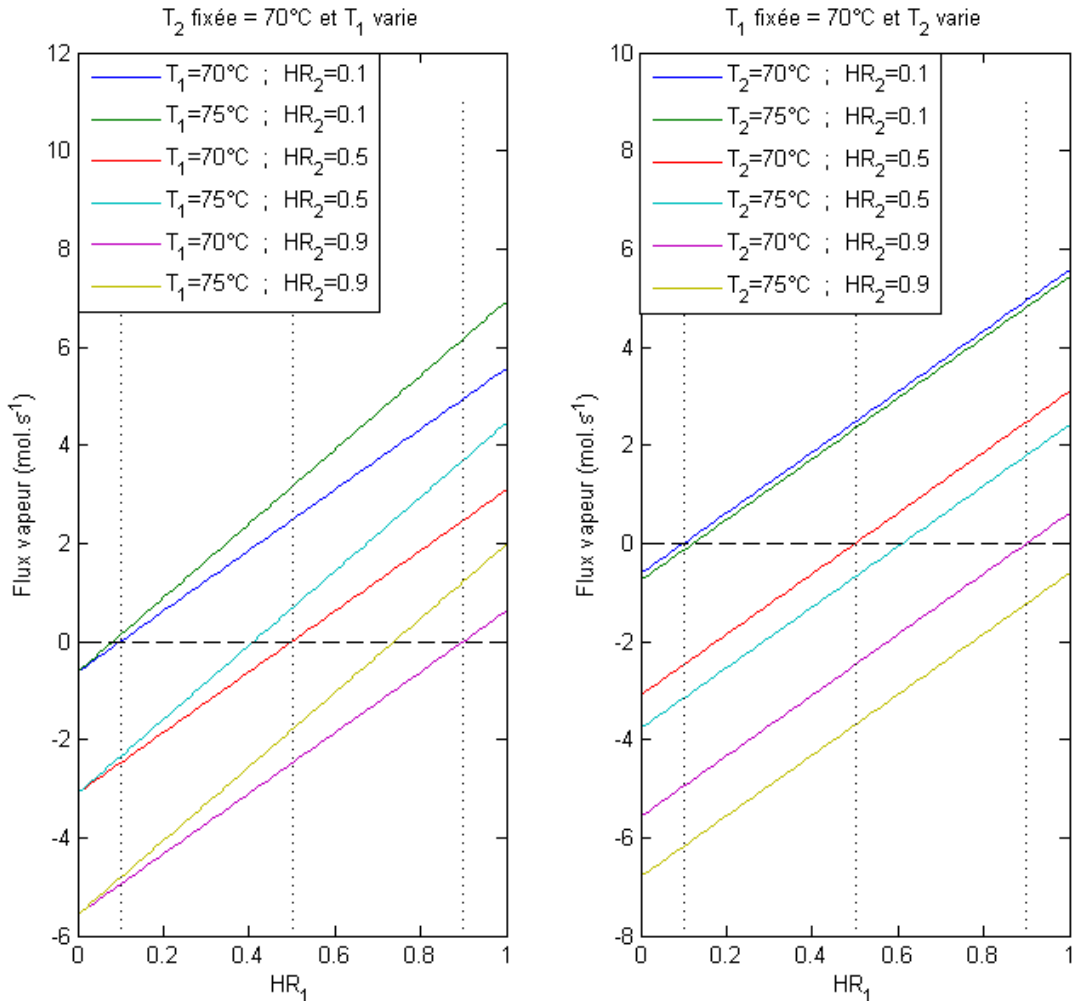


Figure 6.6: Flux d'eau en fonction du gradient d'humidité relative et de la différence de température aux bornes d'une GDL anode (diffusion d'hydrogène dans le milieu). $0\% \leq HR_1 \leq 100\%$, $HR_2 = 10\%$, $HR_2 = 50\%$, et $HR_2 = 90\%$, *. A gauche,* $T_2 = 70\,°C$ *et* $T_1 = 70\,°C$ *ou* $T_1 = 75\,°C$. *A droite,* $T_1 = 70\,°C$ *et* $T_2 = 70\,°C$ *ou* $T_2 = 75\,°C$.

2.1.2. Gradient de température nécessaire au transport de l'eau

Dans cette partie, le flux d'eau résultant du seul gradient de température est étudié. On considère une GDL dans laquelle l'humidité relative est uniforme : $HR_1 = HR_2 = HR_{GDL}$. En utilisant l'équation (6.2), le flux de vapeur d'eau saturante s'écrit simplement en fonction des températures :

$$N_{Eau}^{vap} = \frac{D_{GDL}}{Re_{GDL}} HR_{GDL} \left(\frac{1}{T_2} P_{SAT}(T_2) - \frac{1}{T_1} P_{SAT}(T_1) \right) \tag{6.26}$$

En supposant T_1 connue, cette équation permet de déterminer la température T_2 nécessaire à évacuer un flux d'eau donné.

La Figure 6.7 représente l'évolution de la différence de température $T_2 - T_1$ nécessaire pour évacuer un flux d'eau donné lorsque les humidités relatives sont égales à 1 ($HR_1 = HR_2 = 1$ mais aucun transport d'eau liquide n'est considéré). Le flux d'eau à évacuer est calculé en fonction du flux d'eau N_S produit par une pile fonctionnant à une densité de courant de $0{,}5\,A.cm^{-2}$. Les courbes

sont tracées pour $T_1 = 50\,°C$, $70\,°C$ ou $80\,°C$). Cette Figure 6.7 permet aussi de comparer les différences de comportement entre la GDL anode dans laquelle la vapeur diffuse dans l'hydrogène et la GDL cathode où la vapeur diffuse dans l'air.

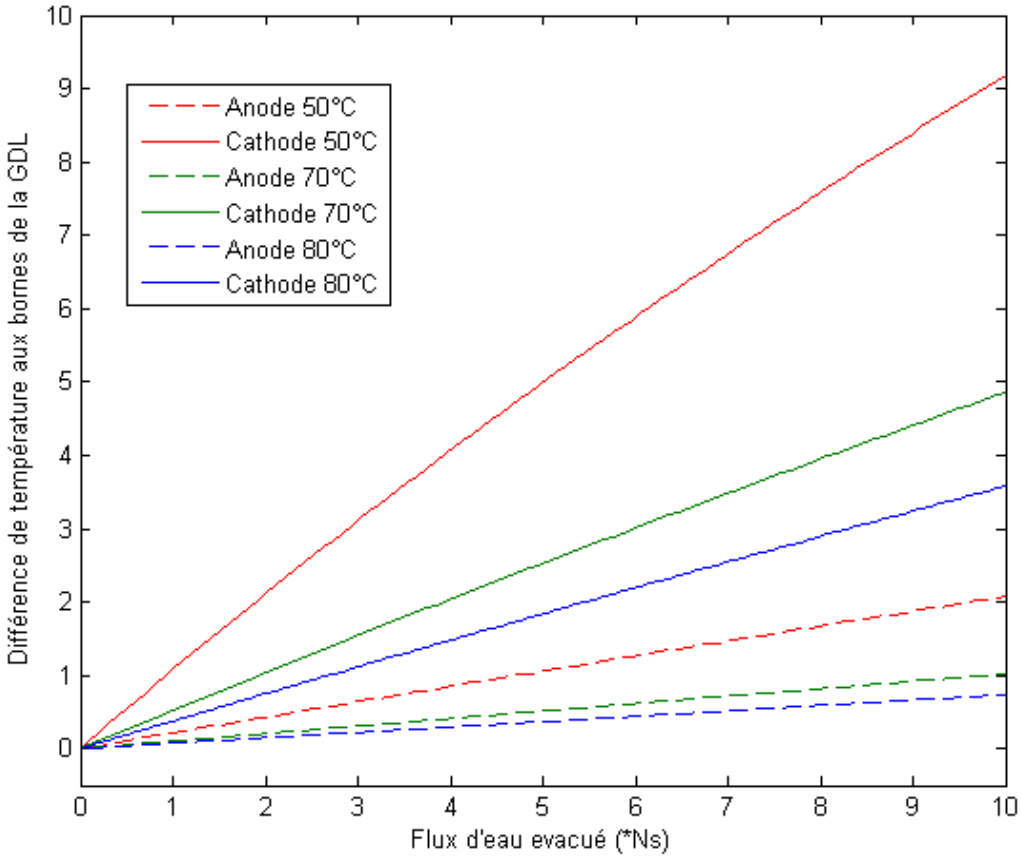


Figure 6.7: Différence de température $T_2 - T_1$ en fonction du flux d'eau à évacuer pour une GDL saturée $HR_1 = HR_2 = 1$, pour des températures $T_1 = 50\,°C$, $70\,°C$ et $90\,°C$.

Dans une GDL totalement saturée et où l'humidité relative est uniforme, une faible différence de température permet d'évacuer de grands flux d'eau.

Ainsi pour une GDL anodique dont une extrémité est à 70°C, une différence de température de 0,1°C suffit à évacuer toute l'eau produite dans une pile délivrant une densité de courant de $0{,}5\,A.cm^{-2}$. Un gradient de 1°C permet d'évacuer 10 fois le flux d'eau produite.

Coté cathode, une différence de $0{,}5\,°C$ suffit à évacuer l'eau produite par une pile fonctionnant à $0{,}5\,A.cm^{-2}$.

La pression de vapeur saturante varie de manière exponentielle avec la température. Donc, l'écart de température nécessaire à l'évacuation d'un flux donné diminue quand la température moyenne augmente. On note alors qu'à l'anode où, même pour de faibles températures moyennes dans la GDL, de faibles différences de température suffisent à évacuer énormément d'eau.

2.1.3. Influence de la température sur le transport de l'eau dans une GDL en présence d'eau liquide

L'analyse présentée ci-dessus indique qu'un important flux de vapeur peut exister dans une GDL, même en l'absence de différence d'humidité relative. Dans le cas où de l'eau liquide est présente

dans la GDL, le flux d'eau total correspond à la somme du flux d'eau liquide engendré par la différence de saturation et du flux de vapeur créé par la différence de température.

Le cas d'une GDL dans laquelle l'eau vapeur a atteint la pression de vapeur saturante et que de l'eau liquide est présente est ici étudiée.

Le flux d'eau s'écrit comme la combinaison du flux liquide N_{Liq} (fonction de la différence de saturation) et du flux vapeur N_{Vap} (fonction de la différence de température) :

$$N_{Eau} = N_{Liq} + N_{Vap} \tag{6.27}$$

Le transport de l'eau liquide dans la GDL est supposée ne pas dépendre de la température et le modèle utilisé dans la partie Chapitre 2 - 1.1.3.4. est conservé. Il s'écrit donc :

$$N_{Liq} = \frac{A_B}{e_{GDL}} \left(S_2^{2,16+\alpha_{cap}} - S_1^{2,16+\alpha_{cap}} \right) \tag{6.28}$$

où $A_B = \frac{\rho_w}{M_w \mu_w} K P_0 \frac{\alpha_{cap}}{\alpha_{cap} + 2,16}$ est le coefficient calculé pour le transport de l'eau liquide. Le flux d'eau vapeur s'écrit comme dans le cas précédent (équation (6.1) en posant $HR_{GDL} = 1$:

$$N_{Vap} = -\frac{D_{GDL}}{Re_{GDL}} \left(\frac{P_{SAT}(T_2)}{T_2} - \frac{P_{SAT}(T_1)}{T_1} \right) \tag{6.29}$$

La Figure 6.8 représente les flux d'eau liquide et vapeur en fonction de la différence de saturation et de la température T_2 (la température T_1 est fixée à 70°C).

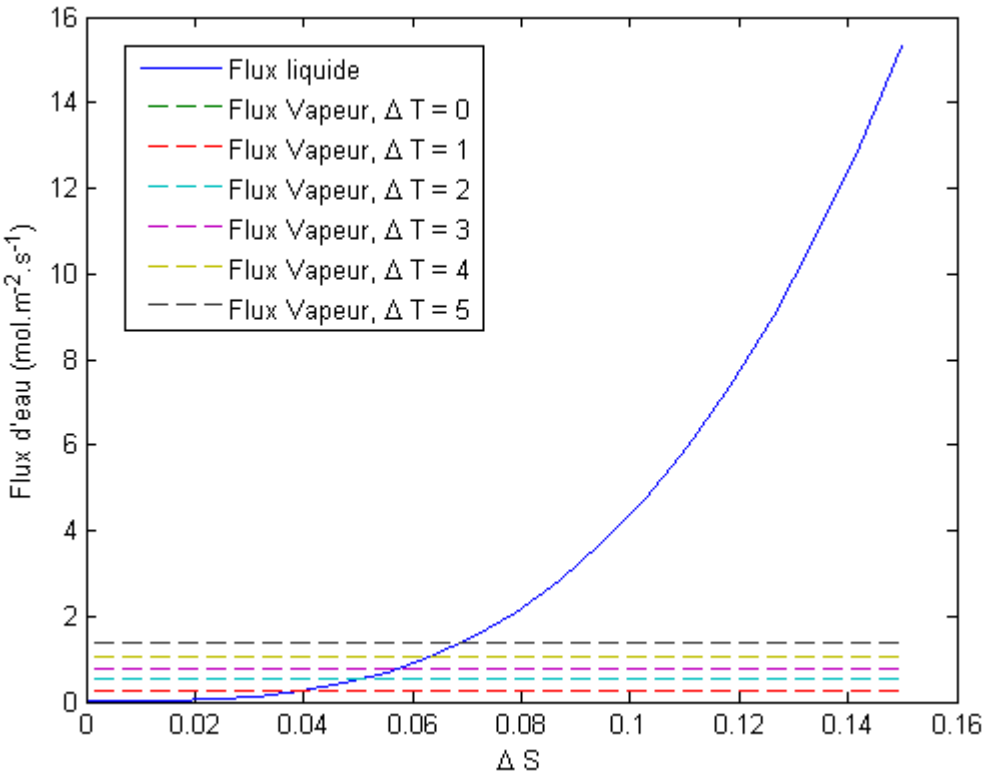


Figure 6.8: Flux d'eau dans une GDL anode en fonction du gradient de saturation et de la température. $0\% \leq S_1 \leq 100\%$, $S_2 = 0\%$, $T_1 = 70\,°C$, $70\,°C \leq T_2 \leq 75\,°C$, $HR_1 = HR_2 = 100\%$

Pour de faibles différences de saturation, le flux de vapeur généré par la différence de température est plus important que le flux de liquide. Pour une différence de saturation de 2%, le flux d'eau vapeur produit par une différence de 1°C est 5 fois supérieur au flux d'eau liquide. Le flux d'eau liquide correspondant à une différence de saturation de 4% est égal au flux de vapeur qu'entraine une différence de température de 1°C. Cependant, dès que la différence de saturation est importante (supérieure à 10%), le flux de vapeur devient négligeable.

Dans les simulations présentées ci-dessus, les différences de saturation et de température sont toutes les deux positives et les flux d'eau sont alors positifs. Il est cependant possible que le flux d'eau liquide soit en sens opposé au flux de vapeur. En effet, le flux de vapeur engendré par la différence de température est généralement orienté de l'électrode (chaude) vers le canal (froid). Si le flux de vapeur est très important par rapport au transport d'eau liquide, une grande quantité d'eau va être acheminée vers le canal. Cette quantité d'eau dans le canal peut entrainer l'apparition d'une différence de saturation importante créant un flux d'eau liquide du même ordre de grandeur que le flux de vapeur mais orienté du canal vers l'électrode. On se trouve alors dans une configuration où un flux d'eau liquide entre dans la pile et un flux d'eau vapeur en sort. Le flux total dans la GDL est la somme des deux flux.

Que ce soit en présence d'eau liquide ou pour le transport de la vapeur seule, l'impact de faibles différences de température est très important. Les profils de température présentés dans la partie 1.2.4. indiquaient des différences de température qui, au vu de la modélisation du transport de l'eau dans une GDL seule, pourraient avoir des conséquences non négligeables sur le transport dans toute l'épaisseur de la pile. Pour le transport de vapeur seule, les différences de température imposent des flux significativement plus élevés. De plus, en présence d'eau liquide, les gradients de saturation calculés avec le modèle ne prenant pas en compte la température dans l'épaisseur de la pile restaient très faibles (Chapitre 4 - 1.), il apparaît donc que dans le cas où de l'eau liquide est présente, le transport de vapeur d'eau sous l'action de la température soit prépondérant devant le transport de l'eau liquide. Ceci est d'autant plus vrai que la température et la densité de courant sont importantes. Une forte densité de courant créé de fortes différences de température dans les GDL. Et, la pression de vapeur saturante variant exponentiellement avec la température, plus la température moyenne de la pile sera élevée, plus les différences de pression saturante et donc les flux d'eau vapeur seront importants.

2.2. Résolution couplée du transfert d'eau et de chaleur dans l'épaisseur de la pile

2.2.1. Couplage

La mise en place des équations du transport couplé de chaleur et d'eau dans l'intégralité de la pile n'est pas triviale. En effet, de la même manière que précédemment à température uniforme, il convient d'étudier tous les cas de transport possible. Des gradients de potentiels (humidité relative ou saturation) n'étant plus les seuls phénomènes à prendre en compte, il est particulièrement délicat de modéliser l'assemblage des éléments le long des canaux d'alimentation en fonction de la présence ou l'absence d'eau liquide dans les GDL et en fonction des gradients de température.

Dans cette partie, le couplage entre la température, le transport de l'eau et le transfert de charge est réalisé en 2 dimensions, mais en ne considérant que le transport de l'eau sous forme vapeur.

Si la vapeur d'eau atteint sa pression de vapeur saturante, aucun flux d'eau liquide n'est considéré, seul un flux de vapeur saturante résultant du gradient de température est calculé. Comme il a été montré dans la partie 2.1.3., tant que le gradient de saturation dans la GDL reste faible, le flux de

vapeur à pression saturante est très supérieur au flux d'eau liquide.

Cependant, afin de pouvoir analyser les résultats sans se soucier de l'importance du flux d'eau liquide, les simulations seront réalisées dans des cas où il n'y a pas d'eau liquide.

La résolution du problème de transport hydrique dans l'épaisseur de la pile revient à résoudre les équations de transport présentées dans la partie précédente dans un assemblage : GDL – membrane – GDL. La résolution se déroule de la même manière que dans le cas où la température était considérée uniforme, seules les températures locales interviennent dans les équations. Pour une densité de courant donnée, le système d'équation à résoudre est tel que :

$$\begin{cases} N_A = \dfrac{D_{GDL}^A}{Re_{GDL}}\left(HR_{AC}\dfrac{P_{SAT}(T_{AC})}{T_{AC}} - HR_{AE}\dfrac{P_{SAT}(T_{AE})}{T_{AE}}\right) \\ N_m^D = \dfrac{1}{R_m}(HR_{AE} - HR_{CE}) \\ N_C = \dfrac{D_{GDL}^C}{Re_{GDL}}\left(HR_{CE}\dfrac{P_{SAT}(T_{CE})}{T_{CE}} - HR_{CC}\dfrac{P_{SAT}(T_{CC})}{T_{CC}}\right) \\ N_A = N_m^D + N_m^{EO} \\ N_C = N_A + N_S \end{cases} \tag{6.30}$$

Les conditions aux limites sont définies de la même manière que dans la partie Chapitre 2 - 2.1. et permettent de calculer les humidités relatives dans les canaux (HR_{AC} et HR_{CC}). Les bilans de chaleurs réalisés comme en partie Chapitre 2 - 3. permettent d'estimer la température dans les canaux en fonction de la densité de courant produite.

Les températures dans les électrodes sont calculées à l'aide du modèle présenté dans la partie 1.2.. Le modèle de couplage entre le courant produit et le transport de l'eau est utilisé (cf. Chapitre 3 -). Et, le transport couplé de l'eau, de la chaleur et des charges est résolu de manière itérative dans l'épaisseur de la pile (1D).

Les conditions aux limites et les bilans de chaleur aux extrémités de l'assemblage GDL-membrane-GDL permettent de modéliser la seconde dimension de l'écoulement : de l'entrée à la sortie des gaz.

2.2.2. Résultats

On rappelle que dans un premier temps, les conditions de simulations sont choisies afin que l'eau reste sous forme vapeur et que l'on n'ait pas à prendre en compte d'éventuels flux d'eau liquide dans les GDL. Ainsi, les conditions opératoires sont répertoriées dans le Tableau 6.3. Les paramètres liés aux matériaux et aux transports de l'eau et des charges restent les mêmes que précédemment (cf. Tableau 4.1). Pour le transport de la chaleur, les données du Tableau 6.2 sont utilisées.

Les simulations sont réalisées en imposant la tension aux bornes de la pile. Cette tension est égale à $0{,}7\,V$ dans la suite.

Tableau 6.3: Paramètres opératoires des simulations prenant en compte la température dans l'épaisseur de la pile

Humidité relative de l'air entrant	HR^1_{CC}	10%
Humidité relative de l'hydrogène entrant	HR^1_{AC}	10%
Température d'entrée du circuit de refroidissement	T_O	70°C
Stœchiométrie en hydrogène	λ_{H_2}	1,5
Stœchiométrie d'air	λ_{Air}	3

2.2.2.1. Profils de température et distribution de l'eau dans la pile

Les simulations permettent de calculer la distribution de l'eau vapeur dans la pile (évolution des humidités relatives dans les canaux et dans les électrodes de l'entrée à la sortie des gaz), la distribution de la densité de courant produite et la distribution de la température dans toute la pile (de l'entrée à la sortie et dans l'épaisseur).

Dans un premier temps, le canal de refroidissement est orienté dans le même sens que les gaz. La température d'entrée des gaz dans la pile est égale à T_O.

La Figure 6.9 représente le champ de température obtenu. L'abscisse représente l'épaisseur de la pile et l'axe des ordonnées est orienté suivant la longueur des canaux d'alimentations. Le point (0,0) est l'entrée de l'hydrogène dans la pile et le point (420 μm ,0) l'entrée du canal d'alimentation en air.

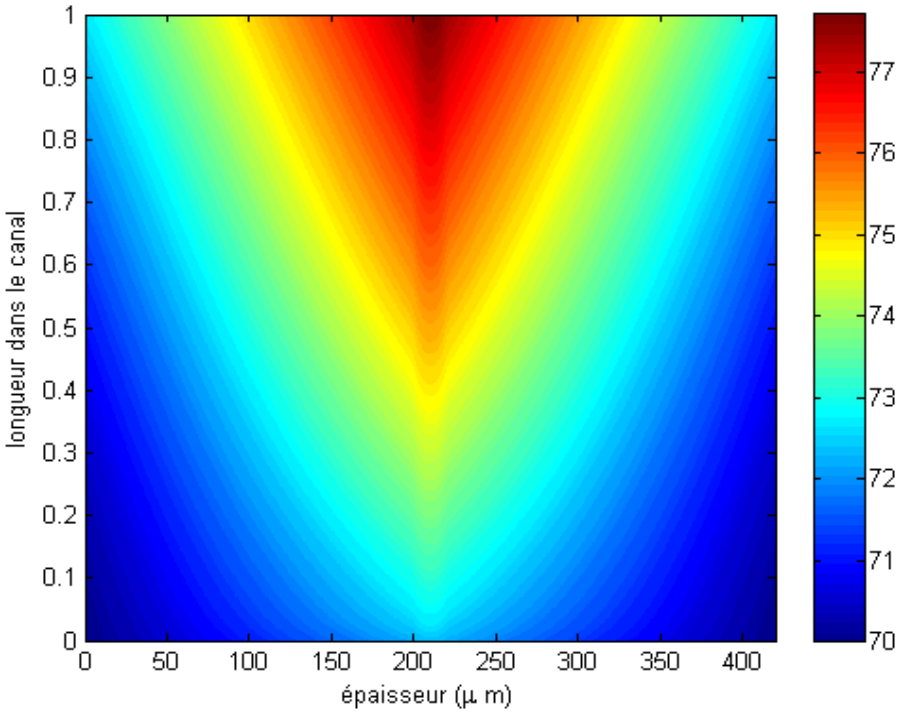


Figure 6.9: Champ de température bidimensionnel dans la pile – circuit de refroidissement à co-courant des circuits d'alimentation en gaz. $U=0{,}7\,V$, $HR^1_{CC}=HR^1_{CA}=10\%$, $\lambda_{H_2}=1{,}5$, $\lambda_{Air}=3$ *et* $T_O=70\,°C$.

De la même manière que précédemment (Chapitre 4 - 1.1.3.), la température dans les canaux augmente de l'entrée à la sortie de la pile. La température de sortie des gaz est égale à 72,7°C. La température dans l'épaisseur présente les même profils que dans la partie 1.2.4. et le maximum de température est situé dans la membrane. La température maximale dans la pile, égale à 77,7 °C est obtenue dans la membrane polymère au niveau de la sortie des gaz. La différence de température maximale entre le point le plus froid et le plus chaud de la pile est donc de 7,7°C.

Les humidités relatives correspondant à ce champ de température sont représentées sur la Figure 6.10. Elles augmentent depuis l'entrée des gaz vers la sortie en réponse à la production d'eau à la cathode. Les humidités relatives les plus élevées se situent dans les canaux d'alimentations. L'eau est produite dans l'électrode cathode, mais une température élevée de celle-ci implique une diminution de son humidité relative. De plus, les fortes différences de température entre les électrodes et les canaux imposent de forts flux dans les GDL et entrainent beaucoup d'eau vers les canaux.

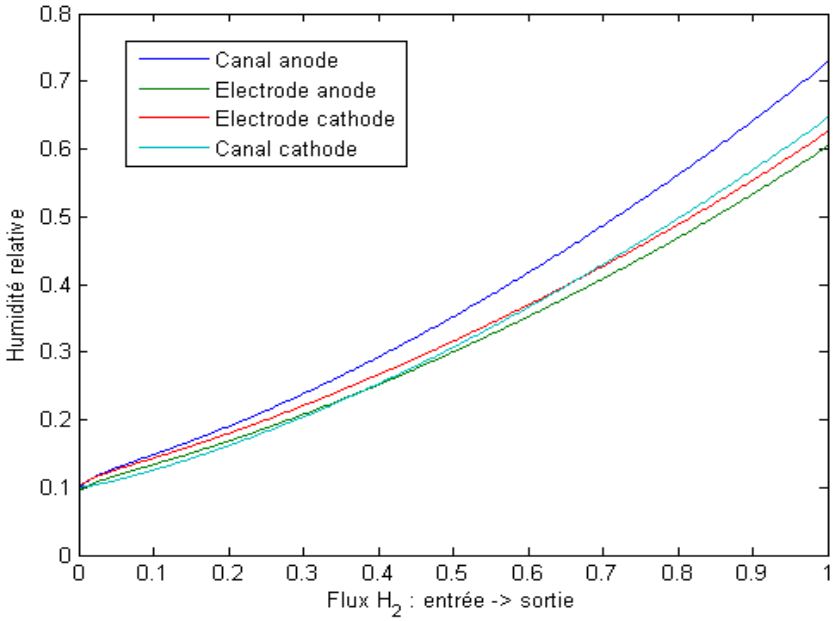


Figure 6.10: Évolution des humidités relatives de l'entrée à la sortie des gaz et dans l'épaisseur de la pile – circuit de refroidissement à co-courant des circuits d'alimentation en gaz. $U=0{,}7\,V$, $HR^1_{CC}=HR^1_{CA}=10\,\%$, $\lambda_{H_2}=1{,}5$, $\lambda_{Air}=3$ *et* $T_O=70\,°C$.

La Figure 6.11 représente la densité de courant ainsi que la résistance électrique de la membrane et la surtension cathodique mesurées de l'entrée à la sortie des gaz. La densité de courant moyenne est de $0{,}40\,A.cm^{-2}$ et le courant local produit augmente continuellement de l'entrée à la sortie de la pile. Cette augmentation de la densité de courant est due à la diminution de la résistance de la membrane au fur et à mesure que les humidités relatives à ses bornes augmentent. La surtension cathodique augmente elle aussi, mais cette augmentation n'est pas suffisante pour faire diminuer la densité de courant significativement. Les variations de la surtension cathodique sont dues à la diminution de la quantité d'oxygène présent au fur et à mesure de l'écoulement et à l'augmentation de la température de l'électrode cathode qui permet de maintenir ces surtensions relativement basses.

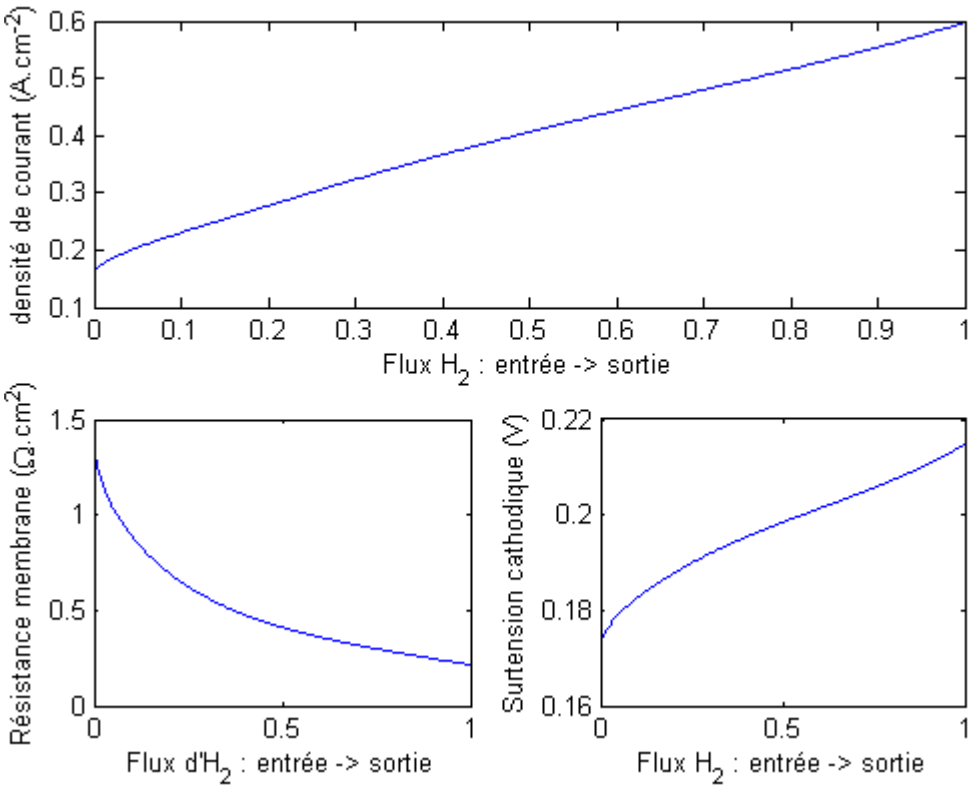


Figure 6.11: Distribution du courant, de la surtension cathodique et de la résistance électrique de la membrane de l'entrée à la sortie des gaz – circuit de refroidissement à co-courant des circuits d'alimentation en gaz. $U=0{,}7\,V$, $HR^1_{CC}=HR^1_{CA}=10\,\%$, $\lambda_{H_2}=1{,}5$, $\lambda_{Air}=3$ *et* $T_O=70\,°C$.

2.2.2.2. Influence de l'orientation du circuit de refroidissement

Les simulations réalisées ci-dessus ont été effectuées en orientant le canal de refroidissement dans le même sens que les canaux de distribution des gaz. La température est donc en constante augmentation de l'entrée à la sortie. Dans les simulations suivantes, les même conditions expérimentales sont utilisées, mais le canal de refroidissement est orienté à contre-courant des gaz d'alimentation. Il en résulte alors que les gaz entrent dans la pile à 73°C et en ressortent à 70°C.

Le champ de température obtenu dans la pile pour cette géométrie est présenté sur la Figure 6.12. La température est distribuée de manière plus uniforme dans cette seconde configuration et le coefficient de variation de la température (définit comme l'écart type rapporté à la température moyenne) est 2,3 fois plus faible. La densité de courant étant du même ordre de grandeur, la température maximale dans la pile est inférieure. Pour un refroidissement à contre-courant, la température maximale est de 76,3°C et, à co-courant elle est de 77,7°C.

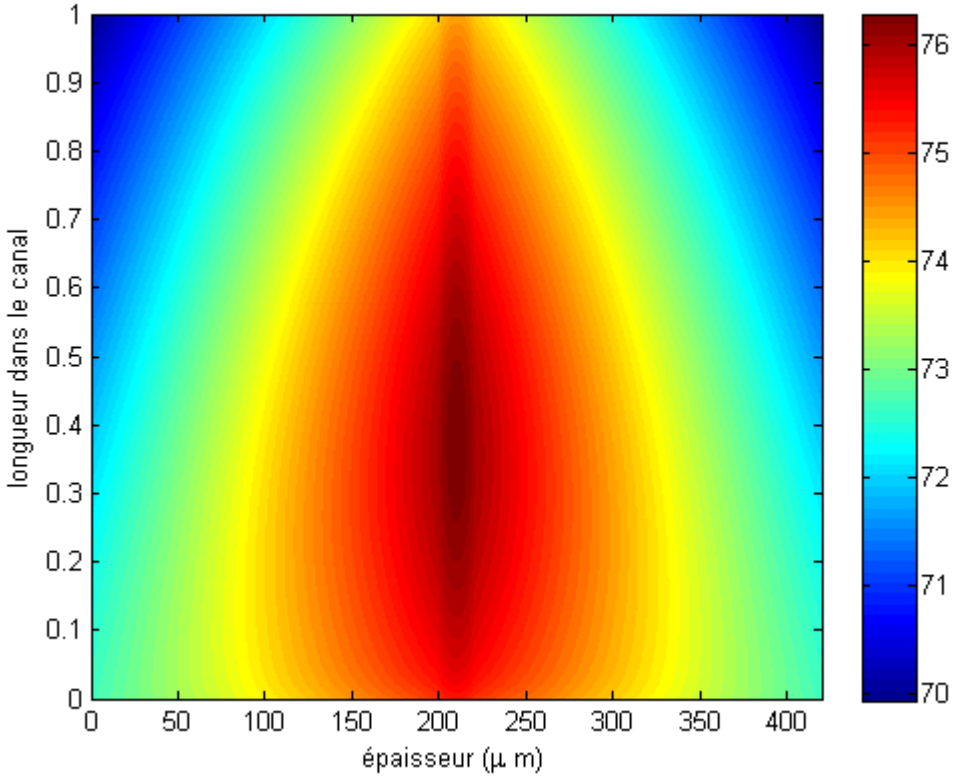


Figure 6.12: Champ de température bidimensionnel dans la pile – circuit de refroidissement à contre-courant des circuits d'alimentation en gaz. $U=0{,}7\,V$, $HR^1_{CC}=HR^1_{CA}=10\%$, $\lambda_{H_2}=1{,}5$, $\lambda_{Air}=3$ *et* $T_O=70\,°C$.

La Figure 6.13 permet de comparer la densité de courant produite le long de la pile pour les deux simulations. Pour ces conditions de simulation, la différence de courant produit n'est pas très importante : $0{,}41\,A.cm^{-2}$ à contre-courant, $0{,}40\,A.cm^{-2}$ à co-courant.

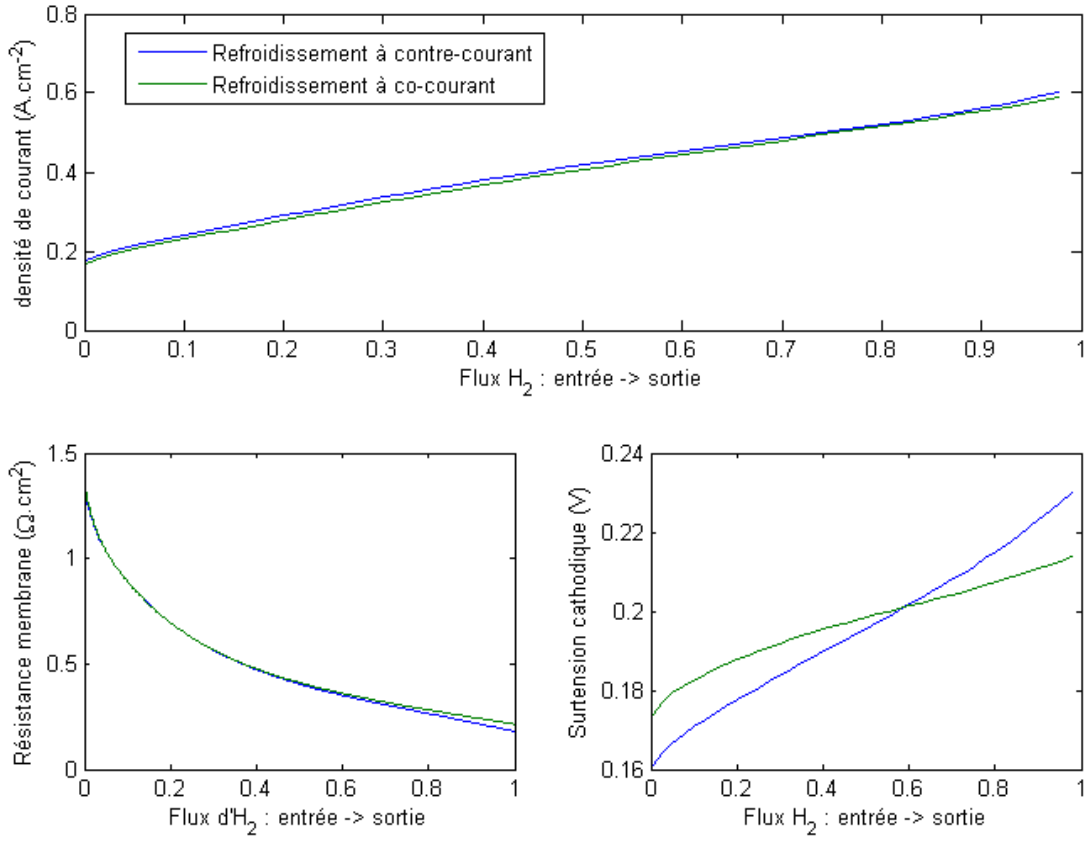


Figure 6.13: Comparaison des distribution de courant en fonction de l'orientation du circuit de refroidissement : circuit à co-courant des circuits d'alimentation en gaz ou à contre-courant. $U=0{,}7\,V$, $HR^1_{CC}=HR^1_{CA}=10\,\%$, $\lambda_{H_2}=1{,}5$, $\lambda_{Air}=3$ *et* $T_O=70\,°C$.

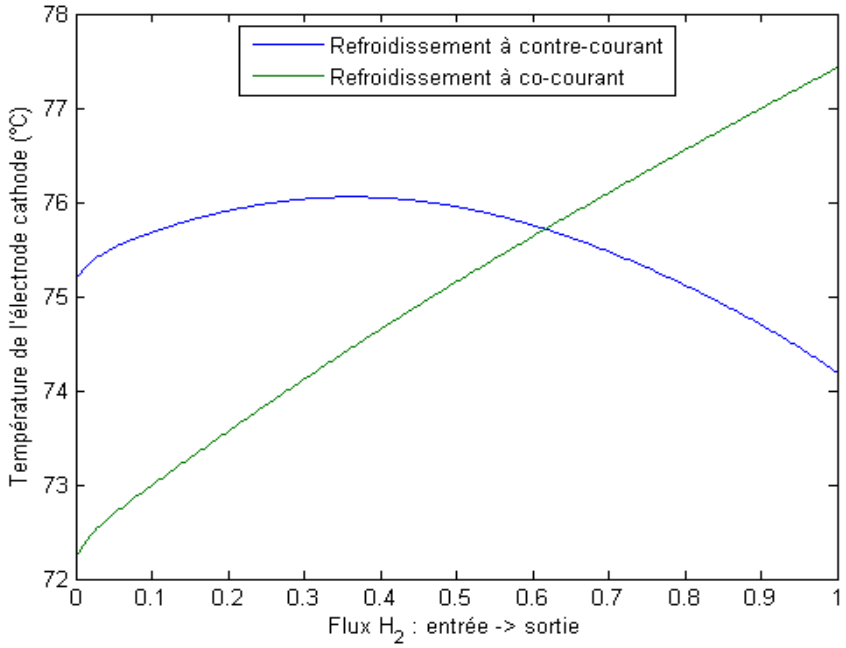


Figure 6.14: Comparaison de l'évolution de la température dans l'électrode cathode en fonction de l'orientation du circuit de refroidissement : circuit à co-courant des circuits d'alimentation en gaz ou à contre-courant. $U=0{,}7\,V$, $HR^1_{CC}=HR^1_{CA}=10\,\%$, $\lambda_{H_2}=1{,}5$, $\lambda_{Air}=3$ *et* $T_O=70\,°C$.

L'orientation du circuit de refroidissement n'a d'influence que sur les surtensions cathodiques. Celles-ci sont très sensibles à la température dans l'électrode. La Figure 6.14 représente la variation de la température de la cathode pour chaque configuration thermique.

A contre-courant, la température dans l'électrode cathode est relativement homogène : elle est élevée dès l'entrée des gaz et entraine une faible surtension cathodique ; elle diminue près de la sortie des gaz et la surtension augmente et dépasse celle obtenue à co-courant. A co-courant, la température dans l'électrode augmente de l'entrée à la sortie des gaz et les surtensions augmentent quasi linéairement. Finalement, dans le cas d'un refroidissement à contre-courant, la surtension est en moyenne plus faible ($0{,}19\,V$ et $0{,}20\,V$ à co-courant). Pour un refroidissement à co-courant, les hautes températures à la sortie de la pile entrainent un assèchement de la membrane et sa résistance diminue plus lentement. Ce phénomène contre-balance l'augmentation des surtensions cathodiques à la sortie de la pile lorsqu'elle est refroidie à contre-courant.

2.2.2.3. Comparaison avec les résultats précédents

Il est intéressant de comparer l'apport de ce modèle prenant en compte la variation de température dans l'épaisseur de la pile par rapport aux modèles précédemment présentés. Trois modèles sont comparés ici :

- La température est considérée uniforme dans toute la pile
- La température est considérée uniforme dans l'épaisseur mais varie le long des canaux
- La température varie dans l'épaisseur et le long des canaux.

La Figure 6.15 représente les profils de densité de courant, de résistance de membrane et de surtension cathodique pour ces 3 modèles. La différence de courant produit n'est pas importante. La modélisation prenant en compte la température dans l'épaisseur de la pile produit une densité de courant moyenne de $0{,}399\,A.cm^{-2}$ alors que les deux autres présentent la même densité de courant moyenne égale à $0{,}395\,A.cm^{-2}$.

Les profils de résistance de membrane et de surtensions cathodiques sont pourtant différents. En effet, lorsque la température dans l'épaisseur de la membrane n'est pas uniforme, les températures dans les électrodes sont élevées, les humidités relatives représentés sur la Figure 6.16 sont faibles dans les électrodes. La membrane est alors plus sèche et à une résistance un peu plus grande. Ainsi, si les deux simulations considérant la température uniforme dans l'épaisseur présentent une résistance de membrane moyenne de $12{,}7\,\Omega.cm^{-2}$, celle de la simulation prenant en compte la variation de température dans l'épaisseur est de $14{,}6\,\Omega.cm^{-2}$. Cette plus grande résistance de membrane devrait entrainer une plus faible densité de courant, mais cet assèchement de la membrane est compensé par de faibles surtensions cathodiques (j_0^C augmente quand T augmente (cf. équation (3.27))).

En effet, la température dans l'électrode cathode étant élevée, la surtension cathodique est faible $(0{,}197\,V$ contre $0{,}222\,V$ avec le modèle à température uniforme $)$. La surtension cathodique augmente le long de l'écoulement au fur et à mesure que les gaz réactifs sont consommés (l'eau ne se condensant pas, aucun phénomène d'engorgement n'est observé).

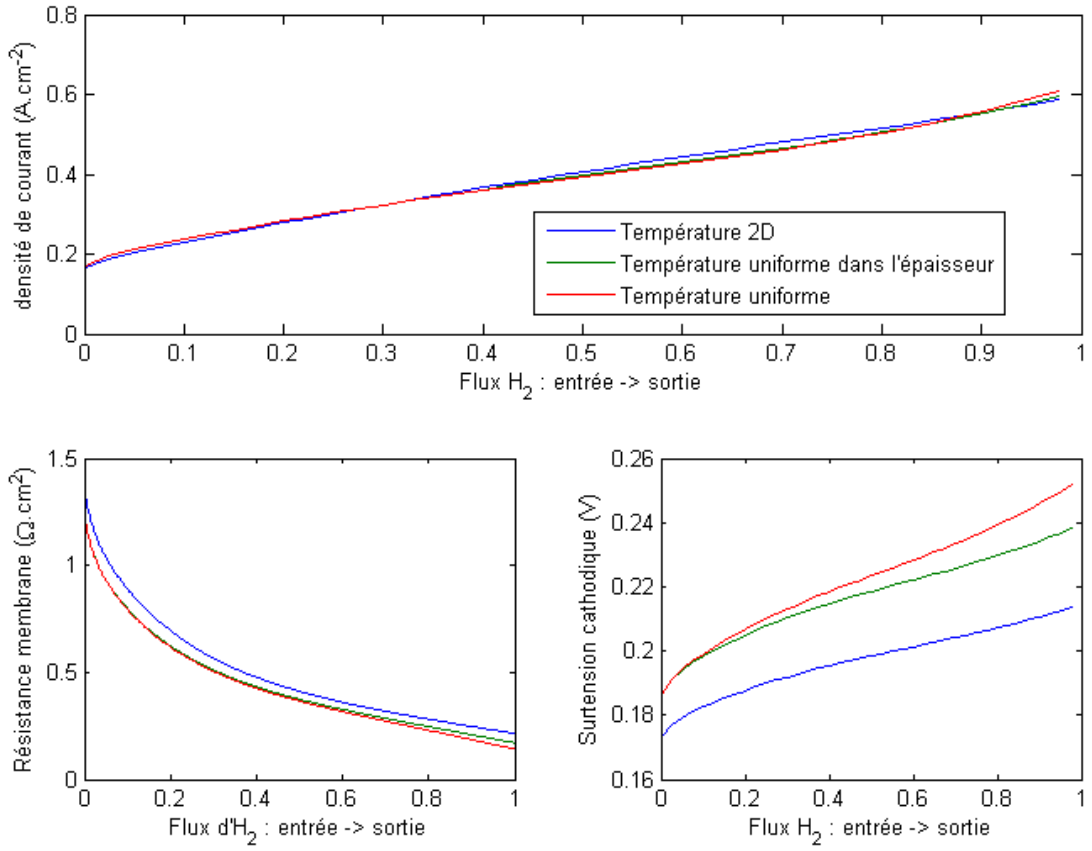


Figure 6.15: Comparaison des distributions de courant en fonction du modèle de température – circuit de refroidissement à co-courant des circuits d'alimentation en gaz. $U=0{,}7\,V$, $HR^1_{CC}=HR^1_{CA}=0{,}1$, $\lambda_{H_2}=1{,}5$, $\lambda_{Air}=3$ *et* $T_O=70\,°C$.

La Figure 6.16 représentant les humidités relatives montre que la prise en compte de la variation de température dans l'épaisseur de la GDL réorganise totalement l'ordonnancement des humidités relatives et donc les flux d'eau circulant dans les GDL.

En effet, dans le cas d'une pile à température uniforme, l'humidité relative la plus élevée se situe dans l'électrode cathode, les humidités de part et d'autre de la GDL anode sont légèrement inférieures et quasiment égales et l'humidité relative dans le canal cathode est nettement plus faible.

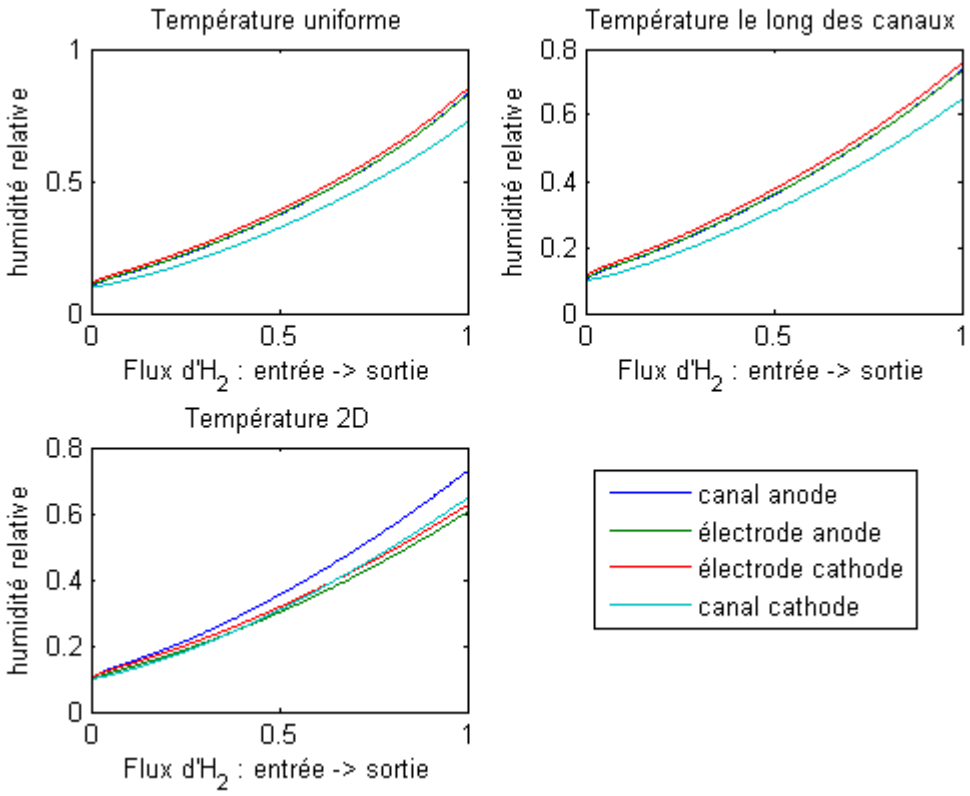


Figure 6.16: Comparaison des humidités relatives le long des canaux d'alimentation et dans l'épaisseur de la pile en fonction des modèles de température utilisés – circuit de refroidissement à co-courant des circuits d'alimentation en gaz. $U=0{,}7\,V$, $HR^1_{CC}=HR^1_{CA}=0{,}1$, $\lambda_{H_2}=1{,}5$, $\lambda_{Air}=3$ *et* $T_O=70\,°C$.

Dans le cas où la variation de température dans l'épaisseur est prise en compte, la plus grande humidité relative se situe dans le canal anode. Vient ensuite l'humidité relative dans le canal cathode. Les humidités dans les électrodes sont plus faibles. Dans le cas où les températures sont uniformes, les gradients d'humidités régissent les flux d'eau dans les GDL. Lorsque la température est prise en compte, les flux d'eau engendrés par les gradients d'humidités sont contre balancés par les gradients de température et cela permet d'avoir plus d'eau dans le canal que dans l'électrode tout en conservant un flux orienté de l'électrode vers le canal.

Les flux d'eau étant orientés des électrodes vers les canaux, la fraction molaire d'eau dans les canaux est plus importante (en particulier à l'anode ou seul de l'hydrogène est présent). Le coefficient de partage $\alpha-\alpha_0$ représentant la quantité d'eau produite traversant la membrane et défini précédemment (Chapitre 4 - 2.), varie énormément quand on prend en compte la variation de température dans l'épaisseur de la pile. Ainsi, pour les simulations présentées ici, $\alpha-\alpha_0$ est égal à 12,27% si la température est uniforme. Il est de 15,66% si la température varie dans les canaux mais reste uniforme dans l'épaisseur. Et, lorsque la température varie dans l'épaisseur et dans les canaux, le coefficient de partage $\alpha-\alpha_0$ est égal à 22,8%.

Ce phénomène est particulièrement intéressant car, comme relevé dans la partie Chapitre 4 - 2. et dans [36], les modèles précédents permettaient une prédiction des variations du coefficient de partage en fonction des conditions de fonctionnement, mais les valeurs étaient très inférieures à celles mesurées expérimentalement.

Cette augmentation du coefficient $\alpha - \alpha_0$ avec la prise en compte des variations de température transversales doit être d'autant plus visible que l'eau est en grande quantité dans la pile. Même si le modèle ne permet pas de prendre en compte les transferts d'eau liquide dans les GDL en fonction de la température, la partie 2.1.3. montre que les flux d'eau liquide sont négligeables devant les flux de vapeur liés aux gradients de température tant que les gradients de saturation restent faibles. Dans les modèles supposant uniforme la température dans l'épaisseur de la pile, les flux d'eau liquide sont calculés et les différences de saturation restent très faibles (Chapitre 4 - 1.).

Il convient de bien préciser que si les différences de saturation sont très faibles dans le cas où la température est uniforme, les différences de température permettent le transport de grandes quantités d'eau et ce déplacement d'eau pourrait entrainer l'apparition de différences de saturation permettant un transport d'eau liquide significatif. De plus, les différences de température transportant l'eau des points chauds vers les points froids, les quantités d'eau seront plus importantes dans les endroits présentant de faibles températures et les flux d'eau liquide résultants des différences de saturation seront orientés dans le sens opposé aux flux induits par les différences de température. De grande quantité d'eau pouvant se trouver dans les canaux et les GDL étant partiellement hydrophobes, il sera alors nécessaire de retravailler sur le transport de l'eau dans les canaux et de mettre en place un modèle plus complexe décrivant les échanges d'eau à l'interface entre les GDL et les canaux.

3. Conclusion et perspectives

Les gradients thermiques dans l'épaisseur de la pile ont une importance majeure sur le transport de l'eau. Si l'on considère que l'eau circule principalement des électrodes (chaudes) vers les canaux (froids), une grande quantité d'eau est acheminée vers les canaux. Cette quantité d'eau peut alors se condenser et créer de forts gradients de saturations entrainant un flux d'eau liquide orienté des canaux vers les électrodes et donc « rentrant » dans la pile.

La modélisation des profils de température dans l'épaisseur de la pile a permis de mettre en évidence que les températures élevées dans les électrodes permettent de limiter les phénomènes d'engorgement. Cependant, les flux d'eau liquide n'ont pas été modélisés. Alors, si un important flux d'eau liquide entrant dans la pile doit être considéré, l'engorgement sera augmenté. La mise en place d'une couche micro poreuse (MPL), de grande hydrophobicité, entre les GDL et les électrodes peut être une solution intéressante pour diminuer l'influence de l'eau liquide venant des canaux d'alimentation vers les électrodes et donc les phénomènes d'engorgement.

Conclusion générale

Dans ce document, un modèle de transport couplé d'eau, de charge et de chaleur dans une PEMFC a été présenté prenant en compte tous les éléments constituant une cellule. Les interactions entre l'eau – omniprésente dans la pile – la température locale – et le courant produit, ont permis de mettre en évidence comment les phénomènes influencent le fonctionnement global de la pile. Pour une analyse pertinente, l'influence de l'eau à l'échelle des agglomérats réactionnels à été prise en compte dans le modèle macroscopique.

Le transport de l'eau dans les différents milieux constituant la pile a été modélisé. Les GDL sont des milieux poreux dans lesquels l'eau est transportée en phase vapeur par diffusion et en phase liquide par capillarité. Dans la membrane polymère, l'eau est transportée par diffusion et par électroosmose. L'ensemble des équations utilisées a permis de réaliser un modèle de transport analytique et pseudo-2D en régime permanent. La résolution itérative de ce problème permet alors d'obtenir la distribution d'eau dans la pile en 2 dimensions : le long des canaux d'alimentation et dans la direction perpendiculaire au plan des électrodes.

La densité de courant est liée à la distribution d'eau à travers deux phénomènes antagonistes : l'humidification de la membrane et l'engorgement des électrodes. La teneur en eau aux interfaces électrodes/membrane permet d'estimer la résistance de la membrane au transfert des protons : plus le polymère est hydraté, plus sa conductivité est grande et permet à la pile de délivrer une densité de courant élevée. Au niveau des électrodes, la présence d'eau liquide a une influence majeure sur les performances électriques. Un modèle permettant de représenter le parcours des gaz jusqu'aux sites réactionnels à l'échelle microscopique a été mis en place. L'eau liquide présente dans les électrodes englobe les agglomérats réactionnels et modifie la diffusion des gaz réactifs. Ce phénomène local engendre une diminution de la densité de courant localement produite et influence donc le courant total produit par la pile.

La dualité existant entre une bonne hydratation de la membrane et un engorgement important des sites réactionnels a été mise en valeur. Il a alors été observé qu'en fonction de la stratégie d'alimentation en gaz réactifs choisie, chacun de ces deux effets avait une importance différente sur le courant produit. Ainsi, si la pile est alimentée à co-courant, l'hydratation de la membrane a un effet plus important sur la densité de courant que si la pile est alimentée à contre-courant. A l'inverse, les phénomènes d'engorgement sont plus importants lorsque la pile est alimentée à contre-courant.

Le modèle microscopique utilisé pour décrire l'engorgement suppose uniforme la saturation dans les électrodes. Cette saturation moyenne dans les électrodes est estimée à partir de la saturation calculée à l'interface entre la GDL et l'électrode. Il serait intéressant de travailler sur cette partie du modèle afin de décrire plus finement la répartition de l'eau liquide dans l'électrode et de prendre en compte la non-uniformité de la saturation et le flux d'eau produit dans le milieu.

Les résultats globaux obtenus lorsque les conditions opératoires varient ont été présentés. Ils montrent clairement les différences de fonctionnement global d'une pile alimentée à co-courant et d'une pile alimentée à contre-courant. On note en particulier que les variations des conditions d'alimentation en hydrogène d'une pile à contre-courant ont peu d'influence sur le courant produit. Les variations des performances électriques globales ont été expliquées par l'analyse des profils de courant et des distributions d'eau locales. Le changement d'une des conditions opératoires implique

des changements de comportement locaux qui peuvent soit influencer l'hydratation de la membrane soit l'engorgement des électrodes. Les variations du courant produit avec les conditions opératoires correspondent à celles observées expérimentalement ou relevées dans la littérature. En revanche, si les variations du coefficient de partage de l'eau entre l'anode et la cathode avec les conditions opératoires sont correctes, ses valeurs restent très faibles par rapport à celles rapportées expérimentalement.

Une partie consacrée au diagnostic de fonctionnement d'une pile illustre en quoi l'utilisation du modèle et la connaissance de l'état interne de la pile apporte des informations primordiales lors de l'utilisation d'une pile à combustible. Cette partie permet de mettre en avant que les connaissances globales de fonctionnement d'une pile ne sont pas suffisantes et qu'il est nécessaire d'avoir une vision locale pour bien comprendre les phénomènes qui produisent les grandeurs affichées. Les profils de courant et les distributions d'eau sont utilisées pour connaître l'état interne de la pile lorsque le point de fonctionnement global est identique. Ce diagnostic permet alors de comprendre pourquoi à partir d'un même point de fonctionnement une pile peut avoir des comportements différents.

Un point important de l'étude concerne la prise en compte du champ de température dans le modèle. Il va de soit que son influence sur l'eau présente dans la pile est importante. Dans un premier temps, seule l'évolution de la température de le long des canaux était prise en compte puis, dans le Chapitre 6 - , les transferts thermiques dans l'ensemble de la pile sont modélisés. L'influence de l'orientation du circuit de refroidissement et de la prise en compte des différences de température dans l'épaisseur de la pile ont été mises en évidence. On a montré qu'une différence de température dans l'épaisseur de la pile a des effets très importants sur la répartition de l'eau à l'anode et à la cathode. Cette prise en compte de la variation de température dans l'épaisseur semble résoudre en partie le soucis lié à la différence entre les coefficients de partage obtenus expérimentalement et ceux donnés par le modèle.

Cependant, le modèle thermique « 2D » soulève un nouveau problème lié aux transports importants d'eau des électrodes vers les canaux. En effet, si le modèle de transport de l'eau liquide dans les GDL est utilisé, cela implique qu'un flux d'eau liquide entre dans la pile. Prenant en compte le caractère hydrophobe des GDL, il serait alors nécessaire d'établir un modèle précis des phénomènes physiques se déroulant à l'interface entre un milieux poreux (GDL) et un écoulement de gaz parallèle à sa surface (dans les canaux). L'aspect multidimensionnel imposé par la présence des parois des canaux sera sans doute essentiel à la modélisation.

Enfin, pour que le modèle puisse être utilisé pour faire un diagnostic précis de l'état de fonctionnement de la pile, il pourrait être intéressant d'en donner une version instationnaire. En partant d'un point de fonctionnement stabilisé et en modifiant une des conditions opératoires de la pile, l'examen de la réponse en tension, en courant ou en température doit pouvoir apporter des éléments complémentaires à la compréhension des phénomènes physiques qui influencent le plus le fonctionnement global ou local du générateur.

Bibliographie

[0] : *http://commons.wikimedia.org/*

[1] : Institut Français du Pétrole (IFP), *L'hydrogène : vecteur énergétique du futur ?*, 2004.

[2] : W.K. Lee, J.W. Van Zee, A. Jena, K. Gupta, *Characterization of permeability changes and hydrophobic nature of GDL, and correlation with PEMFC performance*, Fuel Cell Seminar 2004, p., 2004.

[3] : M.V. Williams, E. Begg, L. Bonville, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *Characterization of GasDiffusion Layers for PEMFC*, Journal of the Electrochemical Society, 151(8), p.A1173-A1180, 2004.

[4] : G.G. Park, Y.J. Sohn, T.H. Yang, Y.G. Yoon, W.Y. Lee, C.S. Kim, *Effect of PTFE contentsin the gas diffusion media on the performance of PEMFC*, Journal of Power Sources, 131(1-2), p.182-187, 2004.

[5] : C. Lim, C.Y. Wang, *Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performanceof a PEM fuel cell*, Electrochimica Acta, 49(24), p.4149-4156, 2004.

[6] : J.T. Gostick, M.W. Fowler, M.A. Ioannidis,M.D. Pritzker, Y.M. Volfkovich, A. Sakars, *Capillary pressure and hydrophilic porosity in gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells*, Journal of Power Sources, 156(1), p.375-387, 2006.

[7] : J. Benziger, J. Nehlsen, D. Blackwell, T. Brennan, J. Itescu, *Water flow in the gas diffusionlayer of PEM fuel cells*, Journal of Membrane Science, 261(1-2), p.98-106, 2005.

[8] : R. Krishna, J.A. Wesselingh, *The Maxwell-Stefan approach to mass transfer*, Engineering Science, 52(6), p.861-911, 1997.

[9] : J.Ramousse, *Transferts couplés masse-charges-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère*, PhD thesis, LEMTA - INPL, 2005.

[10] : J.G. Pharoah, K. Karan, W. Sun, *On effective transport coefficients in PEM fuel cell electrodes: Anisotropy of the porous transport layers*, Journal of Power Sources, 161, p.214-224, 2006.

[11] : M.M. Mezedur, M. Kaviany, W. Moore, *Effect of pore structure, randomness and size on effective mass diffusivity*, AIChE Journal, 48(1), p.15-24, 2004.

[12] : S. Li, L.J. Lee, J. Castro, *Effective Mass Diffusivity in Composites* , Journal of Composite Materials, 36(14), p.1709-1724, 2002.

[13] : S. Amaral, *Diffusion-dispersion en milieux poreux : étude numérique du tenseur de dispersion pour quelques arrangements périodiques bidimensionnels ordonnés et désordonnés*, PhD thesis, LEMTA - INPL, 1993.

[14] : M.M. Tomadakis, S.V. Sotirchos, *Ordinary and transition regime diffusion in random fiberstructure*, AIChE Journal, 39(3), p.397-412, 1993.

[15] : J.G. Pharoah, K. Karana, W. Sun, *On effective transport coefficients in PEM fuel cell electrodes: Anisotropy of the porous transport layers* , Journal of Power Sources, 161(1), p.214-224, 2006.

[16] : J.H. Nam and M. Kaviany, *Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 46, p.4595-4611, 2003.

[17] : T. Berning, D.M. Lu, N.Djilali, *Three-dimensional computational analysis of transport*

phenomena in a PEM fuel cell, Journal of Power Sources, 106(1-2), p.284-294, 2002.

[18] : G. Lin, W. He, T.V. Nguyen, *Modeling liquid water effects in the gas diffusion and catalyst layers of the cathode of a PEM fuel cell*, Journal of the Electrochemical Society, 151(12), p.1999-2006, 2004.

[19] : Z.H. Wang, C.Y. Wang, K.S. Chen, *Two-phase ¯ow and transport in the air cathode ofproton exchange membrane fuel cells*, Journal of Power Sources, 94, p.40-50, 2001.

[20] : L. You, H. Liu, *A two-phase flow and transport model forthe cathode of PEM fuel cells*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 45, p.2277–2287, 2002.

[21] : T. Berning, N. Djilali, *A 3D, multiphase, multicomponent model of the cathode and anode of a PEM fuel cell*, Journal of the Electrochemical Society, 150(12), p.A1589-A1598, 2003.

[22] : Udell K.S., *Heat transfer in porous media considering phase change and capillarity - The heat pipe effect*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 28, p.485 - 495, 1985.

[23] : Corey A., *Mechanics of heterogeneous fluids in porous media*, Water Resources, p.150, 1977.

[24] : Brooks R.J. and Corey A.T., *Hydraulic properties of porous media*, Hydrolic Paper, 3, p., 1964.

[25] : Leverett M.C., *Capillary Behavior in Porous media*, Trans. A.I.M.E., 142, p.341-358, 1941.

[26] : M.Th. van Genuchten, *A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils*, Soil Science Society of America, 44, p.892–898, 1980.

[27] : J.T. Gostick, M.W. Fowler, M.A. Ioannidis, M.D. Pritzker, Y.M. Volfkovich, A. Sakars, *Capillary pressure and hydrophilic porosity in GDL for PEMFC*, Journal of Power Sources, 156, p.375-387, 2006.

[28] : M. Acosta, C. Merten, G. Eigenberger, H. Class, R. Helmig, B. Thoben, H. Müller-Steinhagen, *Modeling non-isothermal two-phase multicomponent flow in the cathode of PEM fuel cells*, Journal of Power Sources,159(2), p.1123-1141, 2006.

[29] : T. Koido, T. Furusawa, K. Moriyama, *An approach to modeling two-phase transport in the gas diffusionlayer of a proton exchange membrane fuel cell*, Journal of Power Sources, 175, p.127–136, 2008.

[30] : B. Markicevic, A. Bazylak, N. Djilali, *Determination of transport parameters for multiphase flow in porousgas diffusion electrodes using a capillary network model*, Journal of Power Sources, 171(2), p.706-717, 2007.

[31] : E.C. Kumbur, K.V. Sharp and M.M. Mench, *On the effectiveness of Leverett approach for describing the water transport in fuel cell diffusion media*, Journal of Power Sources, 168(2), p.356-368, 2007.

[32] : N.T. Burdine, *Relative permeability calculations from pore size distribution data*, Transaction of the American Institute of Mining, Mettalurgical and Petroleum Engineers Incorporated, 198, p.71-78, 1953.

[33] : N. Djilali, P. C. Sui, *Transport phenomena in fuel cells: from microscale tomacroscale*, International Journal ofComputational Fluid Dynamics, 22(1-2), p.115–133, 2008.

[34] : B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, *Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review*, Journal of Membrane Science, 259(1-2), p.10-26, 2005.

[35] : K.A. Mauritz and R.B. Moore, *State of understanding of Nafion*, Chemical Review, 104(10), p.4535-4585, 2004.

[36] : T. Colinart, *Gestion de l'eau et performances électriques d'une pile à combustible*, LEMTA - Nancy université, 2008.

[37] : T.D. Gierke, G.E. Mun and, F.C. Wilson, *The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies*, Journal of Polymer Science, 19(10), p.1687-1704, 1981.

[38] : G. Gebel, *Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution,* Polymer, 41(15), p.5829-5838, 2000.

[41] : K. Schmidt-Rohr and Q. Chen, *Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cellmembranes*, Nature materials, 7(1), p.75-83, 2008.

[39] : K.D. Kreuer, *On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and* methanol fuel cells, Journal of Membrane Science, 185(1), p.29-39, 2001.

[40] : L. Rubatat, A.L. Rollet, G. Gebel and O. Diat, *Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion*, Macromolecules, 35(10), p.4050-4055, 2002.

[46] : T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *Polymer electrolyte fuel cell model*, Journal of the Electrochemical Society, 138(8), p.2334-2342, 1991.

[42] : X.D. Din, E.E. Michaelides, *Transport processes of water and protons through micropores*, AIChE Journal, 44(1), p.35-47, 1998.

[43] : R. Paul, S.J. Paddison, *The phenomena of dielectric saturation in the water domains of polymer elec*trolyte membranes, Solid State Ionics, 168(3-4), p., 2004.

[44] : J. Gross and J.F. Osterle, *Membrane transport characteristics of ultrafine capillaries*, Journal of Chemical Physics, 49(1), p.228-234, 1968.

[45] : P. Choi, N.H. Jalani, R. Datta, *Thermodynamics and Proton Transport in Nafion II. Proton Diffusion Mechanis*, Journal of the Electrochemical Society, 152(3), p.E123-E130, 2005.

[47] : D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, *Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electro*lyte, AIChE Journal, 37(8), p.1151-1163, 1991.

[48] : D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, *A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell*, Journal of the Electrochemical Society, 139(9), p.2477-2491, 1992.

[49] : R. Schlögl, U. Schödel, *Über das Verhalten geladener Porenmembranen beiStromdurchgang*, Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 5, p.372-397, 1955.

[50] : M.Laporta, M.Pegoraro and L.Zanderighi, *Perfluorosulfonated membrane(Nafion): FT-IR study of the state of water with increasing humidity*, Physical Chemistry Chemical Physics, 1, p.4619–4628, 1999.

[51] : A.Z. Weber et J. Newman, *A Theoretical Study of Membrane Constraint inPolymer-Electrolyte Fuel Cells*, AIChE Journal, 50(12), p.3215-3226, 2004.

[52] : S. Dutta, S. Shimpalee and J.W. Van Zee, *Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 44(11), p.2029-2042, 2001.

[53] : J.T.Hinatsu, M.Mizuhata and H.Takenaka, Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor, Journal of the Electrochemical Society, 141(6), p.1493-1498, 1994.

[54] : H.M. Yu, J.O. Schumacher, M. Zobel, C. Hebling, *Analysis of membrane electrode assembly (MEA) by environmentalscanning electron microscope (ESEM)*, Journal of Power Sources, 145, p. 216–222, 2005.

[55] : A.Z. Weber, M.A. Hickner, *Modeling and high-resolution-imaging studies of water-content profilesin a polymer-electrolyte-fuel-cell membrane-electrode assembly*, Electrochimica Acta, 53, p.7668–7674, 2008.

[56] : F. Meier, G. Eigenberger, *Transport parameters for the modelling of water transport inionomer membranes for pemfc fuel cells*, Electrochimica Acta, 49(11), p.1731-1742, 2004.

[57] : T.A.Zawodzinski, J.Davey, J.Valero and S.Gottesfeld, *The water content dependance of electro-osmotic drag in proton conducting polymer electrolytes*, Electrochemical Acta, 40(3), p.297-302, 1995.

[58] : A.A. Kulikovsky, *Quasi-3D Modeling Of Water Transport In Polymer Electrolyte FuelCells*, Journal of the Electrochemical Society, 150(11), p.A1432-A1439, 2003.

[59] : T.F.Fuller and J.Newman, Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells, Journal of the Electrochemical Society., 140(5), p.1218-1225, 1993.

[60] : S.J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y.W. Rho, Y.T. Kho et T.H. Lee, *Effects of Nafionimpregnation on performances of PEMFC electrodes*, Electrochimica Acta, 43(24), p.3693-3701, 1998.

[61] : E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, *Methods to advance technologyof proton exchange membrane fuel cells*, Journal of the Electrochemical Society, 135(9), p.2209-2214, 1988.

[62] : S. Litster, G. McLean, *PEM fuel cell electrodes*, Journal of Power Sources, 130(1-2), p.61-76, 2004.

[63] : T. Thampan, S. Malhotra, H. Tang and R. Datta, *Modeling of Conductive Transport in Proton-Exchange Membranes for Fuel Cells*, Journal of the Electrochememical Society, 147(9), p. 3242-3250, 2000.

[64] : Q. Yan, J. Wu, *Modeling of single catalyst particle in cathode of PEM fuel cells*, Energy Conversion and Management, 49, p. 2425–2433, 2008.

[65] : Wei Sun, B. Peppley, K. Karan, *An improved two-dimensional agglomerate cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters*, Electrochimica acta, 50(16-17), p.3359-3374, 2005.

[66] : J.H. Nam, K-J. Lee, G-S. Hwang, C-J. Kim, M. Kaviany, *Microporous layer for water morphology control in PEMFC*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 52, p.2779–2791, 2008.

[67] : C. Hartnig, I. Manke, R. Kuhn, S. Kleinau,J. Goebbels, J. Banhart, *High-resolution in-plane investigation of the water evolutionand transport in PEM fuel cells*, Journal of Power Sources, 188, p.468–474, 2009.

[68] : X. Zhu, P.C. Sui, N. Djilali, *Dynamic behaviour of liquid water emerging from a GDL pore into a PEMFC gas flow*, Journal of Power Sources, 172, p.287-295, 2009.

[69] : J. Dillet, O. Lottin, G. Maranzana, S. Didierjean,D. Conteau, C. Bonnet, *Liquid water droplets in the gas channels of PEM fuelcells: In-situ detection and observation ofClogging/unclogging sequence*, Experimental Thermal and Fluid Science, in press, p., 2009.

[70] : Z. Zhan, J. Xiao, Y. Zhang, M. Pan, R. Yuan, *Gas diffusion through differently structuredgas diffusion layers of PEM fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy, 32(17), p.4443-4451, 2007.

[71] : U. Pasaogullari, C.Y. Wang, *Two-phase transport and the role of micro-porous layer inpolymer electrolyte fuel cells*, Electrochimica Acta, 49(25), p. 4359-4369, 2004.

[72] : M.H. Chang, F. Chen, H.S. Teng, *Effects of two-phase transport in the cathode gas diffusionlayer on the performance of a PEMFC*, Journal of Power Sources, 160(1), p.268-276, 2006.

[73] : S.S. Dukhin, *Critical value of the Stokes number and the Sutherland formula*, Kolloidn. Zh., 45(2), p.207–218, 1983.

[74] : C.R. Wilke, *A viscosity equation for gas mixture viscosities*, J. Chem. Phys., 18, p.517-519, 1950.

[75] : T. Colinart, A. Chenu, S. Didierjean, O. Lottin, S. Besse, *Experimental study on water transport coefficient in Proton ExchangeMembrane Fuel Cell*, Journal of Power Sources, 190, p.230–240, 2009.

[76] : G. Maranzana, O. Lottin, T. Colinart, S. Chupin and S. Didierjean, *A multi-instrumented polymer exchange membrane fuel cell: Observation of the in-plane non-homogeneities* , Journal of Power Sources, 180(2), p.748-754, 2008.

[77] : P.J.S. Vie, S. Kjelstrup, *Thermal conductivities from temperature profilesin the polymer electrolyte fuel cell*, Electrochimica Acta, 49, p.1069–1077, 2004.

[78] : C. Berger, *Handbook of Fuel Cell Technology*, , p., 1968.

[79] : J. Tafel, , Zeit. Physik. Chem., 50(A), p.641, 1905.

[80] : N.P. Siegel,M.W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. Von Spakovsky, *Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry*, Journal of Power Sources, 115(1), p.81-89, 2003.

[81] : S. Escribano, P. Aldebert, M. Pineri, *Volumic electrodes of fuel cells with polymerelectrolyte membranes: electrochemical performances and structural analysis by thermoporometry*, Electrochimica Acta, 43(14), p.2195-2202, 1998.

[82] : A.C. West and T.F. Fulle, *Influence of rib spacing in proton-exchange membraneelectrode assemblies*, J. of applied electrochem., 26(6), p.557-565, 1996.

[83] : P. Schroeder, *Uber Erstarrungs-und Quellungserscheinungen von Gelatine*, Z. Phys. Chem., 45, p.57, 1903.

[84] : T.E.Springer, T.A.Zawodzinski and S.Gottesfeld, *polymer electrolyte fuel cell model*, Journal of the Electrochemical Society., 138(8), p.2334-2342, 1991.

[85] : T. E. Springer, M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Journal of the Electrochemical Society., 140(12), p.3513-3526, 1993.

[86] : M. Eikerling, A.A. Kornyshev, *Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymerelectrolyte fuel cells*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 453, p.89-106, 1998.

[87] : Y.W. Rho, S. Srinivasan, *Mass Transport Phenomena in Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using O2/He, O2/Ar, and O2/N2 Mixtures*, Journal of the Electrochemical Society., 141(8), p. 2089-2096, 1994.

[88] : K. Broka, P. Ekdunge, *Modelling the PEM fuel cell cathode*, J. of applied electrochem., 27(3), p.281-289, 1997.

[89] : S.J. Ridge and R.E. White, *Oxygen Reduction in a Proton Exchange Membrane Test Cell*, Journal of the Electrochemical Society., 136(7), p.1902-1909, 1989.

[90] : F. Jaouen, G. Lindbergh and G. Sundholm, *Investigation of Mass-Transport Limitations in the Solid Polymer Fuel Cell Cathode*, Journal of the Electrochemical Society, 149(4), p.437-447 , 2002.

[91] : R. Madhusudana Rao, D. Bhattacharyya, R. Rengaswamy and S.R. Choudhury, *A two-dimensional steady state model including the effect of liquid water for a PEM fuel cell cathode*, Journal of Power Sources, 173(1), p.375-393, 2007.

[92] : J. Ihonen, F. Jaouen, G. Lindbergh, A.Lundblad, G. Sundholm, *Investigation of mass-transport limitations in the solid polymer fuel cell cathode. II. Experimental*, Journal of the Electrochemical Society, 149(4), p.448-454, 2002.

[93] : H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu,D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang,Z. Liu, R. Abouatallah, A. Mazza, *A review of water flooding issues in the proton exchangemembrane fuel cell*, Journal of Power Sources, 178, p.103-117, 2008.

[94] : J. Liu, M. Eikerling, *Model of cathode catalyst layers for polymer electrolyte fuel cells:The role of porous structure and water accumulation*, Electrochimica Acta, 53, p.4435–4446, 2008.

[95] : D. Gerteisen, T. Heilmann, C. Ziegler, *Modeling the phenomena of dehydration and flooding of a polymer electrolyte membrane fuel cell*, Journal of Power Sources, 187, p.165–181, 2009.

[96] : R. Madhusudana Rao, R. Rengaswamy, *Dynamic characteristics of spherical agglomerate for study of cathodecatalyst layers in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)*, Journal of Power Sources , 158, p.110–123, 2006.

[97] : R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, C.P. Thurgood, *Henry's law and the solubilities of eactant gases in the modelling of PEM fuel celles*, Journal of Power Sources, 161, p.768-774, 2006.

[98] : R. Sander, *Henry's law constants*, http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html, p., 1999.

[99] : E. Wilhelm, R. Battino, R.J. Wilcock, *Low-pressure solubilityof gases in liquid water*, Chem. Rev, 77, p.219-262, 1977.

[100] : J. Kozeny, *Ueber kapillare Leitung des Wassers im Boden*, StizungsberAkad Wiss Wien, 136, p.271-306, 1927.

[101] : PC. Carman, *Fluid flow through granular beds*, Trans Inst Chem Eng, 15, p.150–67, 1937.

[102] : Xu Peng, Yu Boming, *Developing a new form of permeability and Kozeny–Carman constant for homogeneous porous media by means of fractal geometry*, Advances in Water Resources, 31, p.74-81, 2008.

[103] : P. Chang, G-S Kim, K. Promislow, B. Wetton, *Reduced dimensional computational modelsof polymer electrolyte membrane fuel cell stacks*, Journal of Computational Physics, 223, p.797–821, 2007.

[104] : Z. Liu, Z. Mao, C. Wang, *A two dimensional partial flooding model for PEMFC*, Journal of Power Sources, 158, p.1229–1239, 2006.

[105] : K.W. Lum, J.J. McGuirk, *Three-dimensional model of a complete polymer electrolyte membranefuel cell – model formulation, validation and parametric studies*, Journal of Power Sources, 143, p.103–124, 2005.

[106] : G.Q. Lu, F.Q. Liu, C-Y Wang, *An approach to measuring spatially resolved water crossover coefficient in a polymer electrolyte fuel cell*, Journal of Power Sources, 164(1), p.134-140, 2007.

[107] : G.J.M. Janssen and M.L.J. Overvelde, *Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: measurements of the effective drag coefficient*, Journal of Power Sources, 101(1), p.117-125, 2001.

[108] : J. Park, X. Li, D. Tran, T. Abdel-Baset, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif, *Neutron imaging investigation of liquid water distributionin and the performance of a PEM fuel cell*,

International Journal of hydrogen energy, 33, p.3373-3384, 2008.

[109] : D. Kramer, J. Zhang, R. Shimoi, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, G.G. Scherer, *In situ diagnostic of two-phase flow phenomenain polymer electrolyte fuel cells by neutron imagingPart A. Experimental, data treatment, and quantification*, Electrochimica Acta, 50, p.2603-2614, 2005.

[110] : D. Natarajan, T.V. Nguyen, *Three-dimensional effects of liquid water flooding inthe cathode of a PEM fuel cell*, Journal of Power Sources, 115, p.66–80, 2003.

[111] : J. Wu, X. Zi Yuan, H. Wang,M. Blanco,J.J. Martin, J. Zhang, *Diagnostic tools in PEM fuel cell research (PartI and II)*, International Journal of Hydrogen Energy, 33, p.1735-1757, 2008.

[112] : F. Barbir, H. Gorgun, X. Wang, *Relationship between pressure drop and cell resistance as adiagnostic tool for PEM fuel cells*, Journal of Power Sources, 141, p.96–101, 2005.

[113] : M. Wang, H. Guo, C. Ma, *Temperature distribution on the MEA surface of a PEMFCwith serpentine channel flow bed*, Journal of Power Sources, 157, p.181–187, 2006.

[114] : S. Kundu, M.W. Fowler, L.C. Simon, *Gas selectivity measurements as a diagnostic tool for fuel cells*, Journal of Power Sources, 180, p.760–766, 2008.

[115] : E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, C. Iojoiu, J.Y.Sanchez, E. Rossinot, E. Claude, *Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation*, Journal of the Electrochemical Society, 154(11), p.1106-1114, 2007.

[116] : R. Bradean, H. Haas, K. Eggen, C. Richards, T. Vrba, *Stack models and designs for improving fuel cell startup from freezing temperatures*, ECS Transactions, 3(1), p.1159-1168, 2006.

[117] : N. Djilali and D. Lu, *Influence of heat transfert on gas and water transport in fuel cells*, International Journal of Thermal Sciences, 41, p.29-40, 2002.

[118] : A.Z. Weber, J. Newman, *Coupled Thermal and Water Management in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Journal of the Electrochemical Society., 153(12), p.A2205-A2214, 2006.

[119] : Y. Wang, C.Y. Wang, *A Nonisothermal, Two-Phase Model for Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Journal of the Electrochemical Society., 153(6), p.A1193-A1200, 2006.

[120] : H. Wu, P. Berg, X. Li, *Non-isothermal transient modeling of water transport inPEM fuel cells*, Journal of Power Sources, 165, p.232-243, 2007.

[121] : S. Kjelstrup,A.Rosjorde, *Local Entropy Production, Heat and Water Fluxes Out of a One-dimensional Polymer Electrolyte Fuel Cel*, , p., 2003.

[122] : T.S. Sørensena and S. Kjelstrup, *A Simple Maxwell–Wagner–Butler–Volmer Approach to the Impedance of the Hydrogen Electrode in a Nafion Fuel Cell* , J. Colloid and Interface Science, 248(2), p.355-375, 2002.

[123] : J. Ramousse, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet, *Heat sources in proton exchange membrane (PEM) fuel cells*, Journal of Power Sources, 192, p.435–441, 2009.

[124] : T. Watari, H. Wang, K. Kuwahara, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, *Watervapor sorption and diffusion properties of sulfonated polyimide membranes*, Journal of Membrane Science, 219, p.137-147, 2003.

[125] : D.J. Burnett, A.R. Garcia, F. Thielmann, *Measuring moisture sorption and diffusion kinetics on proton exchange membranes using a gravimetric vapor sorption apparatus*, Journal of Power Sources, 160, p.426-430, 2006.

[126] : P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 2002.

[127] : C. Moyne, S. Didierjean, H.P. Amaral Souto, and O.T. da Silveira, *Thermaldispersion in porous media : one-equation model*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 43, p.3853-3867, 2000.

[128] : O. Burheim, P.J.S. Vie, J.G. Pharoah, S. Kjelstrup, *Ex situ measurements of through-plane thermal conductivities in a polymer electrolyte fuel cell*, Journal of Power Sources, 195, p.249–256, 2010.

[129] : M. Khandelwal, M.M. Mench, *Direct measurement of through-plane thermal conductivity and contact resistance in fuel cell materials*, Journal of Power Sources, 161, p. 1106–1115, 2006.

[130] : J.C. Batsale, A. Degiovanni, *Mesure de résistance thermique de plaques minces à l'aide d'une mini-plaque chaude*, Revue Générale de Thermique, 1994.

[131] : E. Sadeghi, M. Bahrami, N. Djilali, *Analytic determination of the effective thermal conductivity of PEM fuel cell gas diffusion layers*, Journal of Power Sources, 179, p.200–208, 2008.

[132] : M. Tasaka, T. Mizuta, O. Sekiguchi, *Mass transfer through polymer membranes due to a temperature gradient*, Journal of Membrane Science, 54(1-2), p.191-204, 1990.

[133] : S. Kim, M.M. Mench, *Investigation of temperature-driven water transport in polymer electrolytefuel cell: Thermo-osmosis in membranes*, Journal of Membrane Science, 328, p.113–120, 2009.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Benoît GOYEAU, Professeur, Ecole Centrale de Paris, Chatenay Malabry

Monsieur Jon PHAROAH, Assistant Professor, Queen's University, Canada

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur CHUPIN Sylvain

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

« Comportement local et performances électriques d'une pile à combustible à membrane : vers un outil de diagnostic »

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Mécanique et Energétique»**

Fait à Vandoeuvre, le 02 décembre 2009
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANŒUVRE CEDEX

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Résumé

Le travail de thèse présenté ici apporte des éléments de compréhension sur l'influence de la gestion de l'eau et de la gestion thermique d'une PEMFC sur ses performances électriques. Un modèle bidimensionnel représentant les transferts de matière et de chaleur dans l'épaisseur d'une cellule élémentaire et le long des canaux d'alimentation est mis en place. Une partie spécifique de l'étude concerne la modélisation microscopique des agglomérats réactionnels et l'influence de l'eau présente dans ces zones actives sur les performances électriques locales et globales de la pile. Dans l'optique de réaliser un modèle pouvant s'intégrer à un système de contrôle, les transports couplés de l'eau liquide et vapeur, de la chaleur et des charges sont résolus analytiquement. Quelles que soient les conditions de fonctionnement, le modèle permet de calculer quel est l'état interne de la pile en terme d'hydratation, de production de courant et de chaleur. Le diagnostic de l'état interne de la pile en fonction des conditions opératoires permet de connaître précisément comment adapter les paramètres d'alimentation de la pile pour obtenir des performances électriques optimales. Les distributions locales d'eau, de courant et de température sont présentées en fonction de la stratégie d'alimentation en gaz de la pile et de l'orientation du circuit de régulation thermique. Une partie consacrée au diagnostic de fonctionnement d'une pile illustre en quoi l'utilisation du modèle et la connaissance de l'état interne de la pile apporte des informations primordiales lors de l'utilisation d'une pile à combustible.

Mots clefs : Pile à combustible, PEMFC, Performances électriques, Agglomérats, Gestion de l'eau, Gestion de la température, Transferts couplés, Milieux poreux, Simulations numériques.

Abstract

The present work contributes to the understanding of water management and thermal management of a PEM fuel cell influences on the electrical performances. A bidimensional model representing mass and heat transfer in the cell thickness and along distribution channels is done. A specific part of the study concerns a microscopic representation of reactive agglomerates. This part presents the impact of the liquid water presence on local and global current densities. In te vein of integrating this model in a total fuel cell control system, simplifications have been done and coupled mass, heat and charge transfers are solved analytically. For any operating condition, the model gives a complete view of the hydric, thermal and electric inner situation of the cell. This diagnosis of the inner state of the cell leads to find the operating conditions giving to the optimal electric performances. Water, current and temperature distributions are presenting for different gas feeding strategies and different thermal management configurations. A specific part is dedicated to illustrate how this local diagnosis of the cell state can be used to estimate its global electric performances.

Keywords : Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Electrical performances, Agglomerates, Water management, Thermal management, Coupled transfer phenomena, Porous media, Numerical simulations.