

Développement d'outils pour l'étude des écoulements diphasiques dans les canaux d'une pile à combustible de type PEM

Delphine Conteau

▶ **To cite this version:**

Delphine Conteau. Développement d'outils pour l'étude des écoulements diphasiques dans les canaux d'une pile à combustible de type PEM. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011. Français. NNT : 2011INPL036N . tel-01749451

HAL Id: tel-01749451
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749451

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.

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

Nancy-Université
INPL

Thèse
présentée par

Delphine CONTEAU

Ingénieure Polytech'Savoie
(École Polytechnique Universitaire de Savoie)

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
Spécialité : Mécanique et Énergétique

Développement d'outils pour l'étude des écoulements diphasiques dans les canaux d'une pile à combustible de type PEM.

soutenue publiquement le 22 Juin 2011 devant le jury constitué de :

Rapporteurs :		
Y. Bultel	Professeur	LEPMI - INPG - Grenoble
M. Miscevic	Maître de conférences	LAPLACE - Univ. Paul Sabatier Toulouse
Examinateurs :		
Y. Scudeller	Professeur	LGMPA - Univ. de Nantes
J. Pauchet	Docteur Ingénieur	CEA LITEN - Grenoble
C. Moyne	Directeur de Recherche	LEMTA - CNRS - Nancy
G. Valentin	Directeur de Recherche	LRGP - CNRS - Nancy
S. Didierjean	Maître de conférences	LEMTA - INPL - Nancy
C. Bonnet	Maître de conférences	LRGP - UHP - Nancy
Invité :		
D. Funfschilling	Chargé de recherche	LRGP - CNRS - Nancy

École Doctorale EMMA (Énergie, Mécanique et Matériaux)

-

Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée - UMR 763 CNRS
2, Avenue de la Forêt de Haye - B.P. 160 - 54505 Vandoeuvre les Nancy

-

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés - UPR 3349 CNRS
1, rue Grandville - B.P. 20451 - 54001 Nancy

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.
La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.
Ici, nous avons réuni les deux : Rien ne fonctionne et personne ne sait pourquoi.
Albert Einstein

Je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible,
que l'hydrogène et l'oxygène qui la constituent,
utilisés isolément ou simultanément,
fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables [...].
Je crois donc que lorsque les gisements de houille seront épuisés,
on chauffera et on se chauffera avec de l'eau.
L'eau est le charbon de l'avenir.
Jules Verne
L'île mystérieuse, 1874-1875.

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été réalisé sous la direction de Sophie Didierjean, Maître de Conférences HDR à l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), et Caroline Bonnet, Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré (UHP). Je tiens à leur exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'elles m'ont accordée, la sympathie qu'elles m'ont témoignée, les connaissances et les compétences qu'elles m'ont transmises, ainsi que leur soutien dans les moments les plus difficiles.
Je tiens également à remercier chaleureusement Denis Funfschilling, Chargé de Recherche, et François Lapicque, Directeur de Recherche au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), pour leur investissement, leurs encouragements et leurs questions et remarques toujours pertinentes qui m'ont poussée à approfondir ma réflexion.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le concours de Mathieu Weber, responsable du Service Instrumentation et Électronique du LRGP, ainsi que Pascal Beaurain, responsable de l'Atelier du LRGP. Je les remercie sincèrement pour leur disponibilité et pour avoir mis à ma disposition tous les moyens techniques et humains qui ont permis l'avancée de ce projet.

Je remercie vivement Yann Bultel, Professeur à l'Institut Polytechnique de Grenoble (INPG), et Marc Miscevic, Maître de Conférences HDR à l'Université Paul Sabatier de Toulouse d'avoir accepté d'étudier ce travail. Et je suis honorée de compter parmi les membres du jury Yves Scudeller, Professeur à l'Université de Nantes, Joël Pauchet, Docteur Ingénieur au CEA LITEN, ainsi que Christian Moyne, Directeur de Recherche au LEMTA, et Gérard Valentin, Directeur de Recherche au LRGP.

Je profite de l'occasion pour remercier également toutes les personnes qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions possibles :
- Les équipes du LEMTA et du LRGP pour leur accueil.
- L'équipe enseignante du département GCGP à l'IUT Nancy-Brabois pour m'avoir fait découvrir un merveilleux métier et avoir partagé un peu d'expérience avec moi.
- Ceux qui m'ont précédée, pour leurs idées (à suivre ou non). Je souhaite bon courage à ceux qui me suivront.
- A tous ceux que j'ai croisés au laboratoire et avec qui j'ai partagé un peu d'expérience ou un moment de convivialité.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement (par ordre d'apparition) :
– Mes parents qui m'ont toujours encouragée à suivre ma voie.
– Jérémy qui m'aime et me supporte depuis toutes ces années (et réciproquement).
– Mes amis et ma famille qui ont été très patients ces derniers temps.
– Alain Bernis qui m'a ouvert de nouveaux horizons.
– Mareike Meyer qui m'a initiée à la recherche expérimentale.
– Souhila pour son soutien et son enthousiasme inégalés.
– Emmanuelle qui m'a montré le chemin.
– Albert qui, toujours présent au coin d'un sous-main, m'a souvent aidée à relativiser.

Table des matières

Nomenclature **11**

Introduction **15**

I L'eau dans les PEMFC **17**

I.1 Présentation du système PEMFC 18

I.1.1 Principe d'une pile à combustible 18

I.1.2 Éléments composant une PEMFC 20

I.1.3 Montage en pile 25

I.2 Flux d'eau dans une cellule de type PEM 27

I.2.1 Apparition et transport de l'eau 27

I.2.2 Problèmes posés par la présence d'eau liquide 29

I.3 Recherche et développement pour la gestion de l'eau 30

I.3.1 Conception des éléments du cœur de cellule 30

I.3.2 Motifs des canaux 34

I.3.3 Optimisation des conditions opératoires 36

I.3.4 Stratégies originales 41

I.4 Outils de diagnostic des piles 42

I.4.1 Techniques d'imagerie 43

I.4.2 Enregistrement de paramètres de fonctionnement 47

I.5 Objet de cette thèse 51

II Caractérisation expérimentale d'une cellule de type PEM **53**

II.1 Présentation du dispositif expérimental 54

II.1.1 Cellule étudiée 54

II.1.2 Banc d'essais 55

II.1.3 Humidification de l'air 57

II.2 Courbe de polarisation 58
II.2.1 Définition 58
II.2.2 Courbes expérimentales 59
II.3 Quantification des flux d'eau dans la cellule 60
II.3.1 Description des flux de matière dans la cellule étudiée 60
II.3.2 Calcul des flux entrant dans la cellule 62
II.3.3 Évolution des flux le long des canaux 64
II.3.4 Détermination du coefficient de partage α 65
II.3.5 Étude expérimentale du coefficient de partage en eau 67
II.4 Apparition d'eau liquide dans les canaux d'alimentation en gaz 69
II.4.1 Lieu d'apparition de l'eau liquide à la cathode 69
II.4.2 Lieu d'apparition de l'eau liquide à l'anode 71
II.4.3 Représentation graphique 71
II.5 Caractérisation des écoulements diphasiques dans une cellule en fonctionnement 73
II.5.1 Types d'écoulements gaz-liquide dans un micro-canal 74
II.5.2 Lien entre présence d'eau liquide, pression dans le canal et tension de cellule 76

III Mise au point d'un micro-capteur pour la détection d'eau liquide 81
III.1 Exemples de micro-capteurs en pile 82
III.2 Conception d'un détecteur d'eau liquide 84
III.2.1 Principe de fonctionnement 85
III.2.2 Fabrication d'un micro-capteur 86
III.2.3 Introduction dans une plaque en graphite 87
III.2.4 Acquisition des données 89
III.3 Caractérisation du micro-capteur hors pile 90
III.3.1 Montage expérimental 90
III.3.2 Premières observations 92
III.3.3 Campagne de mesures approfondie 95
III.3.4 Mise en évidence d'un paramètre caractéristique : le temps de séjour des gouttes 97
III.3.5 Détection de très petites gouttes 101
III.3.6 Validation de la méthode 104
III.4 Premiers tests en pile 105
III.4.1 Montage expérimental 105
III.4.2 Observations 107

III.5 Bilan sur les difficultés techniques rencontrées 110
III.5.1 Implantation des capteurs 110
III.5.2 Dégradation des capteurs 111
III.5.3 Caractérisation électrochimique des micro-capteurs 114
III.5.4 Poursuite de l'étude 118

IV Calcul et mesure des pertes de charge dans un monocanal serpentin 119
IV.1 Pertes de charge de l'air humide 120
IV.1.1 Écoulement de Poiseuille 120
IV.1.2 Viscosité de l'air humide 122
IV.1.3 Calcul des pertes de charge à vitesse constante 125
IV.1.4 Mesures de pertes de charge dans un canal étanche 126
IV.1.5 Ajustement des dimensions du canal 128
IV.1.6 Variation du volume molaire le long du canal 129
IV.1.7 Prise en compte des singularités 131
IV.1.8 Conclusion sur le calcul des pertes de charge dans un mono-canal serpentin 134
IV.2 Influence de la GDL sur l'écoulement dans le canal 134
IV.2.1 Mesure des pertes de charge avec GDL 135
IV.2.2 Quantification des flux croisés 136
IV.2.3 Influence de l'épaisseur et de la compression de la GDL 137
IV.2.4 Conclusion sur l'influence de la GDL 139
IV.3 Pertes de charge dans une pile en fonctionnement 140
IV.3.1 Mesure des pertes de charge dans une pile en fonctionnement 140
IV.3.2 Résolution de Navier-Stokes dans un canal de section circulaire . . . 148
IV.3.3 Calcul pour un écoulement stratifié d'air humide saturé et d'eau liquide 150
IV.3.4 Calcul des pertes de charge dans une pile en fonctionnement 151

Conclusion 159

Annexe I : Comparaison des formules empiriques pour les calculs de viscosité et de press

Annexe II : Diagrammes de Pourbaix des métaux utilisés pour fabriquer les micro-capteu

Table des figures 171

Bibliographie 182

Nomenclature

Lettres romaines

A	(cm^2)	Surface des électrodes de mesure de conductivité
d	(cm)	Distance entre les électrodes d'une cellule de mesure de conductivité
D	(m)	Diamètre du canal de section circulaire
D_H	(m)	Diamètre hydraulique du canal
e	(-)	Ecart entre valeur théorique et valeur expérimentale
F	$(mol.s^{-1})$	Débit molaire
f_{liq}	(-)	Fraction molaire d'eau liquide dans le flux de sortie
$\mathscr{F}$	(C)	Constante de Faraday (96485 C)
G	$(S$ ou $\Omega^{-1})$	Conductance d'une solution
h	(m)	Profondeur du canal
HR	(%)	Humidité relative d'un gaz
I	(A)	Intensité du courant délivré par la cellule étudiée
i	$(A.cm^{-2})$	Densité de courant délivrée par la cellule
K	(-)	Coefficient de perte de charge
L	(m)	Longueur totale du canal
ℓ	(m)	Largeur de l'élément de surface dS
m	(kg)	Masse
$\mathscr{M}$	$(kg.mol^{-1})$	Masse molaire
N	(-)	Nombre de coudes que comporte le canal étudié
P	(Pa)	Pression d'un gaz
p	(m)	Périmètre du canal
Q	$(m^3.s^{-1})$	Débit volumique
Qm	$(kg.s^{-1})$	Débit massique
R	(m)	Rayon du canal de section circulaire
Re	(-)	Nombre de Reynolds
R_{ohm}	(Ω)	Résistance ohmique
$\mathscr{R}$	$(J.mol^{-1}.K^{-1})$	Constante des gaz parfaits $(8,314\ J.mol^{-1}.K^{-1})$
s	(-)	Taux de saturation du canal
dS	(m^2)	Élément de surface active servant de base au bilan de matière
S_A	(m^2)	Surface active de la cellule
t	(s)	temps ou durée
T	$(K$ ou $^\circ C)$	Température
T_C	(%)	Taux de compression de la GDL
u	$(m.s^{-1})$	Vitesse d'une goutte d'eau ou du gaz dans le canal
$\overline{u}$	$(m.s^{-1})$	Vitesse moyenne d'un fluide sur la section du canal

V	(m^3)	Volume
v_m	$(m^3.mol^{-1})$	Volume molaire d'un gaz
w	(m)	Largeur du canal
x	(-)	Abscisse du point considéré selon l'axe du canal
y	(-)	Titre molaire d'un composé dans un mélange gazeux
Z	(Ω)	Module de l'impédance mesurée

Lettres grecques

α	(-)	Coefficient de partage en eau
γ	$(S.cm^{-1})$	Conductivité d'une solution
ΔP	(Pa)	Perte de charge
λ	(-)	Coefficient d'excès stoechiométrique
μ	$(Pa.s)$	Viscosité dynamique d'un fluide
ξ	(-)	Coefficient de perte de charge d'une singularité
ρ	$(kg.m^{-3})$	Masse volumique
τ	(s)	Temps de séjour
φ	$(^\circ)$	Phase de l'impédance mesurée
Ω	(m^2)	Surface de la section de passage du canal

Indices

$_{Air}$	se rapporte à l'air sec
$_{amb}$	ambiant(e)
$_{arriere}$	front arrière d'une goutte d'eau
$_{avant}$	front avant d'une goutte d'eau
$_{cell}$	se rapporte à la cellule
$_{cond.}$	condensation
$_{g}$	se rapporte à la phase gazeuse
$_{goutte}$	se rapporte à une goutte d'eau
$_{hum}$	humidification
$_{H_2}$	se rapporte à l'hydrogène
$_{H_2O}$	se rapporte à l'eau, en phase liquide ou gazeuse
$_{\ell}$	se rapporte à la phase liquide
$_{mix}$	se rapporte à l'air humide
$_{moy}$	moyenne
$_{N_2}$	se rapporte à l'azote
$_{O_2}$	se rapporte à l'oxygène
$_{pic}$	se rapporte à un pic d'impédance du à une goutte d'eau

Exposants

^{A}	à l'anode
$^{A>C}$	de l'anode vers la cathode
^{atm}	atmosphérique
^{C}	à la cathode
$^{C>A}$	de la cathode vers l'anode

$_{consomme}$	consommé par la réaction électrochimique
$_{diff.}$	par diffusion
$_{EO}$	par électro-osmose
$_{exp}$	expérimental
$_{in}$	en entrée
$_{liq}$	en phase liquide
$_{out}$	en sortie dans la phase gazeuse
$_{prod.}$	produit(e) par la réaction électrochimique
$_{sat}$	saturation
$_{th}$	théorique
$_{tot}$	total

Abréviations

ADC	Analog-to-Digital Converter
AME	Assemblage Membrane-Electrodes
DAC	Digital-to-Analog Converter
DDS	Direct Digital Synthesis
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DSP	Digital Signal Processing
GDL	Gas Diffusion Layer
MPL	MicroPorous Layer
OCV	Open Circuit Voltage
PEEK	Poly Ether Ether Ketone
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PTFE	Poly-Tetra-Fluoro-Ethylène, nom commercial : Teflon
PGA	Programmable Gain Amplifier
SOFC	Solid Oxyde Fuel Cell

Introduction

En 1875, Jules Verne écrivait dans "L'île mystérieuse" que l'eau était "le charbon de l'avenir". Il envisageait déjà l'utilisation d'hydrogène et d'oxygène pour produire de la chaleur lorsque le charbon viendrait à manquer. Près d'un siècle et demi plus tard, la crainte de l'épuisement des ressources est de plus en plus forte, d'autant que la consommation énergétique mondiale ne cesse de croître. Parmi les énergies alternatives, la pile à combustible apparaît comme une solution respectueuse de l'environnement car elle n'émet pas de pollution lors de son utilisation. Elle convertit l'énergie chimique de l'oxygène et de l'hydrogène consommés en énergie électrique, en eau et en chaleur.

L'hydrogène, bien que l'un des éléments les plus abondants sur Terre, n'existe pas naturellement sous sa forme utile. Il est généralement lié à d'autres éléments dans certaines substances comme l'eau, les hydrocarbures, les alcools ou la biomasse. C'est pourquoi il n'est qu'un vecteur énergétique et non une source d'énergie proprement dite. A l'heure actuelle, 96% de l'hydrogène mondial est produit à partir des combustibles fossiles, principalement le gaz naturel, et les 4% restant sont obtenus par électrolyse de l'eau. Pour que l'utilisation d'hydrogène soit réellement sans impact sur l'environnement, des moyens de productions durables sont à l'étude, comme l'électrolyse de l'eau à partir d'électricité renouvelable, ou bien la digestion anaérobie de biomasse, ou encore le développement de micro-organismes capables de produire directement de l'hydrogène. En attendant la généralisation de ces procédés plus propres, il reste à optimiser le fonctionnement des piles à combustible.

L'objet de la présente étude est la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (**P**roton **E**xchange **M**embrane **F**uel **C**ell), parfois appelée pile à combustible à électrolyte polymère (Polymer Electrolyte Fuel Cell). Elle est particulièrement adaptée aux applications portables mais peut aussi servir de cogénérateur d'électricité et de chaleur stationnaire. Cette technologie est en phase de commercialisation, mais certains points critiques freinent encore sa généralisation, notamment le coût du catalyseur, la compacité du système et la gestion de l'eau.
La gestion de l'eau est un thème de recherche récurrent ces dernières années car elle est soumise à un paradoxe : l'eau doit être présente dans les différentes partie du cœur de pile, notamment dans la membrane, pour faciliter son fonctionnement, mais présente en trop grande quantité elle peut également en diminuer les performances. L'objet du travail de thèse présenté ici est le développement d'outils mettant en évidence la présence d'eau liquide dans une cellule en fonctionnement. Les informations obtenues amélioreront la compréhension des phénomènes diphasiques dans les canaux d'alimentation en gaz et

permettront d'identifier les conditions de fonctionnement idéales pour éviter la présence de l'eau liquide.

Le premier chapitre est une présentation générale des systèmes de piles à combustible et plus particulièrement des PEMFC. Une description détaillée des éléments constituant une cellule permet de comprendre leur fonctionnement et d'introduire la question de l'eau liquide : d'où elle vient, comment elle est transportée au sein de la cellule et quelles conséquences sa présence peut avoir sur le bon fonctionnement de la pile. Ce chapitre se termine sur une revue des méthodes existantes pour déterminer si la cellule contient de l'eau liquide et pour caractériser les écoulements gaz-liquide dans les canaux de distribution de gaz.

Le chapitre II est une introduction aux méthodes expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail de thèse. Une description du matériel utilisé permet de se familiariser avec la cellule étudiée et le banc d'essai nécessaire à son fonctionnement. Les méthodes de réalisation d'une courbe de polarisation et d'établissement d'un bilan en eau sont décrites, car il s'agit de techniques usuelles de caractérisation d'une PEMFC. En effet, elles permettent de définir les performances électriques de la cellule et de quantifier les flux d'eau qui la traversent. La fin de ce chapitre présente une étude préliminaire sur les conditions d'apparition de l'eau liquide dans le canal cathodique de la cellule étudiée, et sur l'influence de cette eau sur la tension de la cellule et sur la perte de charge dans le canal. Cette étude a servi de point de départ au travail présenté dans les chapitres suivants.

Le chapitre III est consacré à la présentation d'une méthode originale pour détecter l'eau liquide dans les canaux d'une cellule de type PEM : des micro-capteurs conductimétriques. Ils sont constitués de deux électrodes qui se font face le long des parois du canal. La mesure d'impédance entre ces deux électrodes permet de savoir si le fluide présent entre elles est à l'état gazeux ou à l'état liquide. La technologie mise au point au cours de cette thèse a d'abord été validée hors pile. Dans un deuxième temps, trois micro-capteurs ont été insérés à des endroits stratégiques dans le canal cathodique de la cellule étudiée. Ce chapitre se termine sur les résultats satisfaisants obtenus, mais également sur les limites de cette tecnique pour une utilisation en pile.

Le chapitre IV s'intéresse à la mesure de perte de charge entre l'entrée et la sortie du canal en tant qu'outil de diagnostic. Dans un premier temps, les pertes de charge sont calculées dans le cas où le canal ne contient pas d'eau liquide. Les paramètres de calcul sont ajustés grâce aux valeurs obtenues expérimentalement. Puis, la résolution de l'équation de Navier-Stokes dans le cas d'un écoulement diphasique stratifié permet d'envisager le cas où le canal contient de l'eau liquide. La comparaison de ces résultats avec les tendances observées expérimentalement dans la cellule en fonctionnement aide à comprendre le comportement de l'eau liquide dans le canal.

Ce travail a fait l'objet de deux articles publiés dans des revues internationales, trois communications avec acte et comité de lecture, ainsi que deux communications sans acte. Un chapitre d'ouvrage a également été rédigé sur les outils de diagnostic des PEMFC.

Chapitre I

L'eau dans les PEMFC

Sommaire

I.1 Présentation du système PEMFC 18
I.1.1 Principe d'une pile à combustible 18
I.1.2 Éléments composant une PEMFC 20
I.1.3 Montage en pile 25
I.2 Flux d'eau dans une cellule de type PEM 27
I.2.1 Apparition et transport de l'eau 27
I.2.2 Problèmes posés par la présence d'eau liquide 29
I.3 Recherche et développement pour la gestion de l'eau 30
I.3.1 Conception des éléments du cœur de cellule 30
I.3.2 Motifs des canaux 34
I.3.3 Optimisation des conditions opératoires 36
I.3.4 Stratégies originales 41
I.4 Outils de diagnostic des piles 42
I.4.1 Techniques d'imagerie 43
I.4.2 Enregistrement de paramètres de fonctionnement 47
I.5 Objet de cette thèse 51

Ce chapitre présente brièvement le principe de fonctionnement des piles à combustible. Une attention particulière est accordée aux piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) qui sont l'objet de cette thèse. Une étude bibliographique introduit la problématique de l'eau dans les PEMFC, en s'intéressant notamment aux flux d'eau dans le coeur des cellules et aux facteurs qui y font apparaître de l'eau liquide. Puis sont présentées les différentes stratégies visant à limiter le phénomène de noyage, depuis les recherches en phase de conception, jusqu'aux nouveaux outils de diagnostic permettant l'observation dans des piles en fonctionnement.

I.1 Présentation du système PEMFC

I.1.1 Principe d'une pile à combustible

La découverte de la pile à combustible est attribuée à Sir William Robert Grove (1811-1896), avocat et scientifique britannique, qui en 1839 a mis en place l'expérience représentée par la Figure I.1. Ayant déjà réussi à mettre en œuvre l'électrolyse de l'eau, il a voulu réaliser la réaction inverse, c'est-à-dire combiner hydrogène et oxygène en eau pour produire de l'électricité [?]. Pour cette toute première mise en œuvre, les électrodes étaient en platine poreux et l'électrolyte était de l'acide sulfurique.

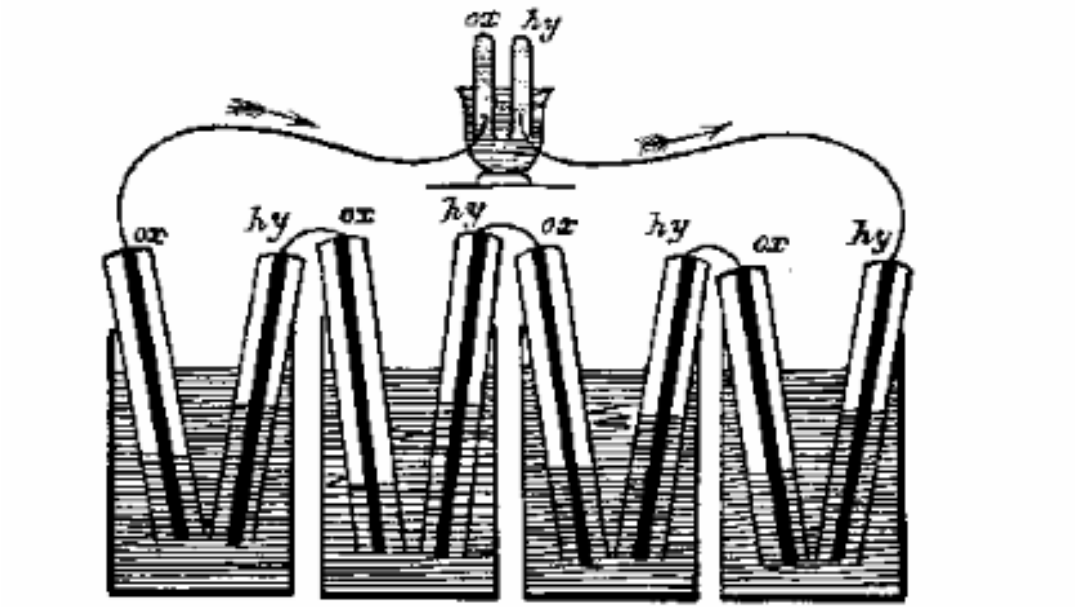


FIG. I.1 – Pile à combustible de W.Grove (Quatre cellules de pile à combustible alimentant un électrolyseur).

Ce système très simple permet d'oxyder l'hydrogène à l'anode de chaque cellule et de réduire l'oxygène à la cathode selon les deux équations suivantes respectivement :

$$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^- \tag{I.1}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \tag{I.2}$$

Pour que la réaction globale (I.3), appelée combustion de l'hydrogène [LD03], se produise, il faut que les protons H^+ et les électrons e^- passent de l'anode à la cathode. Les premiers migrent dans l'électrolyte et les seconds passent par un circuit électrique externe, produisant du courant et de la chaleur.

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \tag{I.3}$$

Depuis la fin des années 1930 et les travaux de Francis Thomas Bacon (1904-1992) sur les piles alcalines, de nombreuses technologies de piles à combustible ont vu le jour. Les types de piles existants se distinguent principalement par la nature de leur électrolyte, mais aussi par leurs caractéristiques de fonctionnement, répertoriées dans le tableau I.1 (type d'électrolyte, réactifs consommés, température de fonctionnement, etc.), et leurs applications. La plupart mettent en oeuvre la combustion de l'hydrogène (I.3), mais l'ion traversant l'électrolyte n'est pas toujours H^+. D'autres combustibles peuvent également être utilisés comme le méthanol, l'éthanol, l'hydrazine, le borohydrure ou encore le méthane, mais ils sont pour l'instant moins courants.

Type de pile	**AFC**	**PEMFC**	**DMFC**	**PAFC**	**MCFC**	**SOFC**
Nom complet	Alkaline Fuel Cell	Proton Exchange Membrane Fuel Cell	Direct Methanol Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxid Fuel Cell
Electrolyte	KOH en solution	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique	Li_2CO_3 et KCO_3 dans une matrice $LiAlO_2$	ZrO_2 et Y_2O_3
Ions dans l'électrolyte	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Gamme de température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H_2	H_2 (pur ou reformé)	Méthanol	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)	H_2 (pur ou reformé)
Oxydant	O_2 pur	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération, production centralisée d'électricité, Maritime	Cogénération, production centralisée d'électricité, Automobile, Maritime

TAB. I.1 – Présentation des différents types de piles à combustible [Ram05].

Actuellement, les recherches se concentrent sur les piles à membrane (PEMFC) et les piles à électrolyte solide (SOFC). Ce sont les technologies les plus prometteuses en vue d'une commercialisation rapide [Cor08], car elles ont l'avantage d'utiliser un électrolyte solide. Grâce à son fonctionnement à haute température, la SOFC atteint de hauts rendements de réaction sans recourir à des catalyseurs sophistiqués et coûteux [LD03]. De son côté, la PEMFC peut fonctionner à basse température, ce qui est un atout certain, notamment pour l'automobile. Mais les températures plus modérées ralentissent les réactions électrochimiques et rendent nécessaire l'emploi d'un catalyseur. Parmi les métaux nobles qui, par définition, résistent aux conditions de potentiel et de pH particulières de la pile, le platine s'est depuis longtemps révélé comme celui ayant le pouvoir catalytique le plus intéressant. Cependant, l'utilisation de platine participe au coût élevé d'un tel système. C'est pourquoi les recherches les plus récentes visent à réduire la quantité de platine nécessaire [LSLZ09], voire à le remplacer par d'autres types de catalyseurs [OBP+09, SASF10].
Dans les systèmes SOFC, une grande partie des coûts est due aux matériaux spécifiques employés (céramiques) et aux installations annexes, nécessaires à la montée en température. Ces installations sont également très volumineuses et font de la SOFC une technologie réservée à la production centralisée d'énergie et à la cogénération. La PEMFC est plus adaptée aux applications portables car sa technologie est plus facile à miniaturiser.

I.1.2 Éléments composant une PEMFC

Même si le principe de fonctionnement d'une PEMFC est relativement simple, sa mise en oeuvre l'est beaucoup moins et les éléments qui composent une cellule doivent posséder des caractéristiques très spécifiques (électriques, mécaniques, chimiques) pour :
- alimenter continuellement et uniformément la cellule en réactifs ;
- faire circuler protons et électrons séparément ;
- évacuer l'eau et la chaleur produites lors de la réaction ;
- évacuer les réactifs en excès.

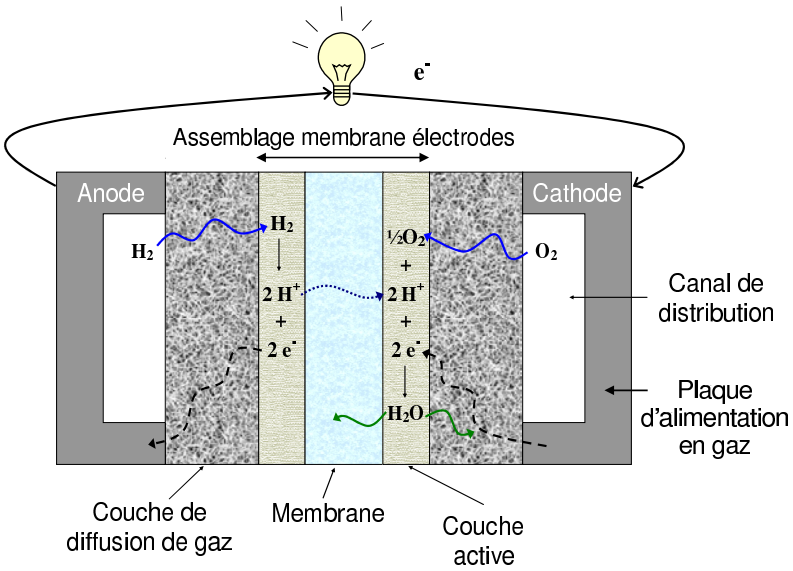


FIG. I.2 – Principe de fonctionnement d'une PEMFC [Boi05].

La Figure I.2 représente la façon dont sont disposés les éléments constitutifs d'une cellule de type PEM. Aux extrémités de l'assemblage, les plaques de distribution des gaz alimentent la cellule en réactifs, hydrogène et oxygène, et évacuent les produits de la réaction, ainsi que les gaz en excès. Elles assurent également la circulation des électrons entre la cellule et le circuit électrique externe et garantissent la tenue mécanique de l'ensemble. Les couches de diffusion des gaz (GDL pour Gas Diffusion Layer) permettent une répartition uniforme des réactifs aux électrodes, afin d'exploiter au mieux toute la surface active. Enfin, c'est dans les couches actives, ou électrodes, qu'ont lieu les réactions électrochimiques. Avec la membrane elles forment ce qui est couramment appelé l'AME : Assemblage Membrane-Électrodes.
Des plaques collectrices de courant sont placées de chaque côté de la cellule. Elles assurent la continuité électrique avec l'appareillage extérieur et ferment le circuit pour que les électrons produits à l'anode puissent atteindre la cathode.
La Figure I.2 représente une cellule élémentaire, appelée "cellule" dans le reste de ce manuscrit. Pour augmenter la puissance produite, les cellules sont placées en série dans un "stack" ou "empilement", comme l'illustre la Figure I.7.
Le rôle et les caractéristiques de chaque élément sont discutés plus en détail dans la suite de ce paragraphe.

a. Membrane

La membrane joue un rôle majeur dans le bon fonctionnement d'une PEMFC. En effet, elle assure la séparation des compartiments anodique et cathodique en ne laissant passer ni les électrons ni les gaz, mais elle doit en même temps être une bonne conductrice de protons pour assurer la continuité des réactions électro-chimiques.
Aujourd'hui, le Nafion® est un des matériaux couramment utilisés pour les membranes de PEMFC. Sa structure chimique est représentée en Figure I.3. Il s'agit d'un polymère composé d'un squelette fluoro-carboné, dérivé du PTFE, auquel sont attachés des groupements acides sulfonates. Ce sont ces groupements qui permettent le transfert des protons de l'anode vers la cathode. En effet, les ions négatifs (SO_3^-) sont liés à la structure de la membrane tandis que les protons associés (H^+) peuvent se libérer pour se fixer sur un autre groupement sulfonate. Le transfert des protons est donc rendu possible par des "sauts" de proche en proche. Ce mouvement est facilité par une bonne hydratation de la membrane car les protons sont alors solvatés dans l'eau, ce qui les rend plus facilement mobilisables.

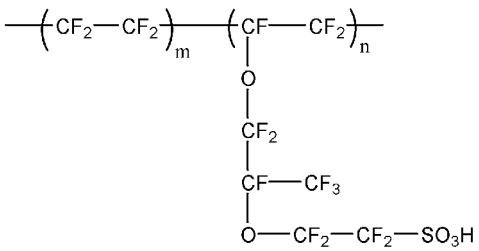


Fig. I.3 – Structure du Nafion®.

Le Nafion® et le Gore®, son principal concurrent, ayant des structures proches ont tous deux une bonne résistance mécanique dans de bonnes conditions d'hydratation. Ceci permet de fabriquer des membranes très fines (jusqu'à 20 μm), moins résistantes au passage des protons, améliorant les performances des cellules. De plus, et contrairement aux piles à électrolyte liquide, les PEMFC et leur électrolyte solide peuvent fonctionner quelle que soit leur position. Tout ceci fait de la PEMFC le type de pile le mieux adapté aux applications portables comme les voitures, les téléphones et les ordinateurs.

b. Électrodes

Les électrodes sont le lieu des demi-réactions électro-chimiques d'oxydation de l'hydrogène (I.1) et de réduction de l'oxygène (I.2). La température de fonctionnement d'une PEMFC étant relativement faible ($<100^{\circ}C$), ces réactions sont lentes et l'emploi d'un catalyseur est indispensable. Actuellement le platine reste le catalyseur le plus couramment utilisé car il a prouvé son efficacité depuis longtemps. Cependant de nouveaux matériaux sont à l'étude afin de réduire les coûts liés à l'utilisation d'un métal noble [OBP+09, SASF10]. Concrètement, les électrodes sont composées de poudre de carbone (particules de 20 à 50 nm de diamètre [Tec09]), conducteur électronique, sur laquelle est déposé le platine. L'aspect granuleux des électrodes, illustré par la Figure I.4, est dû à l'emploi de ces poudres. Leur épaisseur est généralement comprise entre 10 et 30 μm. Les particules de platine sont les plus fines possible (2 à 4 nm) afin d'offrir une surface de réaction la plus grande possible, tout en diminuant la masse de platine employée. Toutes ces particules sont liées entre elles par le polymère qui constitue également la membrane et qui assure ainsi la conductivité protonique jusqu'aux sites réactionnels. Les électrodes contiennent donc des zones dites "de triple contact" car composées de trois matériaux différents : le carbone, le platine et le polymère.

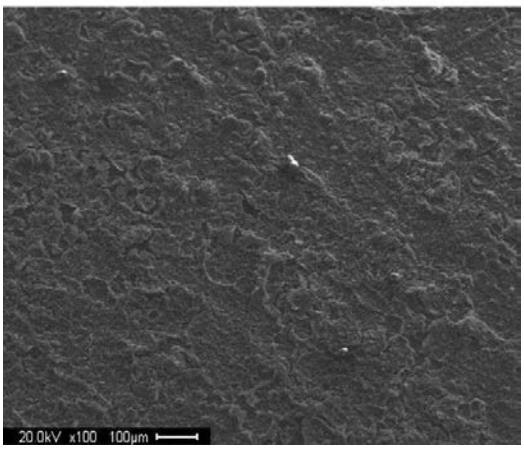


FIG. I.4 – Photo d'une électrode réalisée au microscope électronique à balayage [RD07].

Les électrodes sont réputées comme étant responsables du coût prohibitif d'une PEMFC, notamment à cause du platine qu'elles contiennent. Cela était certainement vrai à la fin des années 1960 où 28 mg de platine étaient nécessaires par cm^2 d'électrode [LD03].

Depuis, ce taux a constamment baissé et vaut aujourd'hui $0,2\ mg.cm^{-2}$ en moyenne dans les piles commerciales. Malgré cela, le coût du catalyseur représente encore environ 40% du prix d'une pile [Tec09] car en parallèle, le prix du platine a été multiplié par six durant les vingt dernières années [Val11]. Certaines recherches ont permis de baisser le taux de platine dans les électrodes jusqu'à $0,03\ mg.cm^{-2}$ [LSLZ09], mais cela reste encore du domaine expérimental.

c. Couches de diffusion des gaz

Les couches de diffusion des gaz, ou GDL, assurent la répartition des réactifs sur la surface des électrodes. C'est pourquoi elles doivent être poreuses et la taille de leurs pores ($10\mu m$) est comprise entre la taille des canaux d'alimentation en gaz (de l'ordre du mm) et celle des pores des électrodes (quelques nm) [Chu09]. De plus, les GDL doivent permettre le transport des électrons entre les électrodes et les plaques bipolaires, ainsi que l'évacuation de l'eau produite et de la chaleur de réaction vers l'extérieur. Par conséquent, le matériau employé se doit d'être à la fois bon conducteur électronique et thermique.

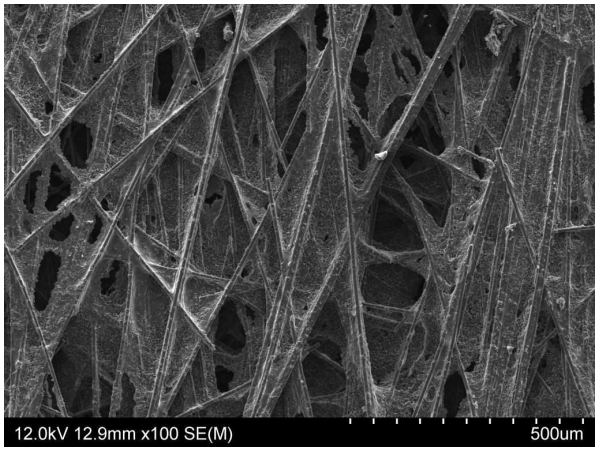


Fig. I.5 – Photo d'une GDL neuve réalisée au microscope électronique à balayage.

Les GDL les plus utilisées actuellement sont constituées de papier ou feutre de carbone, comme l'illustre la Figure I.5. Neuves, elles ont une épaisseur comprise entre 200 et 400 μm puis, insérées dans une cellule, elles peuvent perdre 10 à 40% de leur épaisseur car elles sont comprimées entre les plaques d'alimentation en gaz. Les fibres de carbone qui composent les GDL sont souvent traitées avec du PTFE, afin de les rendre hydrophobes et de faciliter l'évacuation de l'eau vers les plaques bipolaires. Cependant, le PTFE est un isolant électrique et sa présence peut diminuer les performances de la pile [PSY+04]. C'est pourquoi la masse de PTFE varie entre 5 et 30% de la masse des GDL [Chu09].

d. Plaques d'alimentation en gaz

Les plaques alimentant la cellule en gaz sont souvent appelées "bipolaires" car dans une pile complète elles servent à la fois d'anode pour une cellule et de cathode pour la cellule adjacente. Mais cette appellation n'est plus tout à fait juste car aujourd'hui les stacks sont souvent refroidis par de l'eau, ce qui nécessite l'ajout de plaques de refroidissement entre deux cellules (cf. paragraphe I.1.3). Ainsi, plusieurs plaques assemblées jouent le rôle de plaque bipolaire, mais il y a toujours un contact électrique entre elles afin d'assurer la circulation des électrons d'un bout à l'autre de la pile. Ces plaques sont l'objet de nombreuses études, à la fois sur les matériaux à employer et sur les procédés de fabrication, car elles doivent répondre à de nombreux critères technico-économiques [YWZW05].

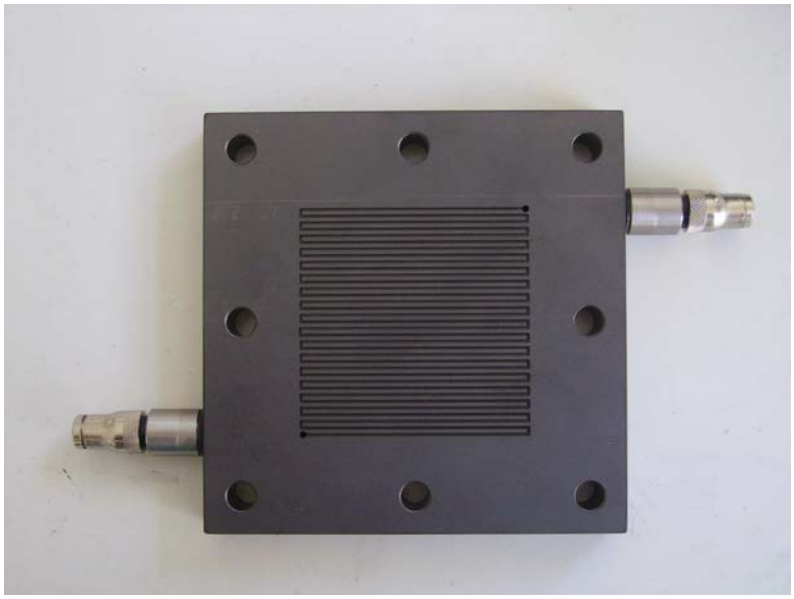


FIG. I.6 – Photo d'une plaque d'alimentation en gaz.

- **Écoulement des fluides** : L'alimentation de la cellule en réactifs gazeux se fait grâce à des canaux usinés dans les plaques bipolaires. Ces canaux d'alimentation en gaz, couvrent la surface de réaction selon divers motifs dont les plus courants sont représentés en Figure I.11. La Figure I.6 représente une des plaques utilisées pour cette étude, dont le canal suit le "motif serpentin simple" (voir paragraphe I.3.2). Les canaux ont une largeur et une profondeur légèrement inférieure à 1 mm en moyenne [LD03]. Ils n'ont pas pour seule fonction d'amener l'hydrogène et l'oxygène dans la cellule, mais ils doivent aussi évacuer les réactifs en excès, les gaz inertes, comme l'azote de l'air, et l'eau produite par la réaction électrochimique présente sous forme vapeur et parfois sous forme liquide (cf. paragraphe I.2.1).
- **Conductivité électrique** : Pour que les électrons puissent être transportés entre le coeur de la cellule et le circuit électrique externe, les plaques d'alimentation en gaz doivent être bonnes conductrices de courant. Ce critère est déterminant dans le choix du matériau employé.
- **Conductivité thermique** : Les plaques bipolaires doivent avoir une bonne conductivité thermique pour évacuer la chaleur produite par la réaction électro-chimique.

- **Résistance mécanique** : Pour qu'une cellule soit étanche, il faut serrer l'AME et les GDL entre les plaques bipolaires. Dans le cas d'un stack, plusieurs cellules sont comprimées les unes à côté des autres. De plus, la pile peut être mise sous pression lors de son fonctionnement. C'est pourquoi le matériau employé pour fabriquer les plaques bipolaires doit avoir une bonne résistance mécanique.
- **Stabilité chimique et résistance à la corrosion** : Avec un électrolyte acide, un potentiel élevé à la cathode, la présence d'oxygène, de la chaleur et de l'humidité, toutes les conditions sont réunies pour faciliter la corrosion, à laquelle les plaques bipolaires doivent résister pour que le système fonctionne durablement.
- **Imperméabilité aux gaz** : Si les plaques bipolaires sont poreuses ou perméables aux gaz, les réactifs fuient au lieu d'atteindre les électrodes et les performances de la pile s'en trouvent diminuées.
- **Facilité d'usinage** : En vue d'une commercialisation à grande échelle, la réalisation des plaques, et notamment l'usinage des motifs de canaux parfois complexes, doit être rapide et peu coûteuse.
- **Faible masse** : Les plaques doivent être les plus légères possibles pour limiter le poids de la pile.
- **Faible volume** : Les plaques doivent être les plus fines possibles pour limiter le volume de la pile. Les critères de masse et de volume sont très importants pour les applications portables.

Le graphite était jusqu'à ces dernières années le matériau le plus employé pour fabriquer les plaques bipolaires, car il est un très bon conducteur électrique et ne corrode pas. Cependant, il est très difficile à usiner et nécessite un outillage spécifique très coûteux. De plus, il est naturellement friable et ne permet pas d'obtenir des plaques d'épaisseur inférieure à quelques millimètres car elles seraient trop fragiles.
Pour réduire les coûts et gagner en compacité, les recherches ont permis la mise au point de matériaux composites carbone-polymère, des composites organiques [YWZW05, Tec09] ou des aciers ayant subi le plus souvent un traitement de surface par voie sèche pour réduire au mieux les risques de corrosion.

I.1.3 Montage en pile

Les PEMFC peuvent répondre aux besoins de nombreuses applications car la puissance qu'elles fournissent peut varier de quelques watts, pour les applications portables par exemple, à quelques kilowatts pour des systèmes domestiques, ainsi que quelques dizaines de kilowatts pour les voitures, et jusqu'à des centaines de kilowatts pour des générateurs industriels.

Cette modularité est rendue possible par la variation de la taille des cellules élémentaires et de leur nombre. En effet, comme le montre la Figure I.7, une pile est constituée de cellules montées en série. C'est donc un "empilement" de cellules, aussi appelé "stack". Les plaques de refroidissement placées entre les cellules élémentaires servent à évacuer hors de la pile la chaleur de réaction grâce à l'eau qui y circule. Une solution alternative consiste à usiner des canaux transversaux dans les plaques bipolaires destinés à l'eau de refroidissement, limitant le nombre de plaques au sein de la pile, et donc son volume. Les plaques collectrices placées de chaque côté font le lien avec le circuit électrique externe.

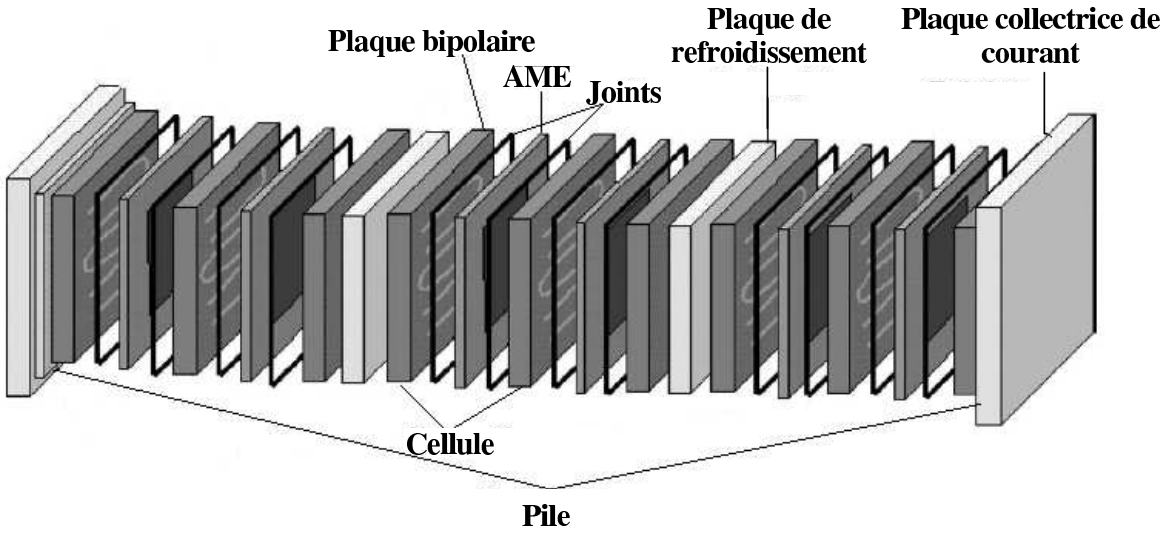


FIG. I.7 – Eléments composant un stack de PEMFC [YWZW05].

La tension à leurs bornes est égale à la somme des tensions aux bornes de chaque cellule élémentaire.
La Figure représente un stack conçu au LEMTA et qui peut délivrer 2 kW dans des conditions de fonctionnement optimisées.



FIG. I.8 – Photo d'un stack de 2 kW conçu au LEMTA.

Le travail de thèse présenté ici s'intéresse à la présence d'eau liquide dans le coeur de la cellule élémentaire et particulièrement dans les canaux de distribution des gaz. C'est pourquoi les expériences présentées sont réalisées avec une pile "mono-cellule", comme la plupart des recherches menées sur les phénomènes internes à la cellule. La compréhension du fonctionnement d'un stack, des défaillances qui peuvent compromettre le bon fonctionnement de la pile et des effets d'échelle fait l'objet d'études spécifiques [BDG+08] et ne sera pas abordée ici.

I.2 Flux d'eau dans une cellule de type PEM

La gestion de l'eau au sein des PEMFC est devenue une préoccupation majeure pour les chercheurs et les fabricants, car c'est une question complexe pour laquelle il n'existe pas de réponse unique. En effet, la présence d'eau est à la fois nécessaire et néfaste au bon fonctionnement de la cellule : une bonne hydratation de la membrane permet une meilleure conductivité protonique (cf. paragraphe I.1.2), tandis que de la vapeur d'eau présente en trop grande quantité peut condenser et l'eau liquide ainsi formée peut empêcher les réactifs de parvenir aux électrodes. Pour gérer ce paradoxe, il faut comprendre d'où vient l'eau présente dans le cœur de la cellule et en quoi elle peut entraver son fonctionnement.

I.2.1 Apparition et transport de l'eau

Dans la cellule, l'eau est produite par réduction de l'oxygène (équation (I.2)) dans la couche active de la cathode. Mais si les gaz entrants sont secs, ils captent la totalité de l'eau produite, ce qui a pour effet d'assécher la membrane [LD03]. La solution la plus simple pour éviter ce phénomène est d'humidifier l'air, l'hydrogène, ou les deux avant leur entrée dans la cellule. Ainsi, l'eau présente à l'intérieur de la pile a deux origines : humidification des réactifs et produit de la réaction électro-chimique.

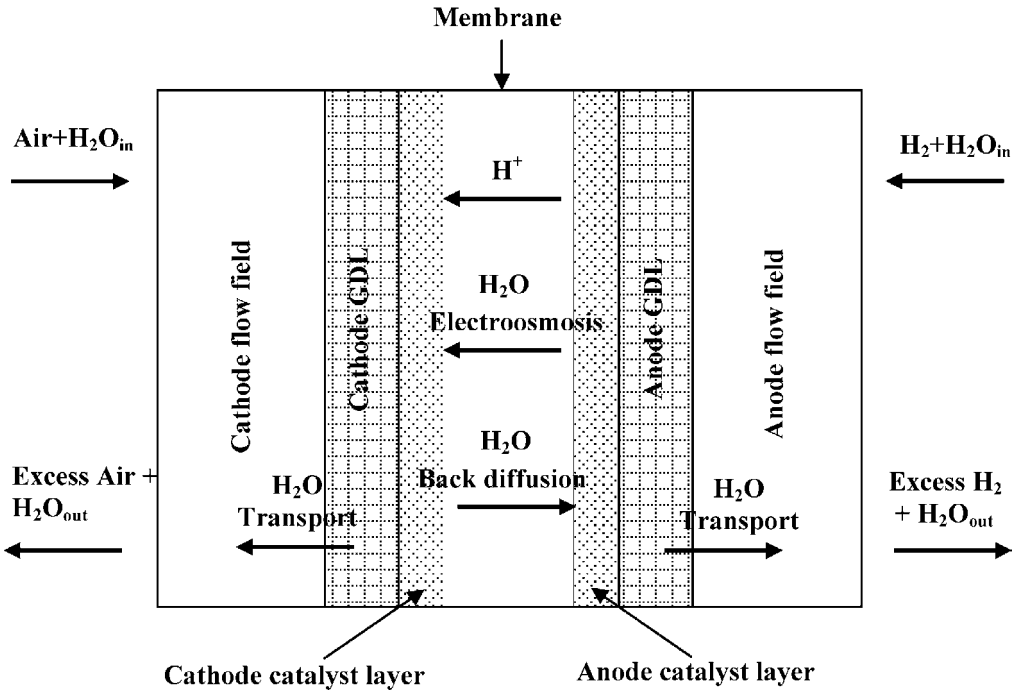


FIG. I.9 – Représentation schématique des modes de transport de l'eau au sein d'une cellule de type PEM [LTW+08].

La Figure I.9 représente schématiquement les flux d'eau dans la cellule [LTW+08, MRL01, SZG91, TPH03]. Dans cet exemple, l'air et l'hydrogène sont tous deux humidifiés et de

l'eau entre dans la cellule sous forme de vapeur mélangée aux réactifs (H_2O^{in}). Une partie de cette eau accompagne l'hydrogène et l'oxygène dans les pores des GDL et des électrodes par diffusion moléculaire [Chu09, Ram05] et peut donc humidifier la membrane.
Le mode de transport de l'eau au sein des GDL est encore étudié actuellement. Car, si les phénomène de diffusion de l'eau à l'état vapeur sont bien connus, les modèles usuels de transport à l'état liquide dans les milieux poreux ne correspondent pas à ce qui se passent en réalité à cette échelle microscopique. Dans la membrane, il est communément admis que l'eau se trouve à l'état liquide et que deux phénomènes principaux y ont lieu. L'électro-osmose est l'entraînement de molécules d'eau par les protons qui passent de l'anode à la cathode en étant hydratés. Le flux électro-osmotique est par conséquent proportionnel au flux de protons et donc à l'intensité du courant délivré par la cellule. La diffusion est due à une différence de concentration de part et d'autre de la membrane et fait passer les molécules d'eau du compartiment qui présente la plus grande concentration au compartiment qui a la plus faible concentration en eau. Le flux d'eau correspondant dépend donc du gradient de concentration d'eau à travers la membrane et de son coefficient de diffusion, lequel dépend de la teneur en eau. Généralement dans la littérature, seule la rétro-diffusion est mentionnée, comme l'illustre la Figure I.9. La réalisation de bilan en eau sur la cellule (cf. paragraphe II.3.3) montre que l'eau passe globalement de la cathode vers l'anode. Mais il se peut que localement l'hydrogène présente une concentration en eau plus élevée que celle de l'air, créant un flux diffusif de l'anode vers la cathode [Chu09]. L'opposition de ces différents flux permet de répartir l'eau entre les deux compartiments d'une cellule optimisée, évitant la présence d'une quantité d'eau liquide trop importante d'un côté ou de l'autre. Cette répartition est quantifiée par le coefficient de partage α, dont la définition plus détaillée ainsi que la méthode de calcul sont données dans le paragraphe II.3.4.

Au cours de son passage dans le canal, le gaz se charge en eau. Sa capacité à transporter l'eau produite diminue et celle-ci peut rester dans les pores des électrodes et des GDL. Si la pression partielle de la vapeur d'eau dans les pores atteint la pression de vapeur saturante, de l'eau liquide apparaît. L'évacuation de l'eau des GDL vers les canaux d'alimentation en gaz se fait donc à la fois par :
- diffusion moléculaire de la vapeur d'eau ;
- évaporation de l'eau liquide par le flux de gaz sortant de la cellule ;
- transport par capillarité de l'eau liquide.

L'évaporation de l'eau liquide présente dans les pores de la GDL par le gaz qui s'écoule dans les canaux d'alimentation est possible tant que celui-ci n'est lui-même pas saturé en vapeur d'eau. Une fois la pression de vapeur saturante atteinte dans les canaux, l'eau reste sous forme liquide.

Le fait d'alimenter les PEMFC en air et non en oxygène pur permet de diminuer la quantité d'eau liquide dans les canaux. En effet, l'azote de l'air ne participe pas à la réaction et son flux molaire reste donc constant le long des canaux, contrairement à l'oxygène et l'hydrogène dont les quantités diminuent au fur et à mesure qu'ils sont consommés. Ainsi, la quantité de vapeur d'eau qui peut être transportée et donc évacuée est plus importante grâce à l'azote.

Par ailleurs, l'utilisation d'air au lieu d'oxygène pur a d'autres avantages, comme de diminuer les risques de corrosion et simplifier le fonctionnement et diminuer l'encombrement en utilisant une compresseur au lieu de bouteilles d'oxygène.

I.2.2 Problèmes posés par la présence d'eau liquide

Lorsque de l'eau liquide apparaît dans les pores des électrodes elle peut former un film autour des particules de platine et ainsi réduire la surface de contact entre le catalyseur et les réactifs [LTW+08]. Dans les GDL, l'eau liquide bouche certains pores, bloquant le passage des réactifs vers les couches actives. Ce phénomène d'engorgement diminue les performances de la pile.

De nombreuses études [DLM+10, HW09, LGYM07] ont démontré le lien entre présence d'eau liquide et baisse de tension de la cellule lorsque celle-ci délivre une intensité de courant constante. Pour cela les cellules transparentes (décrites plus en détail dans le paragraphe I.4.1) semblent un outil tout à fait pertinent car elles permettent une visualisation des écoulements d'eau liquide et une comparaison immédiate avec la tension délivrée.

Liu et al. [LGYM07] ont construit une cellule transparente des deux côtés alimentée en gaz secs. Ils ont travaillé à flux constants pour des densités de courant comprises entre $0,01$ et $1,6$ $A.cm^{-2}$ et ont répété les mesures à $35^{\circ}C$ puis à $75^{\circ}C$. Dans tous les cas de figure, la quantité d'eau liquide observée était plus importante à la cathode qu'à l'anode. Ce résultat montre que la majorité de l'eau produite à la cathode ne traverse pas la membrane. Cela justifie le fait que le terme "noyage" est généralement employé pour désigner l'excès d'eau liquide à la cathode [LTW+08]. Les études s'intéressant au compartiment anodique le précisent [HILL07].

Pour mieux comprendre le lien entre présence d'eau liquide et baisse de performance de la cellule, les mesures globales ne suffisent pas. Ainsi Dillet et al. ont mesuré la densité de courant locale dans une cellule transparente [DLM+10]. Ils ont ainsi montré que la présence d'un bouchon d'eau obstruant totalement le canal modifie les densités de courant locales et la tension de la cellule. Les observations et conclusions de cette étude sont décrites plus en détail dans le paragraphe II.5.2.
Les variations des conditions locales ont été modélisées par Natarajan et Nguyen [NN03]. Ils ont ainsi montré que l'intensité de courant locale dépend de la concentration d'oxygène, elle même diminuée, à la fois par la consommation d'oxygène due à la réaction, et par sa dilution dans la vapeur d'eau. Ils ont également déterminé que le transport d'eau sous forme liquide à la cathode est plus lent que son évaporation ou la diffusion de la vapeur d'eau. Ce sont donc les flux d'eau liquide qui influencent le plus les performances de la pile.
Le lien entre présence d'eau liquide, intensité locale et perte de charge le long du canal est développé dans le paragraphe II.5.2.

Ainsi, une bonne gestion de l'eau dans le cœur de cellule est primordiale pour éviter sa condensation, ou lorsque celle-ci est inévitable, pour évacuer l'eau liquide au plus vite. Les publications à ce sujet sont de plus en plus nombreuses, décrivant les différentes stratégies envisagées, depuis la conception des éléments constituant les cellules, jusqu'au diagnostic de piles existantes.

I.3 Recherche et développement pour la gestion de l'eau

Cette partie décrit les différentes recherches qui sont actuellement menées pour optimiser le fonctionnement de la pile et éviter son engorgement. Ces recherches se servent de simulations numériques complétées par des explorations expérimentales pour améliorer la conception des éléments composant les piles et également déterminer les meilleures conditions de fonctionnement. Certaines stratégies originales pour évacuer l'eau du cœur de cellule doivent encore faire leurs preuves, mais elles peuvent donner lieu à des innovations technologiques dans le futur.

I.3.1 Conception des éléments du cœur de cellule

Le souci croissant de gestion de l'eau dans le cœur de cellule implique de modifier la conception des éléments qui le composent. Des modèles sont développés [GJ07, Chu09, CPJ+11] pour comprendre le comportement de chaque élément et leur influence sur le noyage. Les expériences menées par la suite [CGF+09, RD07, SPA07] complètent cette connaissance et permettent de tester les solutions envisagées et de comparer concrètement leurs efficacités.

a. Assemblage Membrane-Électrodes

La recherche actuelle sur les membranes vise à comprendre les mécanismes de vieillissement ou d'empoisonnement pour augmenter leur durée de vie. Même si la membrane est l'élément central de la cellule, la gestion de l'eau dépend en grande partie des couches poreuses qui l'entourent. La seule évolution sensible des membranes est la diminution de leur épaisseur. En effet, les membranes les plus épaisses (175 μm pour le Nafion® 117) ont tendance à se déshydrater à l'anode aux fortes intensités car la rétro-diffusion y est moins efficace [FG01]. Ainsi les membranes couramment utilisées aujourd'hui sont plus fines (30 μm pour le Nafion® 211 et jusqu'à 18μm pour Gore®).
Uchida et al. [UUHW03] ont eu une approche différente en mettant au point une membrane capable de s'auto-humidifier. Les fines particules de TiO_2 dispersées dans le Nafion® adsorbent les molécules d'eau produites par la réaction électro-chimique et les libèrent lorsque la membrane s'assèche, afin de préserver un équilibre entre l'eau libre dans la membrane et l'eau adsorbée. Ainsi la cellule peut être alimentée en gaz secs sans voir ses performances amoindries. Uchida et al. ont par exemple obtenu une tension de $0,6\ V$ pour une intensité délivrée de $0,5\ A.cm^{-2}$, ce qui est comparable aux performances habituelles [BDG+08].

Une augmentation de la température de fonctionnement pourrait limiter l'apparition d'eau liquide. C'est pourquoi certaines équipes s'orientent vers de nouveaux matériaux pour les membranes qui ne se dégradent pas au-delà de 80 à 100°C [Ram05]. Actuellement, le matériau le plus prometteur est le polyéther-éther-cétone (PEEK). Il peut porter des groupements acides sulfonates [ICG+10] ou bien contenir des nanoparticules de composites [HRRP11] afin de reproduire le comportement du Nafion® vis-à-vis des protons.

En ce qui concerne les électrodes elles-mêmes, une avancée technologique majeure a eu lieu au début des années 1990 [LM04]. Auparavant, les grains de carbone et de catalyseur étaient liés par du PTFE qui rendait les électrodes hydrophobes afin d'évacuer l'eau produite. Les nouvelles techniques de fabrication comme le "film fin" ou l'électrodéposition [LM04] ont permis de remplacer tout ou partie du PTFE par le polymère constituant la membrane (Figure I.10). Ainsi il y a une continuité entre la membrane et les électrodes qui facilite l'arrivée des protons sur les sites catalytiques. Depuis, de nouvelles techniques de fabrication ont été mises au point afin de réduire encore les résistances dans les zones de triple contact. C'est le cas par exemple de la technique d'impression décrite par Rajalakshmi et Dhathathreyan [RD07]. La méthode d'"électrospray" décrite par Chaparro et al. [CGF+09] permet quant à elle de maîtriser les quantités de polymère et de catalyseur employées afin d'optimiser les coûts et les performances des AME fabriqués.
Cependant, les électrodes ainsi fabriquées restent des couches micro-poreuses où l'eau produite s'accumule facilement. L'évacuation de l'eau pour éviter leur noyage doit donc être facilitée par les couches de diffusion des gaz.

b. Couches de diffusion des gaz (GDL)

Le transport de l'eau dans les GDL est un processus complexe car il met en jeu des écoulements souvent diphasiques dans un milieu poreux plus ou moins homogène. Pour faciliter l'évacuation de l'eau, les GDL sont couramment traitées industriellement avec du PTFE, matériau hydrophobe. L'optimisation de ce traitement et sa pertinence sont discutées dans de nombreuses études.
Les études expérimentales de Park et al. et de Prasanna et al. [PSY+04, PHC+04] ont montré qu'il existe une charge optimale en PTFE. Lorsqu'il est présent en trop faible quantité, l'eau s'accumule dans la GDL et n'est pas évacuée vers les canaux. Mais en trop grande quantité, il risque de diminuer la porosité de la couche de diffusion, rendant plus difficile la circulation des gaz et diminuant la conductivité électrique de l'ensemble. De plus, l'eau formée dans la couche active ne rentre pas dans la GDL, du fait de sa trop grande hydrophobicité, et n'est pas évacuée vers les canaux, ce qui provoque le noyage de l'électrode. La charge optimale en PTFE se situe autour de 20% [PSY+04].
Spernjak et al. [SPA07] ont observé l'écoulement de l'eau liquide dans l'épaisseur de la cellule pour décrire la façon dont elle est évacuée vers les canaux. Dans le cas de GDL traitées au PTFE, des gouttelettes émergent des pores sur toute la surface et grossissent progressivement jusqu'à être emportées par le flux de gaz, ou par d'autres gouttes déjà en mouvement. Lorsque la GDL n'est pas hydrophobe, l'eau s'écoule le long des fibres puis apparaît dans le canal le long des parois et s'y écoule sous forme de film. Ce mécanisme est moins efficace car toute la surface active n'est pas utilisée pour évacuer l'eau, mais seulement la surface de la GDL en contact avec les dents, entre les canaux. L'eau peut

donc s'accumuler dans la GDL.

Les nombreuses caractéristiques physiques de la GDL interviennent également dans la gestion de l'eau et doivent être ajustées car, tout comme la charge en PTFE, elles peuvent avoir à la fois des effets positifs et négatifs.
Ainsi la porosité doit être suffisante pour permettre une bonne diffusion des gaz [CYC03], mais une taille de pores trop importante facilite l'accumulation de l'eau [PHC+04]. L'épaisseur joue aussi un rôle important. D'après les résultats expérimentaux présentés par Prasanna et al. [PHC+04], la GDL doit être fine pour éviter la diminution de la concentration en oxygène due à la diffusion et opposer une faible résistance électrique. Mais, selon ces auteurs, une GDL plus épaisse est moins sujette à l'engorgement et présente une meilleure tenue mécanique.
Lors du montage d'une cellule, les GDL sont comprimées à cause du serrage des plaques bipolaires, modifiant à la fois leur épaisseur et leur porosité. Jiao et al. [JPL10] ont étudié une GDL de 370 μm d'épaisseur au départ et l'ont comprimée pour qu'elle atteigne 300 μm, 250 μm, puis 200 μm d'épaisseur. Les mécanismes de diffusion des gaz et d'écoulement d'eau restent les mêmes, mais ils sont fortement ralentis par la diminution de perméabilité due à la compression. Il est donc important de tenir compte de la compression lors de la définition des caractéristiques de la GDL (cf.paragraphe IV.2.3).

Nam et Kaviany [NK03a] ont développé un modèle basé sur la production théorique d'eau par la pile en fonctionnement et l'hydrodynamique des écoulements diphasiques en milieux poreux. Après étude de l'influence du diamètre des fibres de carbone, des forces de capillarité et de la porosité sur la condensation de l'eau, ce modèle a permis de proposer une conception de GDL idéale vis-à-vis de la gestion de l'eau. Cette GDL se compose de deux couches présentant des tailles de pores différentes, ce qui correspond à une alternative actuellement étudiée : l'ajout d'une couche micro-poreuse (MPL) entre une GDL classique et l'AME.

c. Ajout d'une couche micro-poreuse

Comme le montre la Figure I.10, des couches de diffusion micro-poreuses, ou MPL pour MicroPorous Layer, peuvent être insérées entre les GDL et les électrodes. Une MPL est généralement un mélange de particules de carbone avec du PTFE déposé sur la face interne d'une GDL conventionnelle [AKP+07]. La taille des pores ainsi obtenues varie de 1 à 10 μm, offrant un bon intermédiaire entre la GDL (10 μm) et l'électrode (10 à 20 nm).

De nombreuses études ont démontré l'amélioration des performances des cellules de type PEM grâce à la présence de MPL. Cependant le rôle exact de cette couche supplémentaire à la cathode n'est pas encore bien identifié et plusieurs théories coexistent. Par la modélisation, Malevitch et al. [MHK+09] ont déduit les spectres d'impédance attendus et les ont confrontés à ceux obtenus pour des cellules avec une MPL à la cathode. Ils en ont déduit que la MPL placée à la cathode favorise le mécanisme de rétrodiffusion (cf. paragraphe I.2.1).

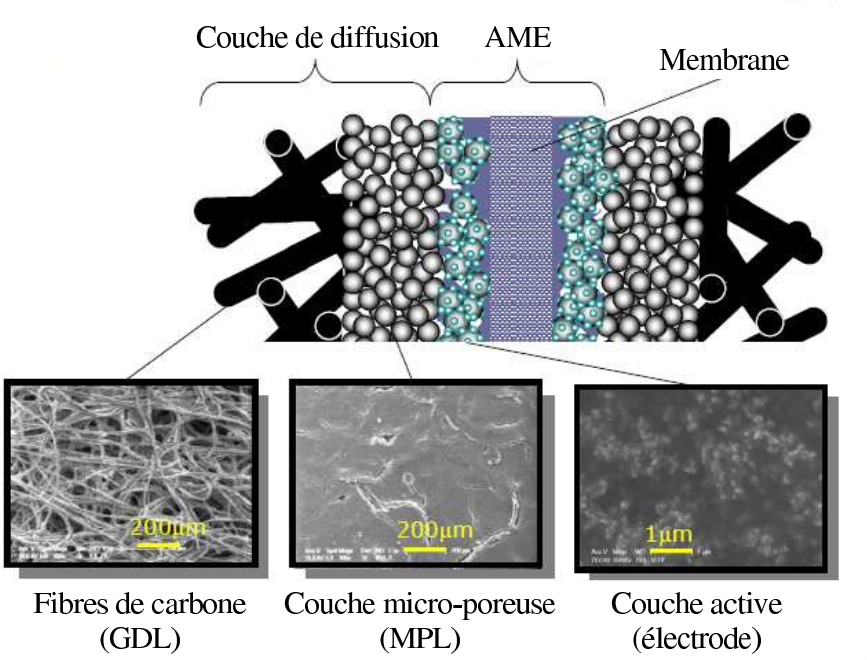


FIG. I.10 – Représentation schématique des différentes couches du cœur de cellule et photographies au microscope des couches poreuses [MHK+09].

Spernjak et al. [SPA07] expliquent cela par la très petite taille des pores de la MPL qui fait que la pression de la vapeur d'eau y est plus grande à cause de la condensation capillaire, créant une barrière pour l'eau liquide. Ainsi l'eau produite est repoussée vers la membrane, ce qui facilite son transfert vers l'anode. Spernjak et al. ont formulé cette hypothèse car, dans leurs conditions de travail, ils observent de l'eau liquide à l'anode uniquement lorsqu'une MPL est présente à la cathode.

Atiyeh et al. [AKP+07] rejettent cette explication trop simple. Ils ont déterminé le coefficient de partage en eau α (méthode expliquée dans le paragraphe II.3.4) dans une cellule de 100 cm^2 fonctionnant à différentes intensités avec et sans MPL. La cellule fonctionnant avec une ou deux MPL présente bien de meilleures performances et une plus grande durabilité que la cellule sans MPL. Cependant la présence d'une MPL à la cathode n'augmente pas de façon significative la valeur de α et la présence d'une MPL à l'anode fait même diminuer cette valeur, favorisant l'accumulation d'eau à la cathode. Ainsi d'après Atiyeh et al. la présence des MPL est bénéfique pour les performances électriques de la cellule, mais pas pour la gestion de l'eau. De même Holmström et al. [HILL07] arrivent à la conclusion qu'une MPL est bénéfique à la cathode, mais n'est pas absolument nécessaire à l'anode.

Même si les mécanismes à l'œuvre sont encore méconnus [AKP+07, HILL07], l'insertion d'une couche micro-poreuse entre une GDL classique et l'AME côté cathodique permet d'améliorer les performances électriques de la pile. Cette amélioration passe par une meilleure hydratation de la membrane et/ou une limitation de l'accumulation de l'eau liquide dans la GDL côté cathode.

I.3.2 Motifs des canaux

A l'heure actuelle la stratégie la plus efficace pour évacuer l'eau liquide d'une cellule de type PEM est de choisir le motif de canaux le plus approprié [LSP07, SHD03]. Ainsi, depuis quelques années les motifs les plus courants représentés en Figure I.11 côtoient d'autres motifs plus ou moins complexes censés améliorer les performances de piles en évacuant au mieux l'eau, liquide ou non. Quel que soit le motif sélectionné, un compromis doit être réalisé entre une perte de charge suffisante pour entraîner l'eau liquide [LSP07] et une vitesse de gaz pas trop grande qui pourrait entraîner un assèchement de la membrane.

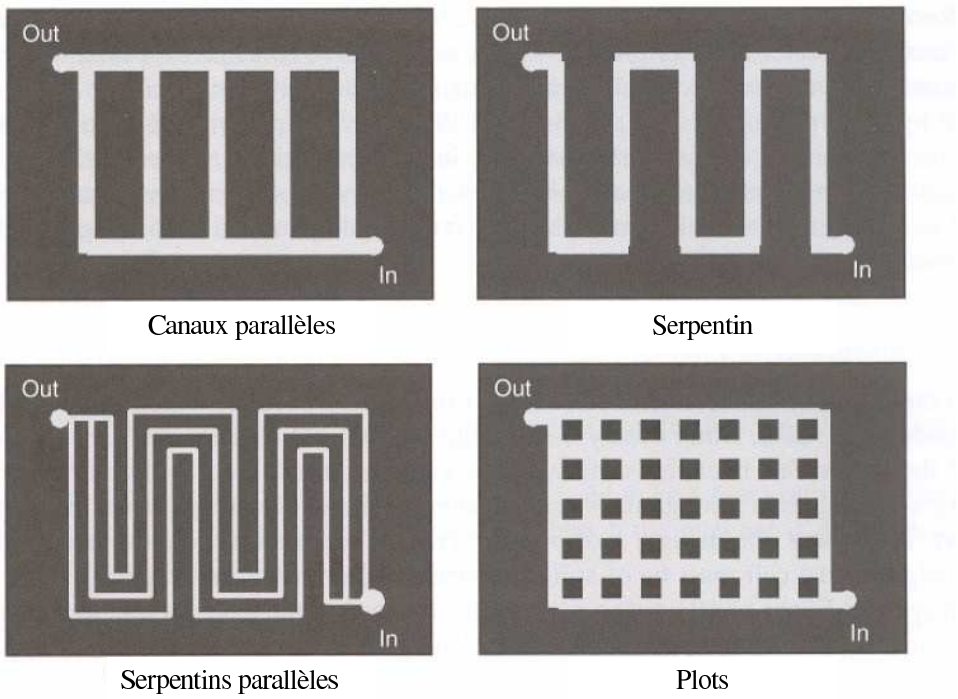


FIG. I.11 – Motifs de canaux les plus employés [LD03].

Lorsque les plaques d'alimentation en gaz ont des canaux en parallèle, la diffusion est le mécanisme dominant qui permet à l'eau de sortir des électrodes et de traverser les GDL vers les canaux [LTW+08]. Ce mode de transport étant lent, l'eau s'accumule facilement dans les structures poreuses et gêne le trajet inverse des réactifs. De plus, les gouttes formées dans les canaux sont difficilement évacuées à cause des faibles vitesses de gaz dans les canaux [SPA10]. Ainsi, même à faible intensité, certains canaux se bouchent, créant des passages préférentiels pour les réactifs [LGM06] et donc une mauvaise distribution de ceux-ci sur la surface active. La cellule fonctionnant dans de telles conditions est peu performante et très instable [SPA10]. Le motif de canaux parallèles est donc à réserver à des applications nécessitant d'importants débits de réactifs.

Le motif "plots" représenté en Figure I.11 engendre également de très faibles pertes de charge. Ainsi lorsque des gouttes d'eau se forment elles ne sont pas évacuées par le gaz.

Elles peuvent stagner longtemps, créant des chemins préférentiels pour le gaz et des zones mortes [?]. Lorsque les gouttes ont un volume suffisant, leur évacuation se fait principalement par gravité si la cellule est verticale. Par capillarité, ces écoulements verticaux peuvent entraîner de l'eau contenue dans les interstices adjacents. Toutefois l'évacuation de l'eau liquide dans de telles plaques reste inefficace et des chemins préférentiels de gaz apparaissent quelle que soit l'intensité du courant délivré par la cellule.

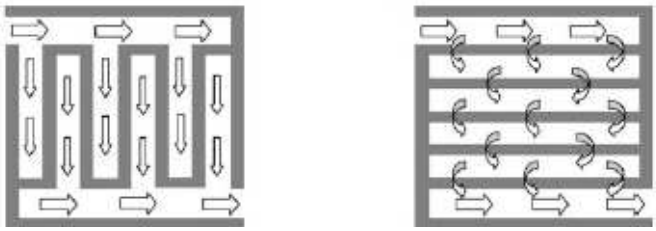


FIG. I.12 – Schéma de circulation du gaz pour des canaux interdigités et en cascade [LGM06].

Dans le cas du motif interdigité représenté en Figure I.12 le réactif est obligé de passer dans la GDL car les canaux sont bouchés. Le mécanisme de transport dominant est alors la convection forcée qui est beaucoup plus efficace que la simple diffusion, que ce soit pour les réactifs vers les électrodes ou pour l'évacuation de l'eau produite. Forcer les gaz à passer à travers la GDL permet d'évacuer l'eau de façon beaucoup plus efficace et améliore les performances de la cellule, mais cela crée des pertes de charge beaucoup plus importantes [?] et peut aussi assécher la membrane si les réactifs sont introduits secs dans la cellule [LTW$^+$08]. D'après Spernjak et al. [SPA10], l'utilisation de canaux interdigités à la cathode permet à la cellule d'atteindre les mêmes performances qu'avec un serpentin simple, mais avec une quantité d'eau liquide plus importante. Cependant pour de fortes intensités délivrées, l'eau liquide s'accumule dans les canaux de sortie et le comportement de la cellule est aussi instable et imprévisible qu'avec des canaux parallèles.
Liu et al. [LGM06] ont testé le motif "cascade" représenté en Figure I.12 qui est également basé sur le principe de la convection forcée. Cependant le passage par la GDL est multiplié par le nombre de canaux et devient de plus en plus difficile à mesure que l'eau liquide s'accumule dans la cellule.
Soong et al. ont proposé en 2005 une solution intermédiaire pour favoriser mécaniquement le passage du gaz dans les GDL tout en n'empêchant pas l'écoulement de l'eau liquide [?]. Il s'agit de placer des chicanes dans les canaux à intervalles réguliers qui constituent des obstacles à l'écoulement du gaz, mais ne le bloquent pas totalement. L'augmentation locale de la perte de charge force une partie du flux à passer dans la GDL, améliorant la diffusion du réactif. Les simulations numériques montrent que les densités de courant locales sous les chicanes augmentent de façon significative. Mais cela ne suffit pas à améliorer les performances électriques de la pile ainsi équipée, pour des densités de courant inférieures à 1 $A.cm^{-2}$ [?]. Au-delà, les performances sont légèrement améliorées par la présence de chicanes car elles augmentent la convection forcée dans la GDL et permettent de mieux évacuer l'eau liquide [?]. L'introduction de chicanes a également été étudiée par Jang et al. [?] dans des canaux parallèles, grâce à des simulations numériques. Les

résultats montrent une augmentation importante des pertes de charge pour une faible amélioration des performances. Cela explique pourquoi à l'heure actuelle aucune étude ne fait état de l'utilisation de chicanes en situation réelle.

Le motif serpentin (Figure I.11), qu'il soit simple ou constitué de plusieurs serpentins en parallèle, est le plus couramment utilisé industriellement [LSP07]. Le flux principal suit le dessin des canaux. Cependant, le fait que le canal soit beaucoup plus long que large, ajouté aux nombreux coudes, crée des pertes de charge importantes. Le gradient de pression entre deux canaux adjacents qui en résulte provoque un flux croisé. C'est-à-dire une partie du flux de gaz peut passer d'un canal à l'autre, sous les dents et à travers la GDL. Ce flux croisé présente les mêmes avantages que ceux recherchés avec un motif de canaux interdigités et c'est pourquoi des cellules équipées de ces deux types de canaux ont des performances similaires aux faibles et moyennes intensités [SPA10].
Par ailleurs, la vitesse du gaz étant grande dans le motif serpentin mono-canal, l'eau liquide est plus facilement évacuée. Une cellule équipée de ces canaux peut ainsi contenir jusqu'à quatre fois moins d'eau qu'une cellule présentant des canaux parallèles [SPA10].
Le motif serpentin présente cependant quelques inconvénients. Tout d'abord, le système pile à combustible perd de son efficacité à cause des fortes pertes de charge [**?**]. Ensuite, la différence de concentration en réactifs entre l'entrée et la sortie du canal est significative, induisant des différences locales de densité de courant [**?**]. De plus, il arrive fréquemment que la membrane soit déshydratée près de l'entrée du canal, tandis que la sortie du canal est noyée [LSP07].

Quelques variations autour du motif serpentin ont été étudiées pour palier ces difficultés. Les canaux serpentins parallèles permettent de diviser le flux de gaz pour réduire les pertes de charge [LZ09]. Lorsqu'un canal se bouche, le gaz passe préférentiellement dans les autres, tout comme avec des canaux parallèles droits. Mais grâce au motif serpentin les réactifs ont toujours accès à la totalité de la surface de réaction (voir Figure I.11), ce qui permet à la cellule de fonctionner de façon optimale [**?**]. Les serpentins interdigités de Su et al. [**?**] présentent les mêmes inconvénients que les canaux interdigités simples. Quant aux serpentins simples cyclés et symétriques de Jeon et al. [**?**], ils ont l'avantage de couvrir d'importantes surfaces actives sans générer de trop grandes pertes de charge, mais ils nécessitent plusieurs entrées et sorties de gaz par cellule.

I.3.3 Optimisation des conditions opératoires

Les conditions opératoires facilement contrôlables sont la température de la cellule, l'humidité et le débit des gaz en entrée de cellule, ainsi que la pression en sortie de cellule. Il est difficile de définir des conditions optimales dans l'absolu car la gestion de l'eau dépend aussi du choix de l'AME, des GDL et des plaques bipolaires, comme discuté précédemment [LTW$^+$08]. Ainsi, les meilleures conditions opératoires sont déterminées pour chaque association AME-GDL et chaque motif de canaux grâce à des modèles [BOY06, NN03, SMS11] ou expérimentalement [ST07, SPA07, ZWFP11]. Des tendances peuvent tout de même être dégagées de ces nombreuses études.

a. Excès stoechiométrique en air

Pour assurer la réaction électrochimique sur toute la surface active de la cellule, les réactifs sont introduits en excès. Le coefficient d'excès stoechiométrique λ est le ratio entre le flux molaire réel de réactif et le flux molaire nécessaire à la réaction, déterminé grâce à la loi de Faraday (cf. paragraphe II.3.2). λ est défini aussi bien pour l'oxygène que pour l'hydrogène, mais les études disponibles s'intéressent principalement à l'excès en air. En effet, pour des valeurs de λ identiques, le débit d'air est beaucoup plus important que le débit d'hydrogène, notamment à cause de la dilution de l'oxygène dans l'azote.

Dans la cellule, le principal moyen d'évacuer l'eau produite est son entraînement par le flux d'air dans le canal cathodique. L'excès stoechiométrique de l'air doit donc être suffisamment important pour évacuer l'eau à la fois à l'état gazeux et à l'état liquide. La vapeur d'eau est transportée par le flux gazeux tant qu'il n'est pas saturé. Augmenter le débit de gaz permet alors d'augmenter sa capacité à accueillir de la vapeur d'eau [NN03]. Quant aux gouttes d'eau liquide qui se forment dans le canal, elles sont entraînées par le flux d'air lorsque la pression qu'il exerce suffit à vaincre les forces de capillarité qui retiennent la goutte sur la GDL. Hussaini et al. [HW09], avec leur cellule transparente, n'ont observé de l'eau liquide dans les canaux que lorsque λ était inférieur à $2,5$. Cela signifie que, dans ces conditions, le débit d'air n'est pas suffisant pour que toute l'eau produite reste sous forme vapeur, et ce même lorsque l'humidité relative en entrée est faible (26%) et également lorsque la densité de courant de la cellule est faible (inférieure à $0,8 A.cm^{-2}$).

Le coefficient λ a également une influence directe sur le transport de l'oxygène vers les sites actifs. En effet, lorsque l'air passe dans la GDL, il contribue à l'évacuation de l'eau liquide qui stagne dans les pores, facilitant ainsi le passage du gaz. Liu et al. [LGM06] ont établi que l'excès stoechiométrique d'air devait être au minimum égal à 2 pour que l'oxygène atteigne les sites actifs malgré la présence d'eau.

Zhan et al [ZWFP11] ont travaillé avec une cellule transparente de 25 cm^2, à intensité constante, $i = 0,5\ A.cm^{-2}$ et en augmentant progressivement λ de 1 à 40. Leurs résultats sont présentés sur la Figure I.13. Les courbes rouge et bleue représentent respectivement la tension et la résistance de la cellule. La courbe verte montre l'évolution de la masse d'eau liquide présente dans le canal cathodique, calculée en estimant le volume des gouttes observées par caméra rapide.
Lorsque $\lambda = 1$, la tension de la cellule est très basse car les électrodes sont noyées et l'oxygène atteint très difficilement les sites actifs. L'augmentation du débit d'air permet dans un premier temps d'augmenter la tension de la cellule. La courbe verte montre que l'eau liquide est évacuée des GDL vers le canal. Ensuite, jusqu'à $\lambda = 20$, la tension continue d'augmenter. La masse d'eau liquide dans le canal diminue car le flux d'air peut transporter plus de vapeur d'eau. Il se peut également que les gouttes d'eau liquide entraînées par le flux d'air soient trop petites pour être bien visibles sur les images (cf. paragraphe II.5.1). Enfin, au-delà de $\lambda = 20$, la tension de la cellule diminue en même temps que sa résistance augmente. Cela peut s'expliquer par une déshydratation de la membrane.
D'après ces résultats, la valeur optimale de λ se situe entre 2 et 3.

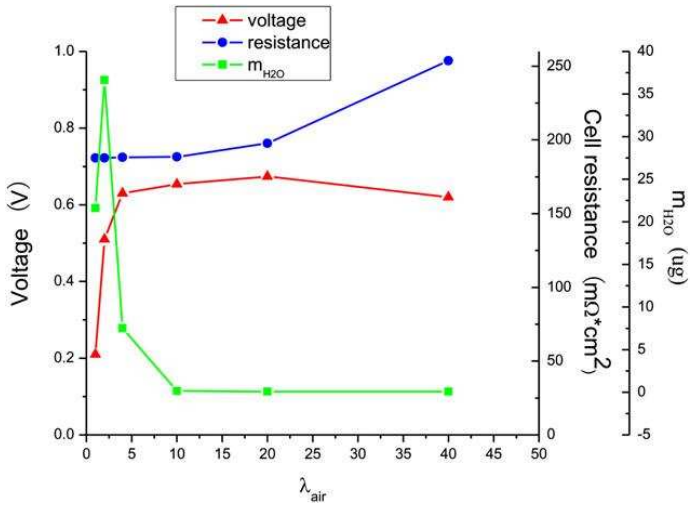


FIG. I.13 – Influence du débit d'air sur les performances de la cellule [ZWFP11] ($i = 0,5\ A.cm^{-2}$, $\lambda_{H_2} = 1,2$, $HR = 80\%$ pour les deux gaz et $T_{cell} = 30°C$).

b. Humidification des gaz

De façon générale, l'humidification des gaz en entrée de pile assure une meilleure hydratation de la membrane sur toute sa surface. Ceci est particulièrement important à faible densité de courant, car alors l'eau produite par la réaction électro-chimique ne suffit pas. Cependant, à forte intensité, lorsque plus d'eau est produite, une humidification importante des gaz peut favoriser le noyage de la cellule [LTW+08].
Zhan et al. [ZWFP11] préconisent d'humidifier l'air à 80% d'humidité relative en entrée de la cellule. La résistance de la cellule est alors à son minimum et l'air peut encore évacuer de l'eau produite sans saturer trop vite.

En général, l'hydrogène est beaucoup moins humidifié en entrée de cellule, voire sec. L'hydrogène étant introduit pur dans la cellule, et avec λ_{H_2} proche de 1 pour des raisons de sécurité, son débit diminue rapidement au fur et à mesure qu'il est consommé. S'il était humidifié, la vapeur d'eau risquerait de condenser et donc de noyer l'anode. De plus, le fait de l'introduire sec crée une différence de concentration en eau de part et d'autre de la membrane, ce qui favorise sa diffusion vers l'anode (cf. paragraphe I.2.1). Les flux d'eau sont ainsi mieux répartis entre les compartiments de la cellule [HILL07].

c. Température de travail

Du point de vue de la gestion de l'eau, la température de la cellule détermine la pression de vapeur saturante de l'eau au sein des gaz et donc la quantité d'eau qui peut être transportée sous forme vapeur [LGM06]. Pour éviter qu'une trop grande quantité d'eau ne condense, il suffit donc d'augmenter la température de la cellule. De plus, une augmentation la température augmente la conductivité ionique de la membrane et diminue l'énergie d'activation nécessaire à la réaction électrochimique [ST07], ce qui améliore les

performances de la cellule. Cependant, cette augmentation doit être limitée car l'absence totale d'eau liquide et la diminution de l'humidité relative dans la cellule assécheraient la membrane [LGM06], diminuant ainsi sa conductivité ionique. De plus, le Nafion® est détruit au-delà de $90 - 100^{\circ}C$.

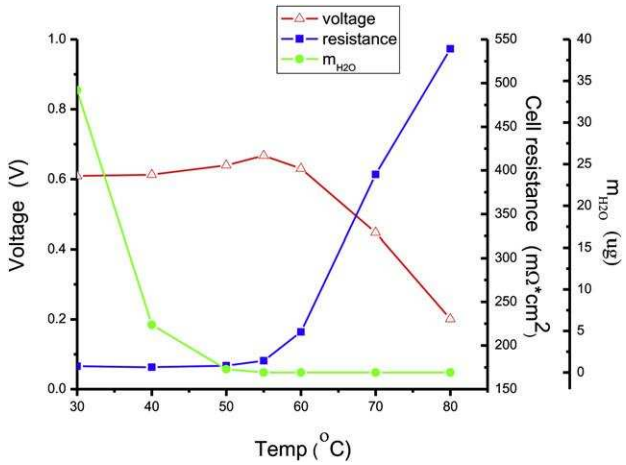


FIG. I.14 – Influence de la température sur les performances de la cellule [ZWFP11] ($i = 0,5\ A.cm^{-2}$, $\lambda_{H_2} = 1,2$, $\lambda_{H_2} = 2$ et $HR = 80\%$ pour les deux gaz).

Les expériences de Zhan et al. [ZWFP11], dont les résultats sont présentés sur la Figure I.14, ont mis ce phénomène en évidence, avec leur cellule de 25 cm^2 alimentée en gaz secs et fonctionnant à $0,5\ A.cm^{-2}$. Entre $30^{\circ}C$ et $55^{\circ}C$, la tension de la cellule augmente légèrement, l'eau dans le canal cathodique disparaît presque totalement et la résistance de la cellule ne varie pas, prouvant que la membrane est correctement hydratée. Au-delà de $60^{\circ}C$, la tension de la cellule chute en même temps que sa résistance augmente. Cela montre que la membrane se déshydrate et que l'augmentation de la température n'est plus bénéfique.

d. Pression en sortie de cellule

La pression en sortie de cellule et les coefficients d'excès stoechiométriques déterminent la vitesse des gaz dans les canaux de distribution, qui elle-même influence les mouvements d'eau dans la GDL et les canaux (cf. paragraphe I.3.2) [LTW+08]. Bao et al. [?] ont souligné le fait que l'augmentation de la pression partielle de l'eau dans le flux gazeux contribue à une meilleure hydratation de la membrane.

Il existe un lien étroit entre la pression en sortie de cellule et sa tension. En effet, l'augmentation de la pression de l'air augmente la pression partielle de l'oxygène, et donc sa concentration sur les sites actifs. Cela fait diminuer la surtension de concentration aux électrodes, augmentant la tension totale de la cellule [Chu09].

Santarelli et Torchio [ST07] ont montré que l'augmentation de la pression en sortie de cellule jusqu'à $2,5$ *bar* améliore de façon significative les performances de la pile. En effet, la puissance délivrée par la cellule est plus grande et les limites diffusionnelles observées sur les courbes de polarisation (définitions dans le paragraphe II.2) se produisent à de plus grandes intensités. De plus, la tension de la cellule est plus stable dans le temps.

e. Nombre de noyage

La présence d'eau liquide au sein d'une cellule de type PEMFC dépend principalement de sa température de fonctionnement, du débit et de l'humidité de l'air servant à son alimentation. Pour combiner tous ces paramètres, Buaud et al. [BLA08] ont étudié un paramètre adimensionnel appelé nombre de noyage et noté FN (pour Flooding Number) :

$$FN = \frac{\dot{m}_{H_2Ocathode} + \dot{m}_{H_2Oanode}}{\dot{m}_{H_2Oproduite}} \tag{I.4}$$

$\dot{m}_{H_2Ocathode}$ représente le débit massique de vapeur d'eau qui peut être transportée à la cathode, c'est à dire la différence entre la masse de vapeur d'eau que contient l'air saturé en sortie et la masse de vapeur d'eau qu'il contient en entrée de cellule. De même, $\dot{m}_{H_2Oanode}$ est le débit massique de vapeur d'eau qui peut être transportée par l'hydrogène. Ce terme est considéré comme négligeable par Buaud et al. car, au cours de leurs expériences, l'excès stoechiométrique était très faible et l'hydrogène était presque totalement consommé. $\dot{m}_{H_2Oproduite}$ est le débit massique d'eau produite par la réaction électrochimique.

En théorie, la pile ne devrait pas contenir d'eau liquide dès l'instant où $FN > 1$, car alors toute l'eau produite peut potentiellement être transportée à l'état vapeur par les flux gazeux. Cependant, entre les sites actifs et les canaux où circulent les gaz, l'eau produite doit traverser les structures micro-poreuses que sont les électrodes et les GDL dans lesquelles elle condense à cause des effets de la capillarité. Ainsi, de l'eau liquide est présente dans la cellule alors que les gaz auraient la capacité de la transporter totalement à l'état vapeur. La structure et l'épaisseur des électrodes et des GDL variant d'un assemblage à l'autre, le nombre de noyage critique FN_C au-delà duquel la pile ne contient plus d'eau liquide, est différent pour chaque pile.

Buaud et al. ont déterminé FN_C pour leur stack commercial de 500 W constitué de 22 cellules et qui alimente un véhicule. Les conditions de fonctionnement testées sont :
- Température de la pile de $30^{\circ}C$ à $52^{\circ}C$;
- Humidité relative de l'air en entrée de 56% à 74% ;
- Intensité de 5 à 15 A ;
- Excès stoechiométrique de l'air de 60 à 180.

Dans ces conditions, FN varie de 10 à 37 et $FN_C = 21$.
La détermination de FN_C pour une pile donnée peut être intéressante pour réguler les différents paramètres pendant son fonctionnement et ainsi éviter son noyage. Cependant, le résultat présenté ici a été obtenu avec des débits d'air beaucoup trop grands pour la majorité des applications commerciales, impliquant des dépenses énergétiques trop importantes.

La signification physique du nombre de noyage semble très limitée car une partie de l'eau reste dans la GDL à l'état liquide et les débits de gaz nécessaires à son évacuation sont aberrants. De plus, la valeur critique du nombre de noyage dépend trop de la technologie employée pour envisager un usage généralisé.
Cela signifie que l'évacuation de l'eau liquide ne peut se faire totalement de façon naturelle, en réglant simplement les conditions opératoires. C'est pourquoi de nouvelles solutions sont à l'étude pour forcer l'eau à s'écouler hors de la pile.

I.3.4 Stratégies originales

Depuis les années 1990, beaucoup de solutions ont été envisagées pour éviter l'accumulation d'eau liquide dans les cellules PEM. Certaines recherches ont par exemple porté sur le développement d'AME à hydratation interne. Il s'agit d'utiliser au mieux l'eau produite par la réaction électro-chimique pour hydrater la membrane sans humidifier les gaz en entrée de pile. Watanabe et al. [WUSE96], suivis par Uchida et al.[UUHW03], ont mis au point une membrane en Nafion® qui contient des nanoparticules (diamètre d'environ 6 nm) d'oxyde de titane et d'oxyde de silice sur lesquelles les molécules d'eau sont adsorbées. Elles restent donc disponibles à proximité de la membrane et sont libérées lorsque celle-ci s'assèche. Ce type de matériau est encore à l'étude actuellement, notamment dans les couches actives [SXZ+10], et semble efficace, mais son usage n'a pas encore été généralisé.

D'autres équipes ont cherché à favoriser l'évacuation de l'eau liquide des GDL en y créant des chemins préférentiels. Pour cela, Gersteisen et al. [GHZ08] ont perforé la GDL du côté de la cathode avec un laser. Les trous réalisés ont un diamètre de 80 μm, sont distants d'1 mm et suivent le motif des canaux. Les courbes de polarisation réalisées avec une cellule équipée de cette GDL montrent que la présence des trous favorise le transport de l'oxygène dans le reste de la GDL, certainement en drainant l'eau liquide qui se trouve dans le pores de la GDL.

Palan et Shepard Jr. [PJ06] ont envisagé de soumettre la cellule à des ondes acoustiques afin de réduire la taille les gouttes d'eau présentes dans les canaux d'alimentation en gaz. Leurs simulations numériques montrent qu'il est théoriquement possible d'accélérer le mouvement des gouttes et de réduire leur taille grâce aux vibrations. Mais l'application expérimentale de ce travail n'est pas rapportée dans la littérature.

Parmi les travaux les plus récents, certaines idées semblent plus facilement réalisables, comme par exemple le fait de ne pas alimenter la cellule en gaz de façon continue. Van Nguyen et Knobbe [NK03b] ont testé un stack composé de deux cellules fonctionnant avec de l'hydrogène et de l'oxygène pur. Ils ont placé quatre électrovannes sur les conduites de sortie des gaz. Ils ont programmé le système de commande des électrovannes afin de fermer pendant un instant les sorties de gaz d'une cellule. A ce moment, les débits de gaz circulant dans l'autre cellule sont deux fois plus importants qu'en fonctionnement normal et cela permet d'évacuer l'eau liquide des canaux. L'opération est répétée régulièrement et en alternance dans les deux cellules. Van Nguyen et Knobbe ont montré que ce mode de

fonctionnement améliore globalement les performances du stack, même si des précautions sont à prendre pour fonctionner avec de l'air au lieu de l'oxygène pur à cause des débits beaucoup plus importants mis en oeuvre.
Perez et al. [PAZ11] ont repris l'idée d'alimenter la pile de façon discontinue. Ils ont fait en sorte que les débits de gaz (air et hydrogène) alimentant un stack de six cellules oscillent autour de leur valeur nominale avec une amplitude comprise entre 1 $L.min^{-1}$ et $0,06$ $L.min^{-1}$ ($T_{cell} = 80°C$) à des fréquences comprises entre $0,05$ Hz et 2 Hz respectivement. Les tests ont été réalisés avec une densité de courant fixée à $0,024$ $A.cm^{-2}$. Les résultats montrent qu'aux faibles fréquences (<1 Hz), la tension de la pile est plus stable, même si sa valeur moyenne n'est pas plus grande que dans le cas d'une alimentation en continu. Perez et al. ont également observé que ce mode d'alimentation augmente la durée de vie du système.

Toutes ces recherches n'ont pour l'instant pas abouti à des innovations technologiques commercialisables et la gestion de l'eau liquide dans le cellule reste une préoccupation majeure lors de l'utilisation d'une PEMFC. Afin de mieux comprendre les phénomènes qui peuvent mener au noyage d'une cellule, de nombreux auteurs se tournent vers les outils de diagnostic et l'instrumentation des cellules en fonctionnement.

I.4 Outils de diagnostic des piles

Comme l'a démontré la partie I.3, la recherche visant à améliorer les PEMFC pour éviter le phénomène de noyage est très variée. Elle s'attache aussi bien aux éléments de cœur de pile, isolément ou dans leur ensemble, qu'à l'étude du système pile complet. Ainsi, de nombreuses possibilités d'assemblage ont vu le jour, dont il est parfois difficile de prévoir le comportement. Il ne peut donc exister de stratégie universelle de gestion de l'eau liquide dans les piles et c'est là que le besoin d'outils de diagnostic se fait sentir [**?**]. En effet, certaines méthodes déjà éprouvées, ainsi que d'autres beaucoup plus récentes, permettent de repérer la formation d'eau liquide dans des piles en fonctionnement, dans le but de comprendre et de limiter le phénomène. Ces méthodes peuvent être globalement classées en deux catégories [LTW+08] : les techniques d'imagerie directe, pour observer les flux d'eau, et la mesures des paramètres physiques qui indiquent la présence d'eau liquide et le risque de noyage.

D'autres outils de diagnostic, basés sur des techniques électrochimiques sont couramment employés, comme l'atteste la revue de Wu et al. [WYW+08b]. Cependant, ces méthodes servent à déterminer des paramètres tels que la chute ohmique dans la cellule, les résistances de contact entre les éléments du cœur de pile, la surface des sites actifs, l'activité du catalyseur, etc. La mesure de ces paramètres au cours de la vie d'une cellule permet de suivre le vieillissement de ses composants et de détecter des défauts de fonctionnement, mais ne donne pas d'indication sur un éventuel noyage. De plus, des méthodes comme la voltamétrie cyclique nécessitent l'interruption de fonctionnement normal de la cellule. Elles ne permettent donc pas d'étudier la cellule dans des conditions stables et c'est pourquoi elles ne seront pas décrites plus en détail ici.

I.4.1 Techniques d'imagerie

a. Piles transparentes

La technique de pile transparente est certainement la plus employée pour visualiser les flux d'eau dans des PEMFC, comme en témoigne le nombre important de publications à ce sujet. En effet, cette méthode ne requiert pas d'investissement en matériel très important, contrairement aux techniques évoquées dans la suite de cette partie, et est facilement réalisable dans tout laboratoire. Ainsi, les assemblages étudiés sont aussi variés que le permettent les composants commerciaux.

Les AME sont généralement achetés prêts à l'emploi avec des membranes en Nafion® [LGYM08, MLC+08, SPA07] ou Gore® [HW09], mais peuvent également être fabriqués spécialement [Che10, ZWFP11]. La surface active des cellules peut varier de 1 cm^2 [MIOS08] à 100 cm^2 [WSHC06]. Les GDL les plus répandues sont en papier de fibres de carbone non tissées de marque Toray [MZCY06, OA07, ZYW06]. Spernjak et al.[SPA07] ont étudié des GDL présentant des structures différentes :

- du papier en fibres de carbone non tissées, rendu hydrophobe par un enrobage des fibres avec du PTFE, de marque Sigracet® ;
- du papier en fibres de carbone tissées commercialisées par Ballard.

Ils ont également introduit une MPL Sigracet® contenant 5% en poids de PTFE à la cathode. Le but de cette MPL étant de favoriser la passage de l'eau vers l'anode, ils ont construit une cellule transparente du côté anodique, pour vérifier son efficacité. En dehors de cette étude, toutes les piles transparentes étudiées permettent d'observer les flux d'eau uniquement du côté cathodique.

Les principaux motifs de canaux mis au point ces dernières années (cf. paragraphe I.3.2) ont été testés en pile transparente. Du canal simple droit [MIOS08] aux motifs interdigités [LGM06], en passant par les plus classiques canaux parallèles [LGYM08, MLC+08, SPA07], serpentin simple [DLM+10, SPA07, OA09b], ou encore serpentins en parallèle [WSHC06], tous ont fait l'objet d'études sur les types d'écoulement d'eau qu'ils provoquent. Quel que soit le motif choisi, la largeur et la profondeur des canaux sont de l'ordre du millimètre, afin de représenter au mieux ce qui se passe dans une pile réelle.

La plaque bipolaire cathodique, traditionnellement en graphite ou métallique, est remplacée par une plaque transparente, le plus souvent en Plexiglas® [DLM+10, LTW+08, MLC+08, OA09b], mais aussi en polycarbonate [ZYW06], en acrylique [WSHC06] ou en quartz [SPA10]. Associés à une caméra rapide digitale [DLM+10, LGM06] ou à une caméra CCD [OA09a, WSHC06], ces matériaux permettent de visualiser aisément les flux d'eau dans les canaux. En général, les caméras utilisées ont un zoom suffisant pour observer ce qui se passe à l'échelle des gouttes [HW09, OA09a]. Malgré cela, Masuda et al. [MIOS08] ont eu recours à un microscope, mais qui ne permet pas forcément une meilleure précision que certaines caméras précédemment citées.

Quel que soit le matériau transparent choisi, la principale difficulté est d'assurer le fonctionnement électrique de la pile. En effet les plaques bipolaires doivent normalement être de très bons conducteurs électriques pour faire le lien entre l'AME et le circuit électrique externe (cf.I.1.1). Les matériaux transparents utilisés étant souvent de mauvais conducteurs, les canaux ne peuvent y être usinés directement comme dans les plaques bipolaires usuelles. Pour contourner ce problème, deux stratégies ont été développées.
La plus courante consiste à utiliser une plaque métallique [HW09, LGYM08, WSHC06] ou en graphite [MZCY06, OA07, SPA07] dont l'épaisseur égale la profondeur souhaitée pour les canaux. Le motif de canaux à étudier est usiné sur toute l'épaisseur de cette plaque, qui est ensuite insérée entre la GDL de la pile et la plaque transparente, permettant à la fois de fermer les canaux et de visualiser ce qui s'y passe. La Figure I.15 représente le montage réalisé avec cette méthode par Zhan et al. [ZWFP11].
L'autre méthode rencontrée [DLM+10, TPH03] consiste à rainurer la plaque transparente pour y faire tenir des pièces métalliques qui servent de dents de séparation des canaux. Comme le montre la partie droite de la Figure I.16, le canal serpentin est usiné dans la plaque transparente mais les rainures entre les portions de canal sont encore plus profondes pour accueillir les segments dorés qui mesurent les courants locaux. La plaque représentée dans la partie gauche de la Figure I.16 correspond à la plaque anodique de la même cellule. Le canal serpentin qui y est gravé est symétrique à celui de la plaque transparente pour que les flux de gaz soient parallèles.

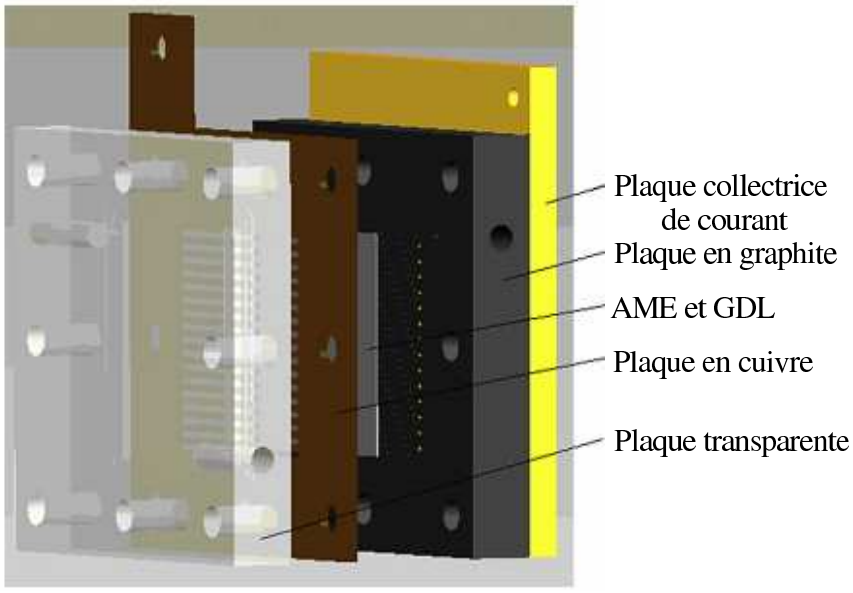


Fig. I.15 – Montage d'une cellule transparente avec motif de canaux usiné dans une plaque conductrice [ZWFP11].

Mettre en oeuvre une cellule transparente peut paraître aisé, mais en réalité il est très difficile de recréer les conditions de fonctionnement d'une pile classique. Spernjak et al. [SPA10] ont mis en évidence que les performances d'une cellule transparente sont inférieures à celles d'une cellule conventionnelle, identique par ailleurs. Les courbes de polari-

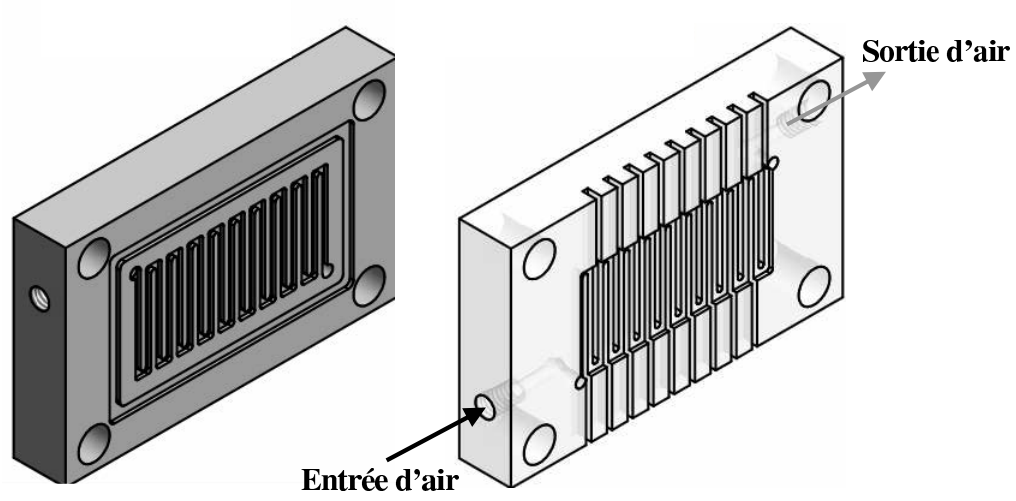


FIG. I.16 – Dessin de la plaque transparente rainurée pour les segments qui mesurent localement le courant (à droite) et plaque en graphite constituant l'anode de la même cellule (à gauche) [DLM+10].

sation (définition dans le paragraphe II.2) montrent une chute ohmique plus importante dans les cellules transparentes. Cela vient du fait que la plaque qui collecte le courant du côté cathodique est moins efficace que les plaques classiques.
Le deuxième point crucial est la gestion thermique de la cellule. En effet, les matériaux transparents employés sont de mauvais conducteurs thermiques. La cathode n'est donc pas à la même température que l'anode et ce gradient peut influencer le comportement de la cellule [Chu09]. Ous et Arcoumanis [OA09a] ont observé la condensation de gouttes d'eau sur le Plexiglas® dans le canal, gênant la visualisation de gouttes qui émergent de la GDL. Inversement, l'éclairage nécessaire à la qualité des images crée un point chaud qui peut provoquer l'évaporation locale des gouttes d'eau censées être filmées. Pour minimiser ces désagréments, Spernjak et al. [SPA10] ont ajouté sur la plaque transparente une plaque métallique chauffée avec des fenêtres aux endroits stratégiques. Cette technique, également expérimentée par Ous et Arcoumanis [OA09a], permet de limiter les pertes thermiques, même si certains points froids sont inévitables.
Enfin, les polymères utilisés comme plaques transparentes n'ont pas les mêmes propriétés de surface que le graphite ou les métaux normalement utilisés pour les plaques d'alimentation en gaz [MLC+08]. Cela influence la formation des gouttes d'eau et peut fausser l'observation des régimes d'écoulement.

b. Radiographie aux rayons X

La radiographie aux rayons X, couramment employée dans le domaine médical, a été adaptée à l'observation de l'eau liquide dans une cellule de type PEM en fonctionnement. Le principe de détection reste le même, à savoir : un faisceau de rayons X qui traverse un matériau est atténué selon la loi de Beer-Lambert (I.5), rappelée par Sinha et al. [SHW06].

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu x) \tag{I.5}$$

I_0 est l'intensité du rayon incident, I l'intensité du rayon atténué après avoir traversé le matériau d'épaisseur x. μ est le coefficient d'atténuation. Cette atténuation vient de l'interaction entre les rayons X et les nuages électroniques des atomes rencontrés. Elle est donc faible pour l'hydrogène.

Hartnig et al. étudient depuis plusieurs années la possibilité d'utiliser un synchrotron [HMK+08, KSK+11]. Grâce à leur expérience, ils ont suffisamment réduit l'épaisseur du graphite ($6,4\ mm$ en tout) pour obtenir un bon contraste avec l'eau et l'électrolyte à détecter. De plus, ils ont déterminé que l'énergie des rayons devait être comprise entre 7 et 16 keV pour bien distinguer l'eau liquide. Cette technique est très efficace et d'une haute résolution pour identifier les lieux d'apparition des gouttes, notamment sous les dents des canaux.
Cependant, toutes les équipes de recherche n'ont pas accès à un synchrotron. C'est pourquoi Sasabe et al. [STH10] ont développé un appareil qui délivre des rayons X de faible énergie (inférieure à 2 keV). Ils ont réalisé des fenêtres dans les plaques d'alimentation en gaz et ont observé les gouttes d'eau qui émergent des GDL, mais aussi dans l'épaisseur de la cellule. Mais à ce niveau d'énergie, les coefficients d'atténuation des différents matériaux et de l'eau sont très proches, ce qui rend l'interprétation des images beaucoup plus difficile qu'avec le synchrotron.

c. Radiographie aux neutrons

La technique d'imagerie neutronique repose sur le même principe que celle utilisant des rayons X. Cette fois, le faisceau de neutrons arrivant sur l'objet à analyser interagit avec les noyaux des atomes. L'atténuation du faisceau dépend donc directement du nombre atomique des éléments rencontrés. Cette technique est particulièrement efficace pour distinguer les atomes d'hydrogène, et donc les molécules qui en contiennent comme l'eau [SJAW04].

La cellule à étudier est assemblée de façon classique [PLT+08] avec d'un côté le collimateur qui envoie le faisceau de neutrons et de l'autre un écran qui convertit les neutrons en lumière. Une caméra filme cet écran et les images obtenues sont une cartographie en 2D des intensités transmises [SJAW04]. Ensuite, ces intensités locales sont converties en épaisseur d'eau équivalente, ce qui permet de retrouver les quantités d'eau présentes.

d. Imagerie par résonance magnétique

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est un phénomène qui se produit lorsque le noyau d'un atome placé dans un champ magnétique est stimulé par une fréquence radio. Après la stimulation, le noyau revient à son état initial en libérant l'énergie absorbée, qui peut alors être mesurée [WYW+08a]. Pour obtenir une image du solide traversé, chaque source de résonance dans la zone étudiée est captée par une antenne et transformée en un point visible. Cette technique est particulièrement adaptée à la "cartographie" des atomes d'hydrogène dans un corps non transparent. L'eau étant la source la plus importante d'hydrogène dans le corps humain, cela explique son utilisation en médecine. Dans

le cas des PEMFC, l'IRM permet de déterminer la répartition de l'eau dans la membrane [BML+08]. Tsushima et al. [TTH04] ont ainsi pu déterminer les conditions qui provoquent la déshydratation de la membrane, même localement.

Cependant, les cellules de type PEMFC étudiées grâce à cette techniques ne peuvent contenir aucun élément magnétique. Elles sont donc spécialement fabriquées en acrylique et teflon [TTH04], ou bien en PMMA et silicone [BML+08]. La collecte et la circulation du courant est assurée par des pièces en cuivre [TTH04] ou en or [BML+08] dont les dimensions sont réduites au minimum. De plus, les appareils d'IRM couramment employés en laboratoire sont généralement assez petits (volume disponible inférieur à 1 L), ce qui limite la taille des cellules étudiées.

I.4.2 Enregistrement de paramètres de fonctionnement

Les techniques d'imagerie présentées dans le paragraphe précédent permettent de visualiser la formation et l'écoulement d'eau liquide dans les éléments composant le cœur de pile. Elles servent à affiner des modèles [KFM08, PLT+08] ou, plus généralement, à comprendre l'effet qu'a la présence d'eau liquide sur certains paramètres facilement mesurables tels que la température locale, la densité de courant, la tension de la cellule ou encore la perte de charge le long des canaux. Une fois ces relations établies, le suivi de ces paramètres dans une cellule commerciale en fonctionnement peut devenir une méthode de diagnostic en soi.

a. Mesure locale du courant

Wu et al. [WYW+08a] ont décrit les différentes techniques qui existent pour mesurer les courants locaux dans une cellule de PEMFC :

- La méthode avec AME partiel consiste à rendre inactive une partie de la surface de la cellule en n'y déposant pas de catalyseur. L'analyse des résultats nécessite de comparer les mesures réalisées en régime permanent avec l'AME partiellement inactif et l'AME de référence dont toute la surface est active.
- Les cellules segmentées sont constituées de "sous-cellules" isolées électriquement les unes des autres mais qui fonctionnent grâce au même AME.
- Le joint de mesure de courant mis au point par Sun et al. [SZGL06] est constitué d'une multitude de sondes dorées et s'insère entre la GDL et la plaque d'alimentation en gaz de n'importe quelle cellule conventionnelle.

Parmi ces techniques, la plus répandue est la cellule segmentée dont la mise en œuvre a donné lieu à quelques variantes technologiques.

Maranzana et al. [MLC+08] ont utilisé une GDL segmentée à l'anode, c'est-à-dire que des joints isolent électriquement les 20 portions de GDL, mais les relient mécaniquement. Chaque segment de GDL est connecté à un fil doré équipé d'un capteur à effet Hall pour mesurer l'intensité du courant produit. Ensuite, tous les fils se rejoignent pour rester au même potentiel et fermer le circuit électrique avec la cathode de la cellule. Ces fils sont

coincés entre les segments de GDL et les canaux d'alimentation en gaz, conçus d'un seul tenant dans une plaque transparente.

Pour la cellule transparente de Dillet at al. [DLM+10], des segments métalliques indépendants (numérotés de 1 à 18) servent à la fois de dents entre les canaux et de collecteurs de courant comme le montre la Figure I.17 et comme cela est expliqué dans le paragraphe I.4.1. Grâce à ce dispositif, ils ont pu suivre le déplacement d'un bouchon d'eau le long du canal. En effet, lorsqu'un bouchon est formé, la densité de courant en amont augmente et la densité de courant en aval diminue, à cause de la variation de la concentration locale en oxygène (voir explication plus détaillée dans le paragraphe II.5.2).

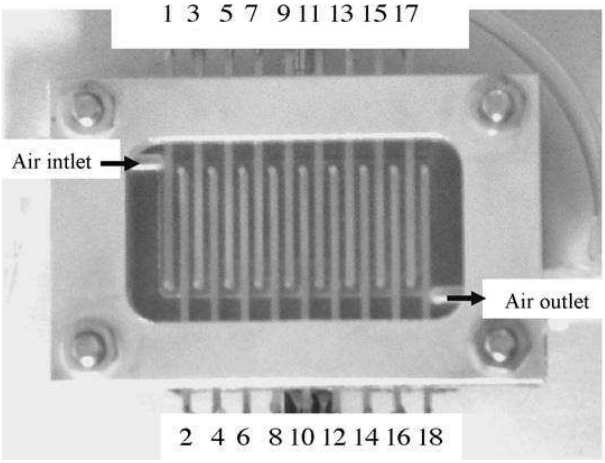


Fig. I.17 – Cellule transparente segmentée [DLM+10].

Hakenjos et al. [HMWH04] ont conçu une cellule qui combine les deux méthodes : la GDL est segmentée, ainsi que la plaque d'alimentation en gaz. Celle-ci est constituée d'éléments en graphite qui sont les dents entre les canaux, maintenus par une plaque en séléniure de zinc, matériau qui laisse passer les rayons infra-rouges, afin de mesurer localement la température, comme expliqué dans le paragraphe suivant.

b. Mesure locale de la température

Le champ de température peut-être mesuré de deux façons différentes : grâce à une pile segmentée ou à une caméra infra-rouge. La cellule de Maranzana et al. [MLC+08] est également équipée de 20 thermocouples, insérés dans les dents entre les canaux et qui mesurent la température du gaz aussi près que possible de chaque segment de GDL.
Les cellules dont la température est mesurée par une caméra infra-rouge sont conçues comme des cellules transparentes (cf. paragraphe I.4.1), à ceci près que la plaque fermant les canaux d'alimentation en gaz n'est pas transparente aux fréquences visibles, mais aux infra-rouges. Pour cela Hakenjos et al. utilisent du séléniure de zinc ZnSe [HMWH04], mais ce matériau peut être remplacé par du verre de saphir [IHU08], ou encore du fluorure de baryum [WSHC06].

La cellule étudiée par Ishikawa et al. [IHU08] présente une originalité non négligeable : la fenêtre est sur la tranche de la cellule afin de mesurer la température dans l'épaisseur du cœur de pile, comme le montre la Figure I.18. De plus, le matériau utilisé (verre de saphir) permet des observations à la fois dans les domaines du visible et de l'infra-rouge.

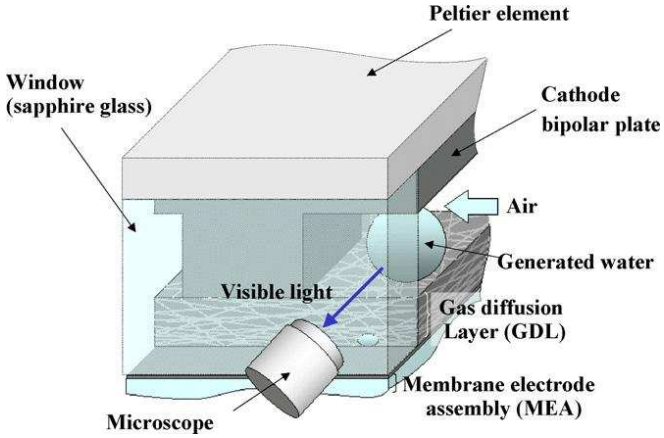


FIG. I.18 – Cellule transparente sur la tranche [IHU08].

Les différentes études disponibles montrent que la mesure de température donne des indications sur la présence d'eau liquide dans la cellule, mais elle ne peut pas être dissociée de la mesure locale de densité de courant. Lorsque l'eau liquide est totalement absente de la cellule, une augmentation de la densité locale de courant traduit une intensification de la réaction électro-chimique. Cela s'accompagne d'une légère élévation de la température [MLC+08, WGM06] due à la chaleur de réaction. Lorsque de l'eau condense et empêche les gaz d'arriver sur les sites actifs, la densité de courant diminue. Mais paradoxalement la température augmente davantage [HMWH04] car la chaleur latente dégagée lors de la condensation de l'eau est transmise à la GDL. Ishikawa et al.[IHU08] ont travaillé à très faible température pour simuler les conditions de démarrage d'une voiture en hiver. Ils ont également observé une hausse locale, même faible, de la température lors de la formation de glace.

c. Mesure de la tension de cellule

Lorsqu'une cellule fonctionne à intensité constante, un bon moyen d'évaluer ses performances électriques est de mesurer sa tension. En régime stationnaire, la tension de la cellule peut légèrement varier, mais sa moyenne reste stable.
Hussaini et al. [HW09] ont réalisé des expériences à trois densités de courant ($0,2\ A.cm^{-2}$, $0,5\ A.cm^{-2}$ et $0,8\ A.cm^{-2}$) et pour cinq coefficients d'excès stoechiométrique compris entre 2 et 4. Pour chaque point expérimental, ils ont mesuré la chute de tension entre le démarrage de la cellule, lorsque les canaux sont secs, et le régime stationnaire. Ils ont également calculé la proportion de surface active mouillée, grâce aux images qui montrent l'eau dans le canal. Globalement, les chutes de tension les plus importantes se produisent lorsque le canal contient le plus d'eau liquide, c'est à dire aux plus faibles coefficients

d'excès stoechiométriques. La conclusion est identique quelle que soit l'humidité relative de l'air en entrée de cellule.
Siefert et Litster [SL11] ont fait fonctionner avec le même débit d'air des cellules de 5 cm^2 équipées de canaux parallèles de section de passage 1 mmx0, 5 mm. La seule différence entre ces cellules est le nombre de canaux : 4, 8, 15 et 25. A même intensité, la tension de la cellule comportant 25 canaux est très inférieure à la tension de la cellule à 8 canaux. En effet le débit d'air, et donc sa vitesse dans chaque canal, diminue quand le nombre de canaux augmente. L'eau liquide est difficilement évacuée et peut s'accumuler, diminuant les performances de la cellule.
Spernjak et al. [SPA10] ont quant à eux comparé différents motifs de canaux à la cathode dans les mêmes conditions opératoires. Les performances de la cellule équipées d'un mono-canal serpentin sont meilleures que celles de le cellule équipée de canaux parallèles. Le débit d'air étant plus grand dans un mono-canal, il empêche la formation de bouchons.

Dillet et al. [DLM$^+$10] ont mis en évidence le lien entre le bouchage d'un mono-canal par une grosse goutte d'eau et la variation de la tension de cellule. En effet, la tension tend à diminuer lorsqu'un bouchon se forme. Ensuite, le bouchon commence à être poussé par le gaz, mais il grossit lors de sa progression dans le canal et la tension de la cellule continue de diminuer tant qu'il n'a pas atteint la sortie. Enfin, la tension de la cellule augmente brusquement dès que le gaz peut à nouveau circuler normalement. Comme la partie du canal située en aval du bouchon n'est plus alimentée en réactif, la réaction électrochimique ne peut plus se produire, expliquant la baisse de tension et d'intensité locale. Cet aspect est développé dans le chapitre IV.
Siefert et Litster [SL11] ont également observé les fluctuations de la tension. Ils ont remarqué que la tension de la cellule équipée de 15 canaux parallèles est plus instable que celle de la cellule à 4 canaux. C'est-à-dire que les oscillations sont moins régulières et l'amplitude des variations est plus importante (environ 50 mV au lieu de 15 mV avec 4 canaux). Cela signifie que, lorsque le débit de gaz est plus faible, le canal reste bouché plus longtemps, laissant le temps à la tension de diminuer de façon plus importante. Le fait d'avoir à disposition plus de canaux, et donc des possibilités de "contourner" les bouchons n'y change rien car les gouttes se forment dans tous les canaux à la fois.

d. Mesure des pertes de charge

L'observation des cellules en fonctionnement grâce aux techniques décrites dans le paragraphe I.4.1 a mis en évidence le lien qui existe entre la présence d'eau liquide dans les canaux d'alimentation en gaz et la perte de charge qui peut y être mesurée. Le chapitre IV de cette thèse est consacré à l'étude des pertes de charge dans le canal cathodique d'une cellule de type PEM. C'est pourquoi une brève synthèse des travaux disponibles à ce sujet est effectuée dans le paragraphe II.5.2.

I.5 Objet de cette thèse

Il existe un besoin très important de comprendre les conditions d'apparition et d'écoulement de l'eau liquide au sein des cellules de type PEM. Les recherches actuelles mettent en œuvre toutes les techniques et les technologies disponibles pour caractériser les types d'écoulement diphasique possibles et comprendre leur influence sur le bon fonctionnement de la cellule.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte riche en innovations techniques. Le but poursuivi est le développement de nouveaux outils de diagnostic applicables à n'importe quelle cellule commerciale et ne nécessitant pas d'appareillage très coûteux. Pour cela, deux idées sont développées :

- L'introduction de micro-capteurs directement dans le canal de distribution des gaz. Ces micro-capteurs assemblés au LRGP sont d'une réalisation simple et sont non-intrusifs. Leur faible temps de réponse doit permettre le diagnostic immédiat en cas d'engorgement des canaux de distribution des gaz.
- La mesure de perte de charge entre l'entrée et la sortie de la cellule côté cathodique et la comparaison des valeurs expérimentales avec les résultats d'une modélisation simple. Il est en effet prévisible que l'engorgement des canaux d'alimentation en gaz s'accompagne d'une augmentation mesurable de la perte de charge totale. Cette méthode nécessite un simple capteur de pression monté sur le tuyau d'arrivée d'air.

Les deux techniques seront testées dans la suite de ce manuscrit et les résultats seront analysés et discutés.

Chapitre II

Caractérisation expérimentale d'une cellule de type PEM

Sommaire

II.1 Présentation du dispositif expérimental 54
II.1.1 Cellule étudiée 54
II.1.2 Banc d'essais 55
II.1.3 Humidification de l'air 57
II.2 Courbe de polarisation 58
II.2.1 Définition 58
II.2.2 Courbes expérimentales 59
II.3 Quantification des flux d'eau dans la cellule 60
II.3.1 Description des flux de matière dans la cellule étudiée 60
II.3.2 Calcul des flux entrant dans la cellule 62
II.3.3 Évolution des flux le long des canaux 64
II.3.4 Détermination du coefficient de partage α 65
II.3.5 Étude expérimentale du coefficient de partage en eau 67
II.4 Apparition d'eau liquide dans les canaux d'alimentation en gaz 69
II.4.1 Lieu d'apparition de l'eau liquide à la cathode 69
II.4.2 Lieu d'apparition de l'eau liquide à l'anode 71
II.4.3 Représentation graphique 71
II.5 Caractérisation des écoulements diphasiques dans une cellule en fonctionnement 7
II.5.1 Types d'écoulements gaz-liquide dans un micro-canal 74
II.5.2 Lien entre présence d'eau liquide, pression dans le canal et tension de cellule 76

Ce chapitre introduit l'étude expérimentale d'une cellule de type PEMFC. Dans un premier temps, la cellule et le banc d'essais utilisés pour ce travail de thèse sont décrits. Puis les méthodes usuelles de caractérisation du fonctionnement d'une cellule sont présentées : courbes de polarisation, bilan en eau, détermination du coefficient de partage en eau.
La fin de ce chapitre présente les outils qui servent de point de départ au travail développé dans les chapitres suivants. Des bilans de matière permettent de localiser l'endroit où l'eau condense dans les canaux cathodique et anodique de la cellule. Ceci permet de prévoir dans quelles conditions les micro-capteurs présentés dans le chapitre III détectent de l'eau liquide. Puis une étude bibliographique fait état des connaissances actuelles sur les types d'écoulements diphasiques qui peuvent exister dans une PEMFC. Le lien entre présence d'eau liquide, perte de charge et tension de cellule qui a été identifié est exploité dans le chapitre IV.

II.1 Présentation du dispositif expérimental

Ce travail de thèse porte sur l'étude d'une cellule de type PEMFC décrite dans le paragraphe I.1.2 et dont le principe est représenté sur la Figure I.2. Le fonctionnement de cette cellule requiert du matériel pour contrôler les débits d'alimentation, la température de travail et l'humidification de l'air. Le banc d'essais doit également assurer la gestion électrique et l'instrumentation de la cellule.

II.1.1 Cellule étudiée

La cellule étudiée a une surface active de 25 cm^2 et elle est alimentée en air humide à la cathode et en hydrogène sec à l'anode.
Deux assemblages membrane-électrodes (AME) commerciaux sont utilisés :

- un assemblage Gore PRIMEA Series 5710 MESGA, dont la membrane fait 18 μm d'épaisseur. Chaque couche active fait 13 μm d'épaisseur et contient $0,4\ mg\ Pt.cm^{-2}$. Autour de la zone active, la membrane est renforcée de chaque côté par un polymère un peu plus rigide, l'ensemble ayant une épaisseur totale de 90 μm.
- un assemblage Baltic Fuel Cell BFC-H25-F950, dont la membrane est une fumapem 950. Les couches actives contiennent $0,6\ mg\ Pt.cm^{-2}$ à la cathode et $0,3\ mg\ Pt.cm^{-2}$ à l'anode. L'épaisseur totale de l'AME est de 50 μm et il n'est pas renforcé autour de la surface active.

Différentes couches de diffusion des gaz (GDL) sont utilisées pour cette étude. Elles sont toutes de marque Sigracet® et sont constituées de feutre de carbone contenant 5% en masse de PTFE ainsi que d'une couche microporeuse. Seule leur épaisseur totale varie et vaut, avant écrasement :

- 420 μm pour les "10BB"
- 330 μm pour les "31BC"
- 310 μm pour les "30BC"
- 235 μm pour les "25BC"

L'assemblage est complété par un joint plat en silicone de chaque côté. Ces joints de référence EC-SIL-10-255p de chez Quintech ont une épaisseur de 10 $mils$, soit 250 μm.

Les plaques d'alimentation en gaz sont réalisées sur commande par l'entreprise Graphitech. Le matériau employé est du graphite imprégné d'une résine phénolique pour le rendre étanche (référence R4340T). Sa conductivité thermique est de 90 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et sa résistivité électrique de 12 $\mu\Omega m$.
Chaque plaque en graphite est percée de deux trous qui ne communiquent pas avec les canaux : un pour l'introduction d'un thermocouple, afin de mesurer la température de la cellule, et un autre qui accueille une fiche "banane" pour mesurer son potentiel. Les canaux d'alimentation en gaz suivent le motif "serpentin simple" présenté sur la Figure I.11, à la fois à la cathode et à l'anode. Chaque serpentin simple a une largeur de $0,7$ mm, une profondeur de $0,7$ mm et une longueur totale de $1,78$ m, couvrant les 25 cm^2 de surface active de la cellule. Les motifs des deux plaques sont parfaitement symétriques. Ainsi lorsqu'elles sont placées l'une en face de l'autre, les canaux sont strictement parallèles. Ce dispositif permet de faire fonctionner la cellule au choix à co-courant ou à contre-courant. Deux plaques collectrices de courant en laiton sont placées de part et d'autre des plaques en graphite. Elles assurent la liaison électrique avec l'appareillage externe et permettent de serrer l'ensemble de la cellule sans abîmer le graphite. De plus, deux éléments chauffants sont collés sur les faces extérieures de ces plaques pour réguler la température de la cellule.

II.1.2 Banc d'essais

La Figure II.1 représente schématiquement le système dans lequel est insérée la cellule. La comparaison avec la photo II.2 montre qu'un système assez simple dans son principe peut nécessiter de nombreux équipements afin d'assurer son fonctionnement et la sécurité des utilisateurs. Ainsi, la cellule (G sur II.2) ainsi que la charge Kikusui (J) qui impose l'intensité du courant délivré, ne représentent qu'une petite partie du montage.

Tout d'abord, les tuyaux d'arrivée des gaz comportent des détendeurs (A) qui peuvent être fermés à tout moment en cas d'incident. La régulation des débits est gérée par le boîtier Brooks Instrument® (D), qui contrôle les débitmètres montés sur les lignes d'air (B) et d'hydrogène (C). Les débitmètres sont de marque Brooks® et ont des gammes de 0 à 2 $NL.min^{-1}$ pour l'air et de 0 à 200 $NmL.min^{-1}$ pour l'hydrogène. Les gaz sont ensuite acheminés vers la pile par des tuyaux entourés de cordons chauffants et calorifugés (F). La puissance de chauffe est régulée grâce à la mesure de température des gaz dans les conduites. Ce préchauffage est nécessaire car la pile est elle-même maintenue à une certaine température grâce aux éléments chauffants fixés sur les plaques collectrices de courant et contrôlés par le régulateur (H). Ce régulateur reçoit le signal du thermocouple inséré dans une des deux plaques en graphite de la cellule.
L'air est humidifié par l'humidificateur (E), difficile à distinguer sur la Figure II.2, mais dont le fonctionnement est détaillé dans le paragraphe suivant (II.1.3). L'humidificateur est lui-même chauffé par le bain thermostaté (E'). Entre l'humidificateur et la cellule, l'air est légèrement surchauffé afin d'éviter qu'une partie de la vapeur d'eau qu'il contient

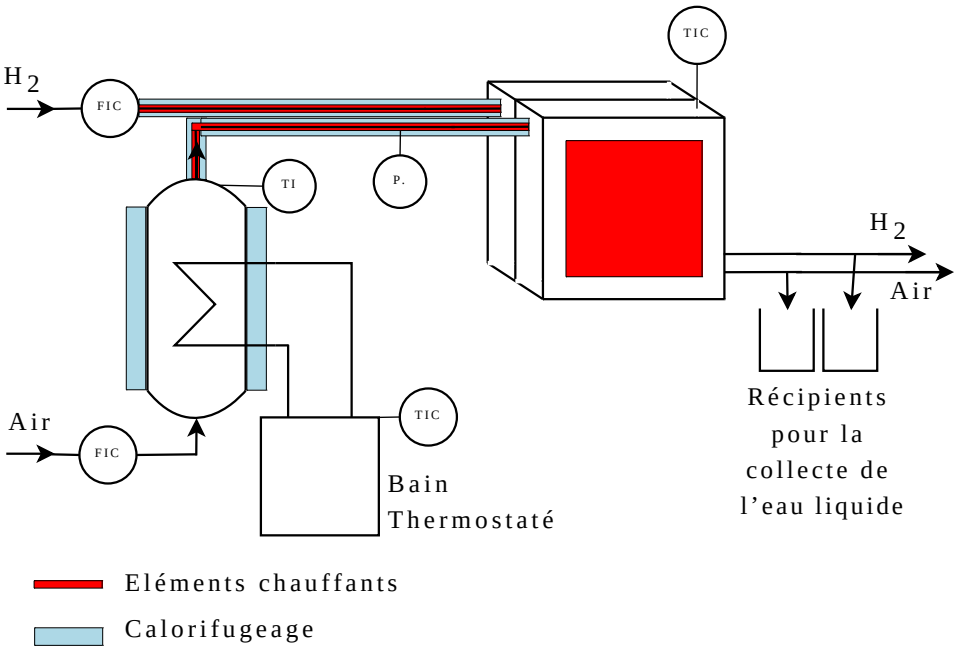


FIG. II.1 – Schéma représentatif du dispositif expérimental

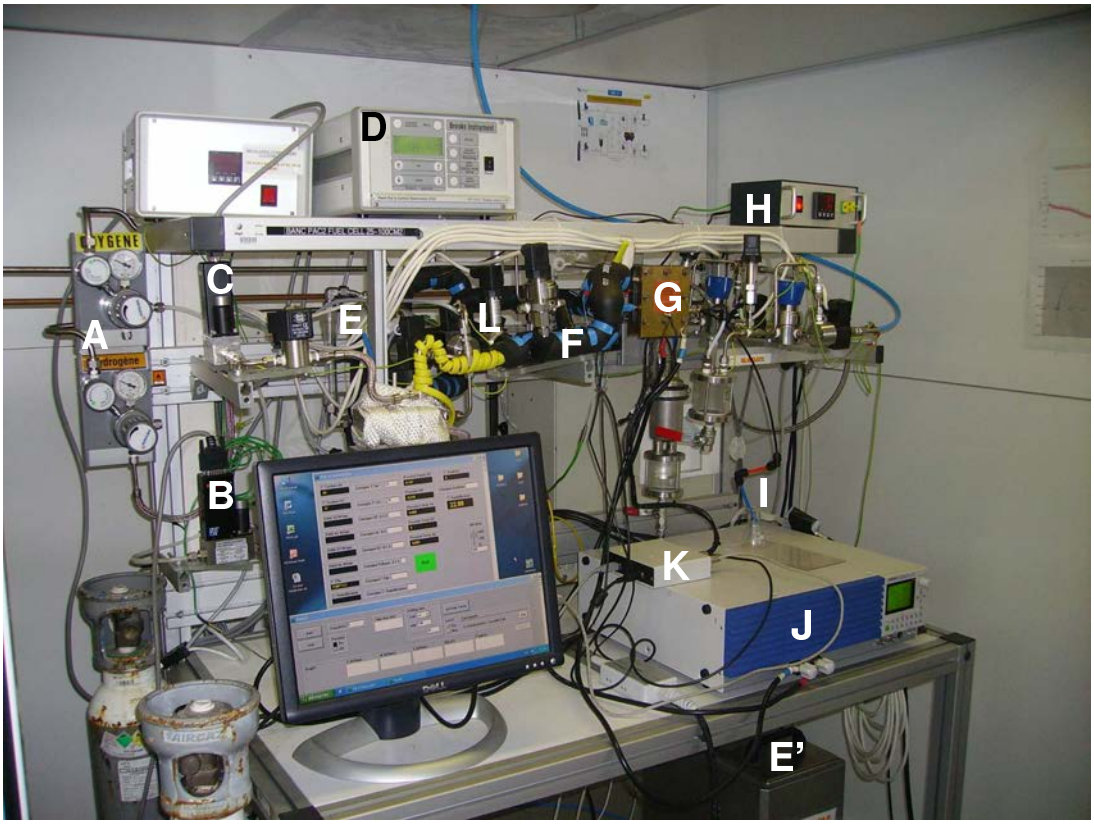


FIG. II.2 – Photo du banc d'essais

condense dans le tuyau, ce qui modifierait son humidité relative en entrée de cellule. De plus, de l'eau liquide serait présente dès l'entrée du canal, ce qui fausserait l'étude.
L'eau liquide sortant de la cellule est collectée dans des fioles (I), afin de mesurer séparément ce qui sort de la cathode et ce qui sort de l'anode, dans le but de réaliser les bilans en eau nécessaires à l'étude (cf. paragraphe II.3.4). Le boîtier (K) contient la carte d'acquisition qui permet de suivre de façon synchronisée l'impédance des trois micro-capteurs insérés à la cathode pour détecter la présence d'eau liquide (cf. chapitre III), la tension de la cellule et la pression relative à l'entrée de la cathode (cf. chapitre IV). Cette pression est mesurée grâce à un capteur Keller de gamme $0 - 0,5$ *bar* (L) et précis à $\pm$ 5 *mbar*.

II.1.3 Humidification de l'air

La Figure II.3 représente le dessin en coupe de l'humidificateur d'air. Il s'agit d'une colonne en acier inoxydable d'environ 20 *cm* de hauteur pour 9 *cm* de diamètre. Elle contient de l'eau distillée (jusqu'à la ligne pointillée) qui est chauffée par un serpentin, lui-même alimenté en eau chaude par un bain thermostaté (E' sur la photo II.2). L'air sec entre dans la colonne par le bas et ressort en haut saturé en vapeur d'eau, à la température d'humidification T_{hum}. Pour optimiser l'échange entre l'air et l'eau distillée, l'humidificateur est garni d'anneaux en grillage d'acier inoxydable de 2 *cm* de hauteur et 2 *cm* de diamètre.

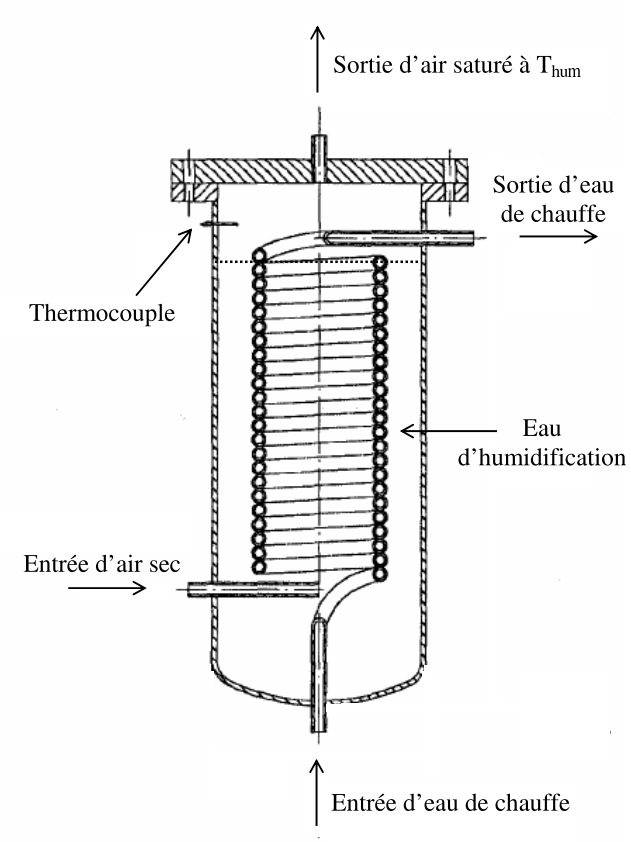


FIG. II.3 – Dessin en coupe de l'appareil servant à humidifier l'air [Boi05]

Boillot [Boi05] a démontré que cet humidificateur est surdimensionné dans la gamme de débits utilisée (jusqu'à 500 $NmL.min^{-1}$). Ainsi le thermocouple placé dans le ciel gazeux de l'humidificateur donne une température d'humidification fiable. Ceci est important car c'est sur cette température qu'est basé le calcul d'humidité relative en entrée de cellule présenté dans le paragraphe II.3.2.

II.2 Courbe de polarisation

II.2.1 Définition

Une manière simple de caractériser les performances électriques d'une cellule est de tracer sa courbe de polarisation dont un exemple est représenté en Figure II.4. Cette courbe représente la variation de la tension de la cellule en fonction de l'intensité du courant qu'elle délivre. En général, ces courbes sont établies en balayage de courant, ou de tension. Ce n'est pas le cas pour la courbe présentée en Figure II.4, dont les points ont été obtenus en régime permanent. Pour chaque densité de courant imposée, le régime est considéré comme permanent une fois que la tension est stable, c'est-à-dire qu'elle ne varie plus en moyenne pendant au moins dix minutes. C'est cette valeur moyenne qui est retenue pour tracer la courbe de polarisation.

Boillot [Boi05] a démontré que le tracé la courbe de polarisation varie, pour un même assemblage, en fonction de la vitesse de balayage en intensité et également en fonction du sens de balayage (intensités croissantes ou décroissantes). Cela s'explique par la différence d'hydratation de la membrane, ce qui modifie sa conductivité au cours de la montée ou la descente en courant. La courbe de polarisation d'une cellule varie également en fonction des conditions de fonctionnement (humidité des gaz en entrée, débits des gaz, température de la cellule,etc.) et lorsque les matériaux qui composent l'AME vieillissent.
Même si les valeurs de tension varient, l'allure de la courbe reste la même, quelles que soient les conditions de fonctionnement, et quel que soit l'AME employé, neuf ou vieilli.

La tension de la cellule diminue lorsque sa densité de courant augmente à cause de pertes d'énergie dues à plusieurs phénomènes électriques et électrochimiques. La courbe de polarisation peut être divisée en zones de prédominance de ces phénomènes, comme le montre la Figure II.4 :

- A **courant nul**, la tension mesurée, aussi appelée OCV pour Open Circuit Voltage, est de l'ordre de 1 V. Théoriquement, cette tension pourrait atteindre $1,23\ V$ qui est la différence de potentiel rédox entre les couples H_2O/H_2 et O_2/H_2O. A $60^{\circ}C$, cette tension maximale théorique est $1,18\ V$ [**?**]. Cette perte initiale est généralement attribuée à la perméation d'une petite partie du flux d'hydrogène à travers la membrane, qui réagit directement avec l'oxygène à la cathode sans que l'énergie de cette réaction puisse être exploitée.
- **Zone 1** : Une chute de tension importante se produit aux très faibles densités de courant. Elle est essentiellement due à l'activation des demi-réactions électrochimiques en surface des couches actives, créant des surtensions d'activation.

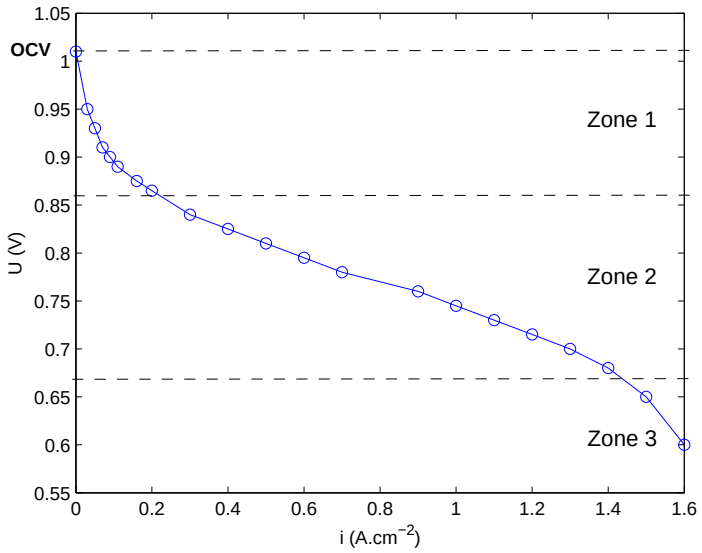


FIG. II.4 – Exemple de courbe de polarisation

- **Zone 2** : La courbe présente une partie presque linéaire, dans laquelle la chute ohmique, qui s'ajoute aux surtensions, devient prépondérante. Cela entraîne un comportement résistif de la cellule. Cette résistance est principalement attribuée à la conduction protonique de la membrane et dépend fortement de son état d'hydratation.
- **Zone 3** : Aux fortes densités de courant, la diffusion des gaz vers les sites de réaction devient limitante car plus assez rapide par rapport aux cinétiques. Les pertes de tension dites "de concentration" sont d'autant plus importantes que l'accumulation d'eau liquide dans les couches poreuses rend difficile l'accès aux sites catalytiques.

Les courbes de polarisation sont importantes car elles caractérisent les performances d'un AME et permettent de dimensionner la pile à combustible en fonction des conditions d'alimentation et de la puissance électrique désirée.
Dans le cadre d'une étude en laboratoire, elles permettent de comparer les performances de différents assemblages, ou de comparer les performances d'un assemblage avec différentes conditions opératoires et/ou de suivre son vieillissement.

II.2.2 Courbes expérimentales

Les résultats présentés ici sont issus d'expériences réalisées avec l'assemblage, nommé A3 dans le paragraphe IV.3.1 et composé de l'AME Baltic Fuel Cell, de deux GDL 30BC et de deux joints en silicone (ces éléments sont présentés dans le paragraphe II.1.1). Le tout est serré avec un couple de 5 Nm.

La Figure II.5 représente les courbes de polarisation réalisées avec cet assemblage, la cellule étant alimentée avec de l'air à trois humidités relatives différentes : 48%, 68% et 98%. Les deux gaz circulent à co-courant, la température de cellule vaut $T_{cell} = 60°C$

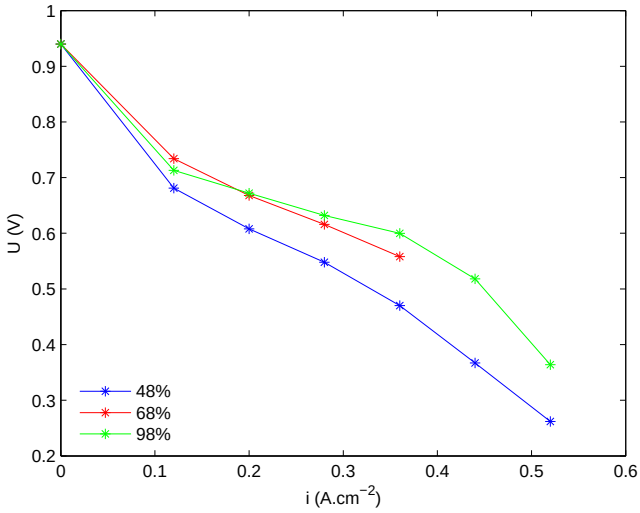


FIG. II.5 – Courbes de polarisation réalisées avec l'assemblage A3 à trois humidités relatives différentes.

et les coefficients d'excès stoechiométriques sont $\lambda_{O_2} = 2$ et $\lambda_{H_2} = 1,5$ (ces termes sont définis dans le paragraphe II.3.2). La densité de courant imposée part de $0,12\ A.cm^{-2}$ et augmente par paliers de $0,08\ A.cm^{-2}$ toutes les 30 min jusqu'à atteindre $0,52\ A.cm^{-2}$.
A densité de courant fixée, la tension de la pile est plus grande pour une humidité relative de l'air en entrée plus grande (à une exception près). Cela confirme que l'hydratation de la membrane facilite la diffusion des protons et diminue donc sa résistance.
Les courbes réalisées à 48% et 98% d'humidité relative mettent en évidence la limite de diffusion décrite dans le paragraphe précédent. Cette limite semble se produire à des densités de courant beaucoup plus faibles pour $HR = 98\%$ que pour les autres. Ceci est compatible avec l'augmentation de la résistance à la diffusion des gaz vers les zone actives du fait de la présence d'une plus grande quantité d'eau liquide.

II.3 Quantification des flux d'eau dans la cellule

Pour pouvoir étudier l'apparition de l'eau liquide dans les canaux de distribution des gaz de la cellule, il faut tout d'abord quantifier les flux d'eau, liquides et gazeux, dans les compartiments cathodique et anodique. Les bilans en oxygène, en hydrogène et surtout en eau permettent de calculer les flux de matière qui circulent en tout point des canaux. Ces bilans sont complétés par la pesée de l'eau liquide sortant de chaque compartiment pour déterminer le coefficient de partage en eau α.

II.3.1 Description des flux de matière dans la cellule étudiée

Dans une cellule de type PEM en fonctionnement, les principaux flux de matière sont dus à la consommation d'oxygène et d'hydrogène le long des canaux et à la production d'eau. Les flux d'hydrogène et d'oxygène sont simples à quantifier car ils sont influencés unique-

ment par la réaction d'oxydo-réduction et, lorsque la membrane n'est pas endommagée, il n'y a pas de transport de ces gaz entre les compartiments de la cellule. Au contraire l'eau qui est produite peut traverser la membrane dans un sens comme dans l'autre. Les différents flux d'eau qui existent au sein de la cellule sont décrits dans le paragraphe I.2.1 et sont représentés schématiquement sur la Figure II.6.

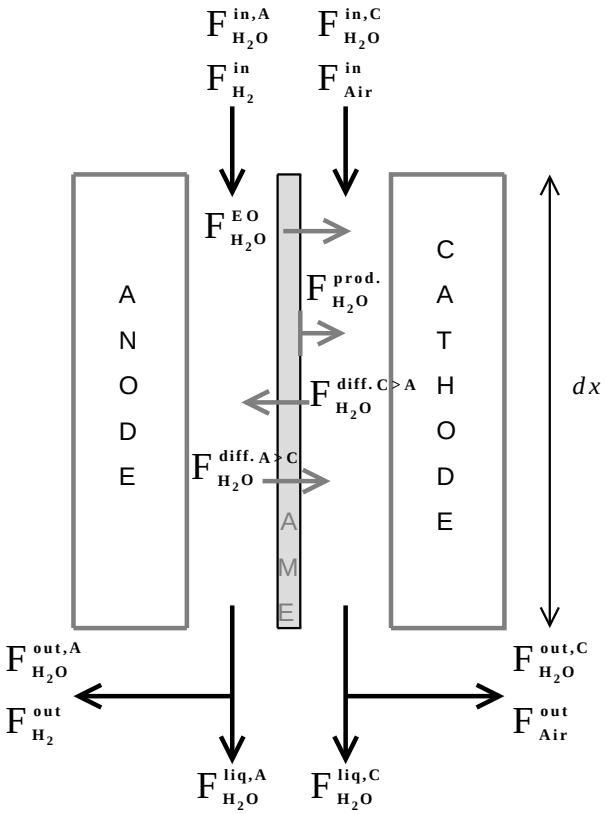


FIG. II.6 – Schéma représentant les flux d'eau au sein d'une "tranche" de PEMFC

Ce schéma représente un élément de la cellule de longueur dx qui servira de base aux calculs présentés dans le paragraphe II.3.3. Il permet d'expliciter les notations utilisées au cours de l'étude :

- F signifie de manière générale "flux molaire" ; son unité est donc $mol.s^{-1}$
- F^{in} sont les flux de gaz (air sec, hydrogène sec ou eau) entrant dans l'élément de cellule considéré.
- F^{out} sont les flux de gaz (air sec, hydrogène sec ou eau) sortant de l'élément de cellule considéré.
- F^{liq} sont les flux d'eau liquide sortant de l'élément de cellule considéré. Ces flux sont nuls tant que les gaz ne sont pas saturés.
- F^{EO} est le flux d'eau transporté de l'anode vers la cathode par électro-osmose (cf. paragraphe I.2.1).
- $F^{diff.}$ sont les flux d'eau transportés par diffusion (cf. paragraphe I.2.1) "$A > C$" signifie que le flux est dirigé de l'anode vers la cathode et "$C > A$" signifie qu'il part de la cathode pour rejoindre l'anode.

• $F^{prod.}$ est le flux d'eau produit par la réaction électrochimique sur la surface dS.
Tous ces flux variant le long du canal, ils sont repérés grâce à l'abscisse x de l'élément de cellule considéré et sont notés $F(x)$. Les notations qui ne précisent pas d'abscisse sont celles qui désignent les flux globaux, c'est-à-dire calculés à partir de la totalité de la surface active de la cellule.

Les flux d'eau à travers la membrane sont très difficiles à quantifier indépendamment. C'est pourquoi ils sont globalisés dans la notion de coefficient de partage de l'eau qui résulte des effets combinés du transport de l'eau par diffusion et par électro-osmose à travers la membrane. Ce coefficient, noté α, représente la quantité d'eau produite qui est passée à l'anode, rapportée à la quantité d'eau produite au total.

$$\alpha(x) = \frac{F_{H_2O}^{diff.C>A}(x) - F_{H_2O}^{EO}(x) - F_{H_2O}^{diff.A>C}(x)}{F_{H_2O}^{prod.}(x)} \tag{II.1}$$

La valeur de α varie en fonction de l'état d'hydratation de la membrane et des concentrations d'eau de part et d'autre de celle-ci. Ainsi elle dépend des conditions opératoires (humidité des gaz en entrée, température, ...) et n'est certainement pas constante le long des canaux. Cependant, la détermination expérimentale de α, expliquée dans le paragraphe II.3.4, ne permet d'obtenir qu'une valeur globale sur toute la surface active de la cellule. Pour cette raison, et également pour simplifier les calculs, α sera considéré comme uniforme dans la cellule.

Ainsi, le flux d'eau qui traverse la membrane pour rejoindre le compartiment anodique vaut $\alpha F_{H_2O}^{prod.}$. α est un facteur important, puisqu'il quantifie la répartition de l'eau produite entre les deux compartiments de la cellule.

II.3.2 Calcul des flux entrant dans la cellule

Le flux molaire d'air sec entrant dans la cellule est calculé à partir de la quantité d'oxygène nécessaire pour délivrer l'intensité désirée. D'après la loi de Faraday le flux molaire d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique vaut :

$$Fe^- = \frac{I}{\mathscr{F}} \tag{II.2}$$

Avec Fe^- en $mol.s^{-1}$, I en A et $\mathscr{F}$ la constante de Faraday qui est égale à 96 485 C et qui correspond à la charge d'une mole d'électrons.

Lors de la réduction d'une mole de dioxygène, quatre moles d'électrons sont échangées (équation I.2). Donc : $F_{O_2}^{utile} = \frac{I}{4\mathscr{F}}$.
Pour assurer la réaction jusqu'à la sortie de la pile, il est préférable d'introduire un excès d'oxygène quantifié par λ_{O_2}, le coefficient d'excès stoechiométrique. Alors, $F_{O_2}^{in} = \frac{\lambda_{O_2} I}{4\mathscr{F}}$.

Dans l'air, l'oxygène est dilué, principalement dans de l'azote. Il faut donc tenir compte de son titre, sachant que : $y_{O_2} = \dfrac{F^{in}_{O_2}}{F^{in}_{O_2} + F^{in}_{N_2}} \approx 0,21$.
Ainsi,

$$F^{in}_{Air} = \lambda_{O_2} \frac{I}{4\mathscr{F}} \frac{1}{y_{O_2}} \tag{II.3}$$

Pour déterminer le flux molaire d'hydrogène sec entrant dans la cellule, le raisonnement est identique. La différence de formule vient du fait que l'hydrogène est pur et que l'oxydation d'une mole de dihydrogène permet d'échanger deux moles d'électrons (équation I.1). Soit :

$$F^{in}_{H_2} = \lambda_{H_2} \frac{I}{2\mathscr{F}} \tag{II.4}$$

Le flux molaire d'eau en entrée de cellule est égal au flux apporté par l'humidification. Or l'humidificateur décrit dans le paragraphe II.1.3 permet de saturer le flux d'air à la température T_{hum}. La loi d'Antoine (le choix de cette formule est justifié en Annexe I) permet de déterminer la pression de vapeur saturante de l'eau à n'importe quelle température :

$$P^{sat}(T) = \exp\left(A - \frac{B}{T + C}\right) \tag{II.5}$$

Avec
- A = 11,6703
- B = 3816,44
- C = -46,13
- T en K
- P en atm

Par définition, le titre en vapeur d'eau d'un gaz saturé à la température T est :

$$y^{sat}(T) = \frac{P^{sat}(T)}{P^{tot}} \tag{II.6}$$

Ainsi, le titre en eau de l'air qui entre dans la cellule vaut :

$$\begin{aligned} y^{in} = y^{sat}(T_{hum}) &= \exp\left(A - \frac{B}{T_{hum} + C}\right) \times \frac{1}{P^{tot}} \\ \text{et } F^{in,C}_{H_2O} &= \frac{y^{in}}{1 - y^{in}} F^{in}_{Air} \end{aligned} \tag{II.7}$$

P^{tot} est la pression totale de l'air humide à l'entrée du canal cathodique.

Il est également possible de déterminer l'humidité relative de l'air en entrée de cellule HR. Par définition :

$$HR = \frac{P_{H_2O}(T_{cell})}{P^{sat}(T_{cell})} = \frac{y_{H_2O}(T_{cell})}{y^{sat}(T_{cell})} \tag{II.8}$$

En entrée de cellule, $y_{H_2O}(T_{cell}) = y^{in} = y^{sat}(T_{hum})$. Donc :

$$HR = \frac{y^{sat}(T_{hum})}{y^{sat}(T_{cell})} \tag{II.9}$$

Dans notre cas, l'hydrogène entre sec dans la cellule. Donc $F^{in,A}_{H_2O} = 0$.

II.3.3 Évolution des flux le long des canaux

La cellule est divisée en "tranches" élémentaires dont l'une est schématisée sur la Figure II.6. Cette tranche comporte un bout de canal de longueur dx, correspondant à une surface de réaction dS. dS, représentée en Figure II.7, est égale à l'élément dx multiplié par ℓ, somme de la largeur du canal ($w = 0,7\ mm$) et de la largeur de deux demi-dents($0,7\ mm$), soit $\ell = 1,4\ mm$. Au final, la somme de tous les éléments dS couvre toute la surface active de la cellule.

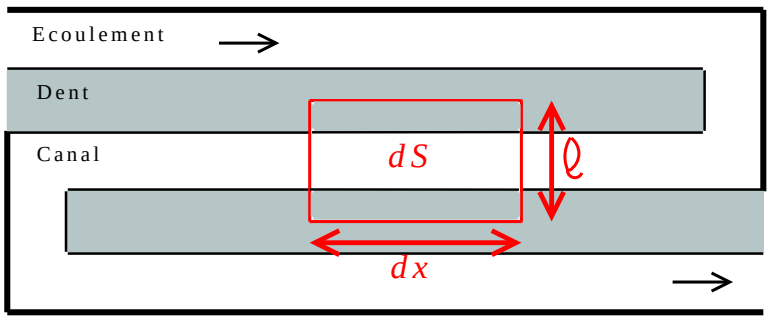


FIG. II.7 – Présentation de l'élément dS servant de base pour le bilan de matière

Pour connaître l'évolution des flux d'oxygène, d'hydrogène et d'eau, un bilan de matière est réalisé sur chaque élément dx, repéré par son abscisse x sur l'axe du canal, dont l'origine est l'entrée du canal. Ainsi les flux d'entrée calculés dans le paragraphe précédent correspondent à l'abscisse $x = 0$. Les flux de sortie sont les flux à l'abscisse $x = L$.

Un bilan de matière s'écrit de manière générale :

$$\text{Entrée} + \text{Création} = \text{Sortie} + \text{Consommation} + \text{Accumulation}$$

Ainsi les bilans en oxygène et en eau côté cathodique de l'élément de longueur dx et en régime permanent s'écrivent :

$$F_{O_2}^{in}(x) = F_{O_2}^{out}(x+dx) + F_{O_2}^{consomme}(x+dx) \quad \rightarrow \quad dF_{O_2} = -i\frac{dS}{4\mathscr{F}} = -i\frac{\ell dx}{4\mathscr{F}}$$

$$F_{H_2O}^{in,C}(x) + (1-\alpha)F_{H_2O}^{prod.}(x+dx) = F_{H_2O}^{out,C}(x+dx) \quad \rightarrow \quad dF_{H_2O}^{C} = (1-\alpha)i\frac{\ell dx}{2\mathscr{F}}$$

Avec i la densité de courant sur l'élément de surface dS considéré.

Le même type de bilan peut être établi côté anodique :

$$F_{H_2}^{in}(x) = F_{H_2}^{out}(x+dx) + F_{H_2}^{consomme}(x+dx) \quad \rightarrow \quad dF_{H_2}(x) = -i\frac{dS}{2\mathscr{F}} = -i\frac{\ell dx}{2\mathscr{F}}$$

$$F_{H_2O}^{in,A}(x) + \alpha F_{H_2O}^{prod.}(x+dx) = F_{H_2O}^{out,A}(x) \quad \rightarrow \quad dF_{H_2O}^{A}(x) = \alpha i\frac{\ell dx}{2\mathscr{F}}$$

α est le coefficient de partage dont la méthode de calcul est décrite dans le paragraphe suivant (II.3.4). La température T, la densité de courant i, ainsi que α seront considérés comme uniformes dans la cellule, afin de simplifier les calculs.

II.3.4 Détermination du coefficient de partage α

La valeur de α varie en fonction du type de membrane utilisée, de son vieillissement et en fonction des conditions opératoires. Elle ne peut donc être déterminée qu'expérimentalement au cas par cas.

a. Détermination expérimentale

Pour déterminer α expérimentalement, les sorties de compartiments cathodique et anodique sont équipées de tuyaux en inox d'environ 30 cm de long, débouchant dans des fioles. Les gaz refroidissent jusqu'à une température proche de la température ambiante [Boi05]. Une partie de l'eau qui est sous forme vapeur à la température de la pile condense donc et elle est collectée en plus de l'eau qui sort de la cellule sous forme liquide.

Dans la définition de α (équation (II.1)), le terme $F_{H_2O}^{diff.C>A} - F_{H_2O}^{EO} - F_{H_2O}^{diff.A>C}$ représente le flux d'eau qui est passé de la cathode à l'anode. Pour mesurer ce flux, il suffit de faire la différence entre le flux d'eau qui sort du compartiment anodique $F_{H_2O}^{liq,A}(T_{cell}) + F_{H_2O}^{out,A}(T_{cell})$ et celui qui y entre $F_{H_2O}^{in,A}(T_{cell})$. Comme l'hydrogène n'est pas humidifié en entrée de cellule, $F_{H_2O}^{in,A}(T_{cell}) = 0$. Le flux d'eau passé de la cathode à l'anode est donc égal au flux en sortie de cellule côté anodique, lui-même strictement égal à la somme du flux liquide à température ambiante $F_{H_2O}^{liq,A}(T_{amb})$, qui est recueilli dans une fiole, et du flux gazeux qui sature le flux d'hydrogène de sortie $F_{H_2O}^{out,A}(T_{amb})$.
Pour mesurer le flux d'eau produite il suffit de faire la différence entre les flux d'eau qui sortent de la cellule et le flux d'eau qui y entre. Le calcul de α peut donc s'écrire :

$$\alpha = \frac{F_{H_2O}^{liq,A} + F_{H_2O}^{out,A}}{F_{H_2O}^{liq,A} + F_{H_2O}^{out,A} + F_{H_2O}^{liq,C} + F_{H_2O}^{out,C} - F_{H_2O}^{in,C}} \tag{II.10}$$

Cette formule peut aussi bien s'écrire à la température de la pile qu'à température ambiante, puisque la somme des flux molaires ne varie pas avec la température. L'eau liquide étant recueillie à température ambiante, le calcul des flux gazeux se fera à cette même température.

Les flux d'eau liquide $F_{H_2O}^{liq,A}(T_{amb})$ et $F_{H_2O}^{liq,C}(T_{amb})$ sont déterminés grâce aux masses d'eau recueillies dans les fioles, $m_{H_2O}^{exp,A}$ et $m_{H_2O}^{exp,C}$, et au temps t que dure l'expérience appelée "bilan en eau".

$$\begin{aligned} F_{H_2O}^{liq,A}(T_{amb}) &= \frac{m_{H_2O}^{exp,A}}{t\ \mathscr{M}_{H_2O}} \\ \text{et } F_{H_2O}^{liq,C}(T_{amb}) &= \frac{m_{H_2O}^{exp,C}}{t\ \mathscr{M}_{H_2O}} \end{aligned} \tag{II.11}$$

$\mathscr{M}_{H_2O}$ désignant la masse molaire de l'eau. Les flux F sont calculés en $mol.s^{-1}$.

Les flux de vapeur d'eau $F_{H_2O}^{out,A}(T_{amb})$ et $F_{H_2O}^{out,C}(T_{amb})$ sont calculés grâce à la loi d'Antoine (II.5). En effet, l'hydrogène et l'air qui sortent du système sont encore saturés de vapeur d'eau à température et à pression ambiantes. Cette information permet de calculer leur titre en eau y^{out} :

$$y^{out} = y^{sat}(T_{amb}) = \exp\left(A - \frac{B}{T_{amb} + C}\right) \times \frac{1}{P_{atm}} \tag{II.12}$$

Alors :

$$\begin{aligned} F_{H_2O}^{out,A}(T_{amb}) &= \frac{y^{out}}{1 - y^{out}} F_{H_2}^{out} \\ \text{et } F_{H_2O}^{out,C}(T_{amb}) &= \frac{y^{out}}{1 - y^{out}} F_{air}^{out} \end{aligned} \tag{II.13}$$

b. Vérification du bilan en eau

Une fois que le coefficient de partage est déterminé expérimentalement, il est possible de vérifier sa cohérence en s'assurant que le bilan en eau est bouclé. Il s'agit donc d'estimer théoriquement la quantité totale d'eau liquide qui devrait être recueillie dans les fioles et de comparer avec les pesées.

$$F_{H_2O}^{liq}(T_{amb}) = F_{H_2O}^{in,C}(T_{cell}) + F_{H_2O}^{Prod.} - F_{H_2O}^{out,A}(T_{amb}) - F_{H_2O}^{out,C}(T_{amb}) \tag{II.14}$$

$F_{H_2O}^{in,C}(T_{cell})$, $F_{H_2O}^{out,A}(T_{amb})$ et $F_{H_2O}^{out,C}(T_{amb})$ sont calculés comme dans les paragraphes précédents. Le flux d'eau produite par la réaction électrochimique est donné par l'équation suivante :

$$F_{H_2O}^{Prod.} = \frac{I}{2\mathscr{F}} \tag{II.15}$$

avec I l'intensité du courant délivré par la cellule et $\mathscr{F}$ la constante de Faraday.

Finalement, en tenant compte de t, le temps pendant lequel la cellule fonctionne pour réaliser le bilan en eau, la masse d'eau théoriquement recueillie à l'état liquide est :

$$m_{H_2O}^{th} = \left[F_{H_2O}^{in,C}(T_{cell}) + F_{H_2O}^{Prod.} - F_{H_2O}^{out,A}(T_{amb}) - F_{H_2O}^{out,C}(T_{amb})\right] \times \mathscr{M}_{H_2O} \times t \tag{II.16}$$

C'est cette masse qui peut être comparée à la somme des masses d'eau recueillies dans chaque fiole, $m_{H_2O}^{exp}$.
L'écart entre la théorie et la pratique peut être quantifié par un calcul d'erreur :

$$e = \frac{m_{H_2O}^{th} - m_{H_2O}^{exp}}{m_{H_2O}^{th}} \tag{II.17}$$

Il existe plusieurs incertitudes de mesure :
- Le calcul du flux d'eau qui humidifie l'air en amont de la cellule est basé sur la mesure de température d'humidification. Réalisée grâce un thermocouple, cette mesure est précise à $\pm 1^{\circ}C$.
- Le calcul des flux de vapeur d'eau qui saturent l'air et l'hydrogène en sortie est basé sur la mesure de la température ambiante, également précise à $\pm 1^{\circ}C$.
- La balance utilisée pour peser l'eau recueillie est précise à $\pm 10^{-3}g$, induisant une incertitude de $2.10^{-3}g$ à chaque pesée. En tenant compte de la tare, chaque masse d'eau est donnée à $\pm 4.10^{-3}g$. Ceci est négligeable car les bilans en eau durent assez longtemps pour recueillir plusieurs grammes d'eau dans chaque récipient.
- Les débitmètres pour l'air et l'hydrogène ont été étalonnés au début de l'étude. Cependant, il peut y avoir un léger déréglage dans le temps, difficile à quantifier, mais qui implique une faible incertitude sur les débits volumiques des gaz.
- Le temps que dure les bilans est mesuré avec un chronomètre. Il peut y avoir une écart de quelques secondes entre le moment où le chronomètre est déclenché et le moment où les récipients sont placés sous les tuyaux pour collecter l'eau. Mais ceci est négligeable car les bilans réalisés durent plusieurs heures.

Boillot [Boi05] a démontré que tous ces facteurs induisent une incertitude inférieure à 5% sur la masse d'eau recueillie.
L'erreur e vient principalement du fait que les masses d'eau recueillies ne sont pas exactement égales aux masses sortant de la pile pendant la durée du bilan en eau. En effet, une partie de l'eau peut rester sous forme de film dans les tuyaux situés entre les sorties de la cellule et les récipients de récupération de l'eau liquide. Cette erreur est réduite en augmentant la durée des essais, jusqu'à plusieurs heures. Malgré ces précautions, il arrive que l'erreur dépasse les 10% admis. Le résultat n'est alors pas pris en compte et le bilan en eau est recommencé.

II.3.5 Étude expérimentale du coefficient de partage en eau

Des bilans en eau ont été réalisés pour déterminer le coefficient de partage en eau α à trois densités de courant $0,1\ A.cm^{-2}$, $0,3\ A.cm^{-2}$ et $0,5\ A.cm^{-2}$ et pour trois humidités relatives de l'air en entrée de cellule 48%, 68% et 98% avec une température $T_{cell} = 60^{\circ}C$. Les résultats présentés ici sont issus d'expériences réalisées avec l'assemblage nommé A1 dans le paragraphe IV.3.1 et composé de l'AME Gore, de deux GDL 31BC et de deux joints en silicone (ces éléments sont présentés dans le paragraphe II.1.1). Le tout est serré avec un couple de $5\ Nm$.

Les canaux de distribution des gaz à l'anode et à la cathode présentent des motifs "serpentin simple" symétriques. Ainsi les écoulements d'air et d'hydrogène sont parfaitement parallèles et peuvent être à co-courant ou à contre-courant.

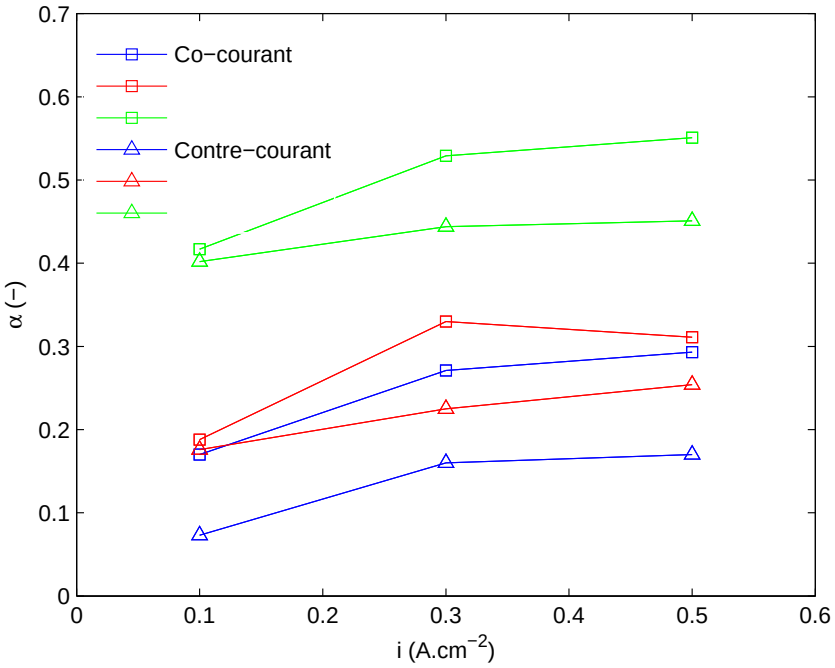


FIG. II.8 – Coefficient de partage en eau α en fonction de i pour $HR = 48\%$ (bleu), $HR = 68\%$ (rouge) et $HR = 98\%$ (vert).

La Figure II.8 présente les valeurs de α obtenues à co-courant (carrés) et à contre-courant (triangles).
A humidité relative fixée, α augmente avec i. De même, à densité de courant fixée α augmente avec HR. Ces tendances, ainsi que les valeurs de α sont identiques aux résultats présentés par Colinart [?] avec le même type d'AME, les mêmes densités de courant et $HR = 70\%$. Ces résultats sont également similaires (variation et ordre de grandeur) à ceux obtenus pas Cai et al. [?] avec une pile alimentée en hydrogène sec et air humide. D'après la définition du coefficient de partage (II.1), cela signifie que les flux de diffusion augmentent plus rapidement avec i que le flux d'électro-osmose.

Quelle que soit l'humidité de l'air en entrée de cellule, les valeurs de α obtenues à co-courant sont supérieures à celles obtenues à contre-courant. Ceci est conforme aux résultats présentés par Chupin [Chu09]. Son modèle a permis de calculer les flux d'eau locaux le long d'un canal simple et dans des conditions similaires à celles étudiées ici. Même si les valeurs de α qu'il a calculées sont très inférieures à celles mesurées, les variations mises en évidence par le modèle sont identiques à celles observées expérimentalement. Cela permet de dégager des tendances et d'expliquer la différence de comportement entre le co-courant et le contre-courant.
A co-courant, les entrées d'air et d'hydrogène sont face-à-face. Le transfert d'eau à travers la membrane se fait majoritairement de la cathode vers l'anode car l'air est plus humidifié

que l'hydrogène. Puis, lorsque l'hydrogène est saturé, les transferts d'eau s'équilibrent, avec un léger excédent de l'anode vers la cathode. Les valeurs de α indiquent que globalement la quantité d'eau transférée de la cathode vers l'anode est supérieure à celle qui passe de l'anode à la cathode.
A contre-courant, l'entrée de l'hydrogène sec est face à la sortie de l'air qui est saturé et accompagné d'eau liquide. A cet endroit, le transfert d'eau est très important de la cathode vers l'anode. Mais cela rend plus rapide la saturation de l'hydrogène, ne favorisant pas le passage de l'eau de la cathode vers l'anode.

II.4 Apparition d'eau liquide dans les canaux d'alimentation en gaz

Ce paragraphe présente les calculs préliminaires effectués afin de prévoir l'endroit dans les canaux cathodique et anodique où l'eau liquide apparaît. Pour cela, chaque serpentin simple est assimilé à un canal droit. Un simple bilan de matière, comme décrit dans le paragraphe II.3.3, permet de déterminer la surface de réaction nécessaire à saturer les flux gazeux en vapeur (air et hydrogène) et, par conséquent, à faire apparaître de l'eau liquide. Les hypothèses de calcul sont celles déjà citées : la température de la cellule T_{cell}, la densité de courant i et le coefficient α sont considérés comme uniformes sur les 25 cm^2 de surface active.
Le système de chauffage de la cellule, décrit dans le paragraphe II.1.2 fait que la température des plaques en graphite peut être considérée comme uniforme. Il est possible que les bords des plaques, non recouverts par les éléments chauffants, soient légèrement plus froids (quelques dixièmes de degré), mais cela n'inclut pas la surface active. Ainsi, la température des gaz peut raisonnablement être considérée comme constante le long du canal.
En réalité les paramètres i et α varient le long du canal car ils dépendent principalement des concentrations locales en réactifs et en eau, qui influencent la réaction électrochimique et le transfert de matière à travers la membrane. Cependant, les modèles actuels donnant accès aux valeurs locales de ces paramètres n'aboutissent pas exactement aux mêmes résultats que les expériences [Chu09]. C'est pourquoi i et α sont considérés comme uniformes dans cette étude et les valeurs utilisées sont les valeurs globales obtenues expériementalement.
A ce stade de l'étude, la pression est considérée comme constante le long du canal. Cette hypothèse sera discutée par la suite, dans le chapitre IV.

II.4.1 Lieu d'apparition de l'eau liquide à la cathode

Soit $L^{sat,C}$ la longueur parcourue par l'air entre l'entrée du canal et le point de saturation, c'est-à-dire où de l'eau liquide apparaît. Le flux d'eau à cet endroit, appelé $F_{H_20}^{sat,C}$, est égal au flux d'eau présent à l'entrée de la pile, $F_{H_20}^{in,C}$, auquel s'ajoute le flux d'eau accumulé le long du canal. Cette variation du flux d'eau a déjà été exprimée au paragraphe II.3.3, grâce au bilan de matière.

$F_{H_2O}^{sat,C} = F_{H_2O}^{in,C} + dF_{H_2O}^{C}(L^{sat,C})$

$F_{H_2O}^{sat,C} = F_{H_2O}^{in,C} + \int_0^{L^{sat,C}} (1-\alpha) i\ell \frac{dx}{2\mathscr{F}}$

$$F_{H_2O}^{sat,C} = F_{H_2O}^{in,C} + (1-\alpha)\frac{I}{2\mathscr{F}}\frac{L^{sat,C}}{L} \tag{II.18}$$

Or, ce flux $F_{H_20}^{sat,C}$ est également le flux nécessaire pour atteindre la pression de vapeur saturante, à la température de la pile, dans le flux d'air sec. Il peut donc s'écrire :

$$F_{H_2O}^{sat,C} = \frac{y^{sat}(T_{cell})}{1-y^{sat}(T_{cell})} F_{air}^{L^{sat,C}} = \frac{y^{sat}(T_{cell})}{1-y^{sat}(T_{cell})}\left(F_{air}^{in} - \frac{I}{4\mathscr{F}}\frac{L^{sat,C}}{L}\right) \tag{II.19}$$

$y^{sat}(T_{cell})$ est calculé grâce à l'équation d'Antoine (II.5). $F_{air}^{L^{sat,C}}$ est égal au flux d'air entrant dans la pile, diminué du flux d'oxygène consommé le long de $L^{sat,C}$.

La combinaison de II.18 avec II.19 donne :

$$F_{H_2O}^{in,C} + (1-\alpha)\frac{I}{2\mathscr{F}}\frac{L^{sat,C}}{L} = \frac{y^{sat}(T_{cell})}{1-y^{sat}(T_{cell})}\left(F_{air}^{in} - \frac{I}{4\mathscr{F}}\frac{L^{sat,C}}{L}\right) \tag{II.20}$$

De plus,

$$F_{H_2O}^{in,C} = \frac{y^{in}}{1-y^{in}} F_{air}^{in} = \frac{y^{sat}(T_{hum})}{1-y^{sat}(T_{hum})} F_{air}^{in} \tag{II.21}$$

Soit au final,

$$\frac{L^{sat,C}}{L} = \frac{2\mathscr{F}}{I} \times \frac{\frac{y^{sat}(T_{cell})}{1-y^{sat}(T_{cell})} - \frac{y^{sat}(T_{hum})}{1-y^{sat}(T_{hum})}}{1-\alpha+\frac{y^{sat}(T_{cell})}{2(1-y^{sat}(T_{cell}))}} \times F_{air}^{in} \tag{II.22}$$

Pour généraliser cette expression, il est possible de remplacer F_{air}^{in} par son expression donnée en II.3. $L^{sat,C}$ devient alors :

$$\frac{L^{sat,C}}{L} = \frac{\lambda_{O_2}}{2y_{O_2}} \times \frac{\frac{y^{sat}(T_{cell})}{1-y^{sat}(T_{cell})} - \frac{y^{sat}(T_{hum})}{1-y^{sat}(T_{hum})}}{1-\alpha+\frac{y^{sat}(T_{cell})}{2(1-y^{sat}(T_{cell}))}} \tag{II.23}$$

L'expression II.9 de l'humidité relative en entrée HR permet d'écrire :

$$\frac{L^{sat,C}}{L} = \frac{\lambda_{O_2}}{2y_{O_2}} \times \frac{\frac{1}{1-y^{sat}(T_{cell})} - \frac{HR}{1-y^{sat}(T_{hum})}}{\frac{1-\alpha}{y^{sat}(T_{cell})} + \frac{1}{2(1-y^{sat}(T_{cell}))}} \tag{II.24}$$

Ainsi, les seuls paramètres à renseigner sont T_{hum}, T_{cell}, α et λ_{O_2}.

II.4.2 Lieu d'apparition de l'eau liquide à l'anode

La méthode de calcul et les hypothèses sont les mêmes que pour le calcul de la longueur avant saturation à la cathode. Cette fois, la longueur que parcourt l'hydrogène depuis l'entrée du canal anodique avant d'être saturé par la vapeur d'eau est notée $L^{sat,A}$. Le flux d'eau au lieu d'apparition de l'eau liquide, $F_{H_2O}^{sat,A}$, est uniquement égal au flux d'eau accumulé le long du canal, car l'hydrogène n'est pas humidifié en entrée : $F_{H_2O}^{in,A} = 0$. Le bilan de matière du paragraphe II.3.3 exprime l'accumulation d'eau en fonction de la longueur parcourue.

$F_{H_2O}^{sat,A} = dF_{H_2O}^{A}(L^{sat,A})$

$F_{H_2O}^{sat,A} = \int_0^{L^{sat,A}} \alpha i \ell \frac{dx}{2\mathscr{F}}$

$$F_{H_2O}^{sat,A} = \alpha \frac{I}{2\mathscr{F}} \frac{L^{sat,A}}{L} \tag{II.25}$$

Le flux $F_{H_2O}^{sat,A}$ est également le flux nécessaire pour atteindre la pression de vapeur saturante dans le flux d'hydrogène sec, et peut donc s'écrire :

$$F_{H_2O}^{sat,A} = \frac{y^{sat}(T_{cell})}{1 - y^{sat}(T_{cell})} F_{H_2}^{L^{sat,A}} = \frac{y^{sat}(T_{cell})}{1 - y^{sat}(T_{cell})} \left(F_{H_2}^{in} - \frac{I}{2\mathscr{F}} \frac{L^{sat,A}}{L} \right) \tag{II.26}$$

$F_{H_2}^{L^{sat,A}}$ est égal au flux entrant dans la pile, diminué du flux d'hydrogène consommé le long de $L^{sat,A}$.

La combinaison de II.25 avec II.26 donne :

$$\alpha \frac{I}{2\mathscr{F}} \frac{L^{sat,A}}{L} = \frac{y^{sat}(T_{cell})}{1 - y^{sat}(T_{cell})} \left(F_{H_2}^{in} - \frac{I}{2\mathscr{F}} \frac{L^{sat,A}}{L} \right) \tag{II.27}$$

Soit au final,

$$\frac{L^{sat,A}}{L} = \frac{2\mathscr{F}}{I} \times \frac{\frac{y^{sat}(T_{cell})}{1-y^{sat}(T_{cell})}}{\alpha + \frac{y^{sat}(T_{cell})}{1-y^{sat}(T_{cell})}} \times F_{H_2}^{in} \tag{II.28}$$

II.4.3 Représentation graphique

La suite de cette étude s'intéressera principalement à la présence d'eau liquide dans le canal cathodique de la cellule testée. Les résultats du calcul de la longueur parcourue par le flux d'air avant d'être saturé $L^{sat,C}$ peuvent être représentés graphiquement sous forme d'abaques.

La Figure II.9 représente de manière générale la longueur avant saturation, rapportée à la longueur totale du canal, en fonction de l'humidité relative de l'air en entrée, et ce pour différentes valeurs de λ_{O_2}. Pour cet exemple, α vaut $0,3$, ce qui est l'ordre de grandeur observé expérimentalement (cf. paragraphe II.3.5) et la température de la cellule est de $60^{\circ}C$.

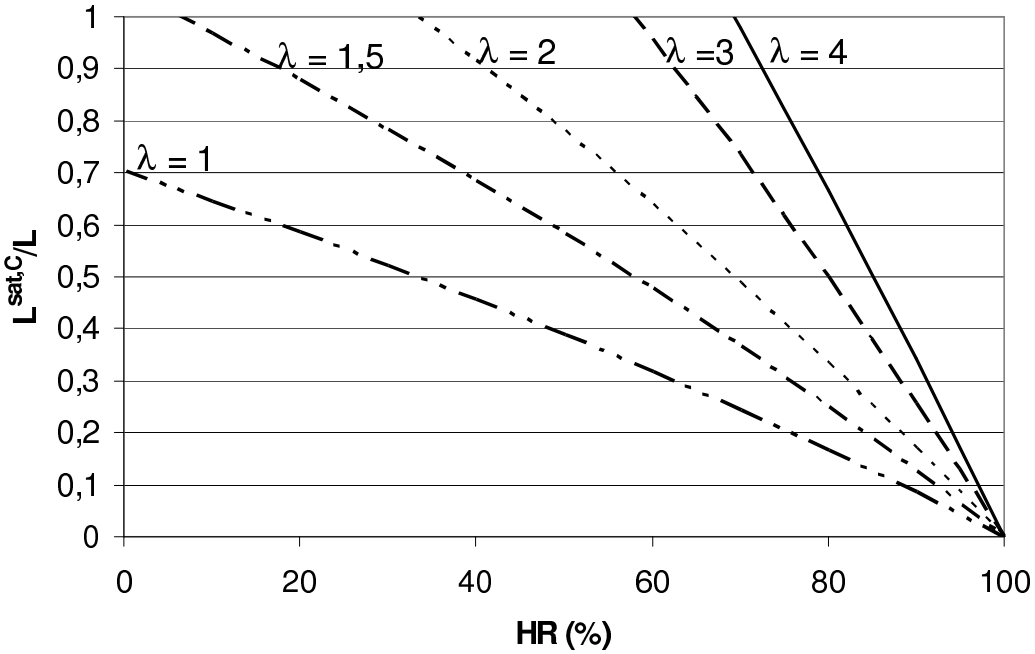


FIG. II.9 – Faisceau de courbes représentant l'évolution de $L^{sat,C}/L$ en fonction de HR pour différents λ_{O_2} ($\alpha = 0,3$ et $T_{cell} = 60^{\circ}C$)

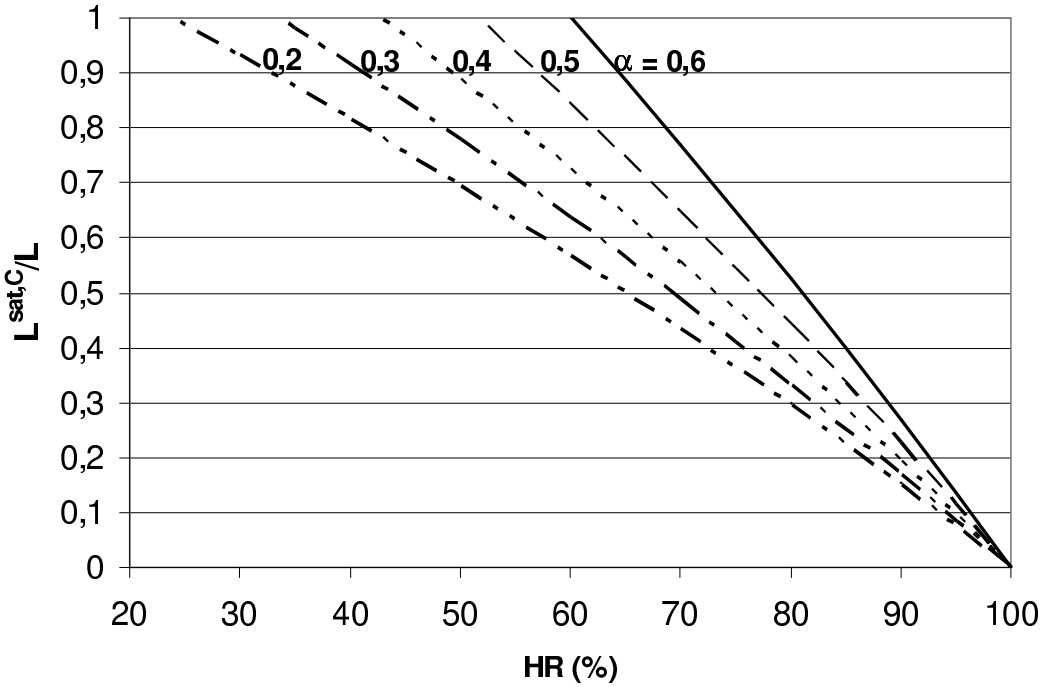


FIG. II.10 – Faisceau de courbes représentant l'évolution de $L^{sat,C}/L$ en fonction de HR pour différents α ($\lambda_{O_2} = 2$ et $T_{cell} = 60^{\circ}C$)

Pour une humidité donnée, la longueur avant saturation augmente avec λ_{O_2}. Ceci est normal, puisqu'une augmentation de la stoechiométrie implique un plus grand débit d'air sec pour une même quantité d'eau produite. Le flux gazeux peut donc parcourir une plus grande distance avant d'être saturé.
Pour une stoechiométrie donnée, la longueur avant saturation diminue lorsque l'humidité en entrée augmente. En effet, le flux gazeux étant plus chargé en eau à l'entrée de la cellule, il lui faut parcourir une moins grande distance dans la cellule avant d'être saturé.

La Figure II.10 représente également la longueur avant saturation en fonction de l'humidité de l'air en entrée de cellule, mais cette fois pour différentes valeurs de α, avec λ_{O_2} fixé à 2 et toujours $T_{cell} = 60^{\circ}C$.
Pour une valeur d'humidité fixée, la longueur avant saturation augmente avec α. Une grande valeur du coefficient de partage signifie que plus d'eau passe à l'anode, augmentant la surface active nécessaire à la saturation du flux d'air.

Dans les deux cas, si $HR = 100\%$, le flux d'air est saturé dès l'entrée de la cellule. La valeur de $\frac{L^{sat,C}}{L}$ est donc logiquement nulle.

Ces faisceaux de courbes permettent de généraliser le calcul de longueur avant saturation à toutes les cellules auxquelles les mêmes hypothèses peuvent être appliquées, quelle que soit leur surface active. Ils permettent également d'anticiper l'effet d'un changement de paramètre sur le noyage de la cellule.

II.5 Caractérisation des écoulements diphasiques dans une cellule en fonctionnement

Dans une cellule en fonctionnement, l'écoulement devient diphasique dès que le gaz est saturé, que ce soit à la cathode ou à l'anode. La proportion d'eau liquide dans le canal dépend des conditions de fonctionnement : débits de gaz, densité de courant, température, etc.

L'identification du type d'écoulement n'est pas aisé dans une cellule commerciale, car elle nécessite une observation directe. C'est pourquoi les différents types d'écoulement possibles ont été caractérisés grâce à des cellules transparentes. L'étape suivante consiste à relier ces types d'écoulements aux mesures de tension, perte de charge et/ou densité de courant pour développer un outil de diagnostic fiable dans les cellules commerciales.

II.5.1 Types d'écoulements gaz-liquide dans un micro-canal

Les écoulements diphasiques dans des micro-canaux ont déjà été étudiés par de nombreux auteurs. Triplett et al. [TGAKS99] ont décrit avec précision cinq régimes d'écoulement, ainsi que les transitions entre ces régimes. Le nombre de régimes, ainsi que leurs noms, changent d'un auteur à l'autre. Anderson et al. [AZD+10] ont passé en revue ces études et en ont déduit quatre régimes principaux :

- écoulement stratifié, ou annulaire : l'eau liquide s'écoule le long des parois en un film fin et uniforme ;
- écoulement stratifié non uniforme : l'écoulement le long des parois est perturbé par la vitesse du gaz et des petites vagues apparaissent ;
- transition entre écoulement annulaire et bouchons : de l'eau s'écoule le long des parois, mais le film n'est pas continu et des gouttelettes sont emportées par le flux gazeux ;
- bouchons : l'eau est emportée par le gaz sous forme de gouttes, dont certaines sont tellement grosses qu'elles occupent toute la section du canal.

Ces régimes d'écoulement ont été étudiés dans des canaux étanches et la proportion de gaz et de liquide ne variait pas le long du canal. Dans une cellule de type PEMFC en fonctionnement, il en va autrement puisque les gouttes d'eau liquide se forment à la surface de la GDL, tout le long du canal.

Les régimes d'écoulement diphasique mis en évidence par Hussaini et Wang [HW09] sont donc légèrement différents, même s'ils comportent des similitudes. Ces régimes d'écoulement sont représentés en Figure II.11. A gauche sont reproduites des images du canal prises par caméra rapide, puisque le dispositif expérimental est une pile transparente. A droite, les mêmes situations sont dessinées pour une meilleure identification des phases liquide et gazeuse.

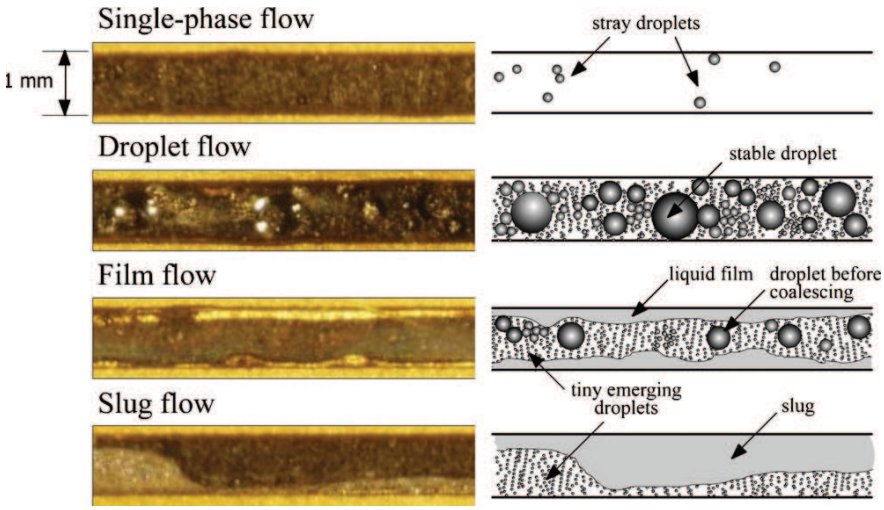


FIG. II.11 – Observation des différents régimes d'écoulement diphasique en pile par Hussaini et Wang [HW09].

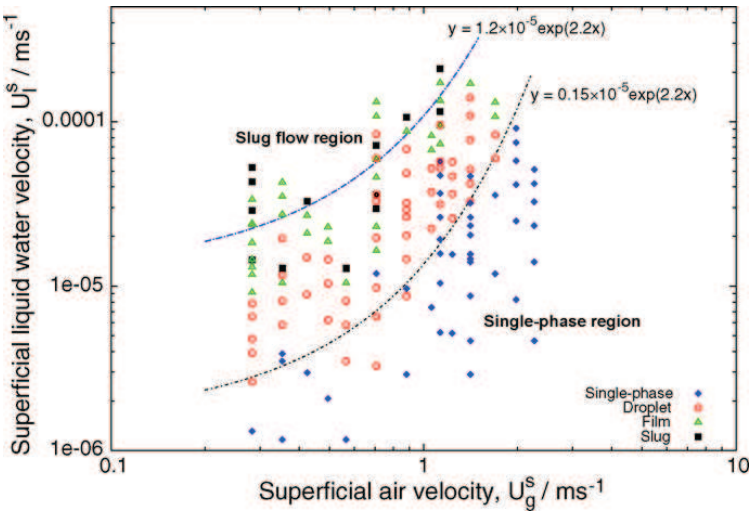


FIG. II.12 – Conditions d'apparition des différents régimes d'écoulement d'après Hussaini et Wang [HW09].

La Figure II.12 est un "flow map". C'est un graphique qui représente l'apparition des différents régimes d'écoulement en fonction de la vitesse apparente du gaz qui entre dans le canal (en abscisse) et la vitesse apparente du liquide à la sortie du canal (en ordonnée). Même s'il est difficile de définir des régions précises, des tendances peuvent être dégagées, qui expliquent les types d'écoulement.

- L'écoulement monophasique (single phase flow) est en réalité pseudo-monophasique, puisque l'eau liquide est présente sous forme de micro-gouttelettes en suspension dans le flux gazeux. C'est pourquoi Anderson et al. préfèrent l'appeler "brouillard" (mist flow)[AZD+10]. Ce type d'écoulement s'explique par la très grande vitesse du gaz. La surface de la GDL d'où émerge l'eau liquide est balayée très rapidement, créant une grande force de cisaillement qui emporte les micro-gouttelettes avant qu'elles grossissent. F.Y. Zhang et al. [ZYW06] ont établi que ce type d'écoulement se produit en pile lorsque la sur-stoechiométrie de l'air λ atteint 10, ce qui n'est pas optimal pour le fonctionnement de la cellule.
- A l'opposé se trouve l'écoulement en bouchons (slug flow). Il se produit lorsque la quantité d'eau est importante dans le canal et la vitesse du gaz pas suffisante pour l'évacuer. Les gouttes d'eau qui émergent de la GDL ont le temps de grossir et de se rassembler en un film très épais qui bloque tout ou partie de la section du canal. Le bouchon n'est évacué que lorsque la pression en amont est suffisante. Cela crée des phénomènes oscillatoires au niveau des pertes de charge dans le canal [ZYW06] et au niveau de la tension de la cellule [DLM+10].
- Entre les deux se trouve une zone de transition. Les gouttes d'eau qui émergent de la GDL ont le temps de grossir un peu avant d'être évacuées. Si la vitesse du gaz est suffisante, l'eau reste sous forme de gouttelettes dans le flux gazeux, c'est le régime d'"écoulement en gouttes" (droplet flow). Si la quantité d'eau produite est plus importante, les gouttes se rassemblent en film et s'écoulent le long des parois du canal : c'est le régime d'écoulement "en film" ou "annulaire" (film flow).

Pour le bon fonctionnement d'une cellule de type PEM, le régime d'écoulement préconisé est l'écoulement en film car il permet d'évacuer l'eau liquide sans générer de trop grandes pertes de charge, ni risquer d'assécher la membrane [AZD+10]. Mais il n'est pas vraiment aisé de savoir quelles conditions opératoires appliquer pour garantir ce type de régime car, comme le montre la Figure II.12, la séparation entre les régimes n'est pas nette. De plus, le "flow map" est spécifique à une gamme de débit étudiée [?] et dépend aussi du motif des canaux [?].

II.5.2 Lien entre présence d'eau liquide, pression dans le canal et tension de cellule

Le cellule transparente mise au point par Dillet et al. [DLM+10], décrite dans le paragraphe I.4.2 a permis d'observer les écoulements liquides dans le canal cathodique tout en mesurant les densités de courant locales, la tension de la cellule et la perte de charge entre l'entrée et la sortie du canal. Les résultats présentés ont été obtenus dans les conditions suivantes : $T_{cell} = 52^{\circ}C$, $\lambda_{O_2} = 1,5$, $\lambda_{H_2} = 1,4$, $i = 0,127\ A.cm^{-2}$ et $P_s = Patm.$ L'hydrogène est sec en entrée de cellule et l'air est humidifié ($HR = 80\%$).

La Figure II.13 présente douze images d'un bouchon d'eau liquide en formation, puis de son parcours dans le canal jusqu'à la sortie. Sous chaque image se trouve un graphique qui indique la densité de courant mesurée grâce aux segments métalliques numérotés. Au départ, la densité de courant est uniforme dans la cellule (images a et b). Lorsque le bouchon se forme (images c et d), la densité de courant en aval diminue légèrement et la densité de courant en amont augmente un peu. Puis le bouchon se déplace. Au fur et à mesure de sa progression dans le canal, il grossit car il entraîne avec lui les petites gouttes d'eau en cours de formation. La différence entre la densité de courant en amont et celle en aval du bouchon est de plus en plus importante (images e à h). Enfin, lorsque le bouchon sort de la cellule, la densité de courant redevient uniforme (images i à l).

Pendant que le bouchon bloque le passage de l'air, l'oxygène encore présent en aval est consommé. Mais comme il n'est pas renouvelé, la densité de courant diminue à cet endroit. Or, l'intensité délivrée par la cellule est imposée par la charge. Ainsi, la densité de courant augmente en amont du bouchon, pour compenser la baisse en aval. Ceci est facilité par une augmentation de la pression en amont du bouchon, et donc de la concentration en oxygène, comme le montre la Figure II.14.
Cette figure représente l'évolution de la perte de charge entre l'entrée et la sortie du canal, ainsi que de la tension de la cellule pendant la formation et l'évacuation du bouchon. Les lignes pointillées verticales notées de a à l correspondent aux images de la Figure II.13. Dès que le bouchon est formé (c), la perte de charge augmente et la tension diminue. Cette évolution se poursuit tant que le bouchon est présent dans le canal (h) et s'inverse dès qu'il en est sorti (i). Ceci confirme les observations faites grâce aux images et à la mesure des densités de courant locales. En effet, le blocage du gaz en amont du bouchon fait augmenter localement la pression et la diminution de la tension de la cellule est due à la baisse de la densité de courant en aval du bouchon.
Ceci concorde avec les observations de Ma et al. [MZCY06] qui ont mesuré la perte de

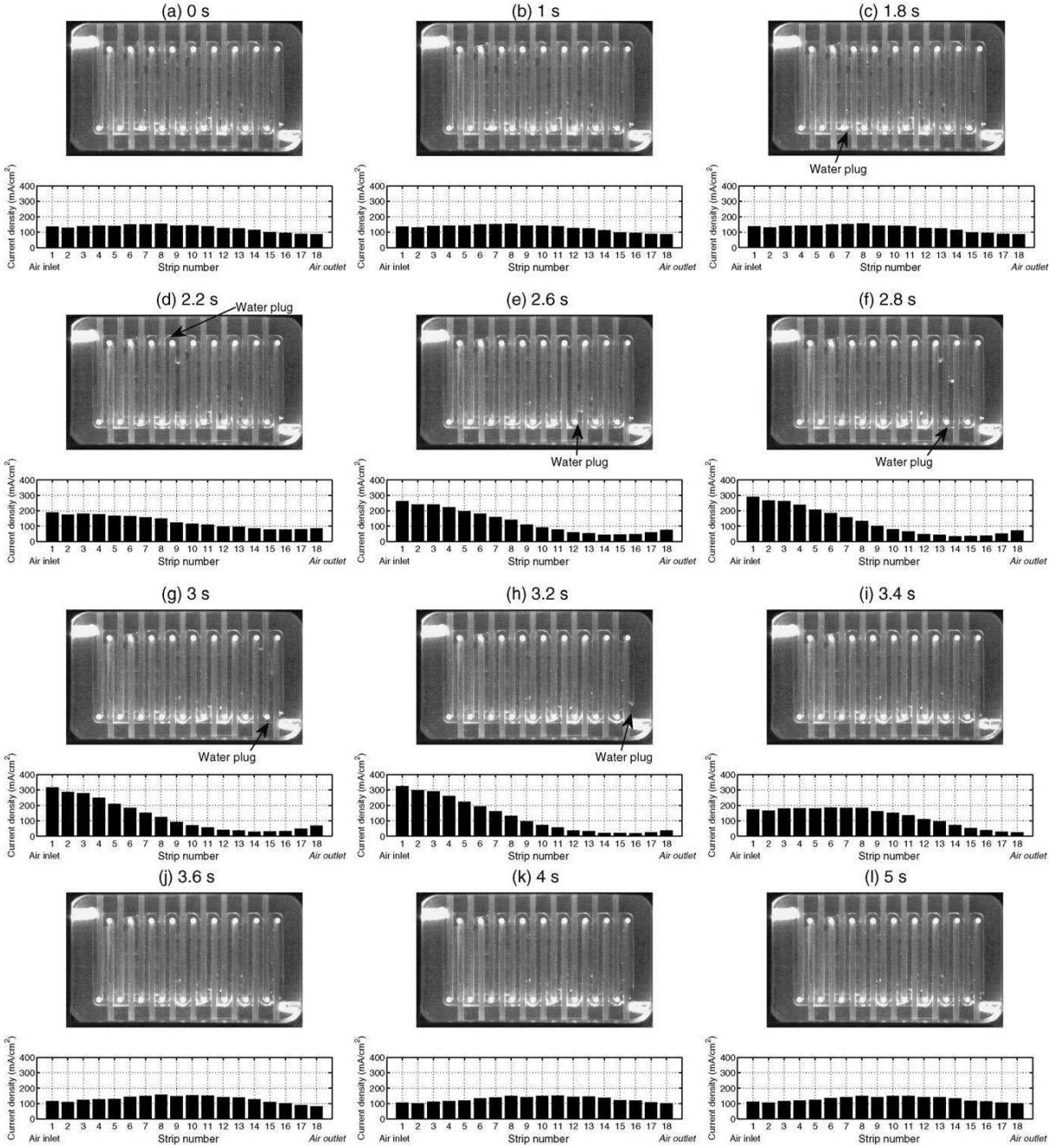


FIG. II.13 – Images de la formation et l'évacuation du bouchon et densités de courant locales correspondantes [DLM+10].

charge dans le canal cathodique d'une cellule transparente sur de plus longues périodes (700 s). Chaque séquence de bouchage/débouchage du canal s'accompagne d'une montée progressive de la perte de charge, puis d'une chute brusque lorsque le bouchon quitte le canal.

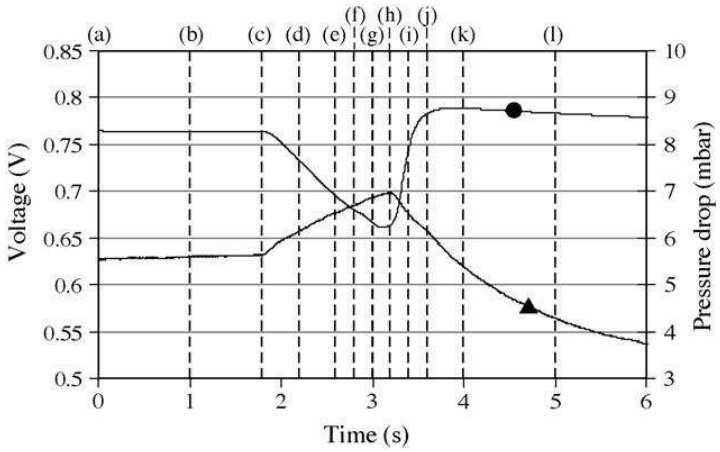


FIG. II.14 – Mesure de perte de charge le long du canal (triangle) et tension de cellule (cercle) pendant la formation et l'évacuation du bouchon [DLM+10].

Wu et al. [WYW+08a] soulignent le fait que d'autres auteurs se sont intéressés au lien entre présence d'eau liquide et perte de charge mesurée dans le canal. Parmi ceux-ci, Chen [Che10] a étudié les variations de perte de charge dues à un écoulement diphasique hors pile. Sa cellule de test est composée d'un canal gravé dans une plaque métallique recouverte d'une plaque transparente. Le fond du canal est tapissé de feutre de carbone pour simuler la présence d'une GDL. A l'entrée du canal se trouve une zone où se mélangent de l'air sec, dont le débit peut être contrôlé, et de l'eau liquide injectée à raison de $0,1\ mL.min^{-1}$. La Figure II.15 montre les mesures de perte de charge entre l'entrée et la sortie du canal réalisées pendant quelques minutes avec trois débits d'air différents.

Ce graphique met en évidence l'augmentation de la perte de charge moyenne avec le débit d'air, conformément aux calculs présentés dans le paragraphe IV.3.3.
Pour le plus faible débit d'air, la courbe des pertes de charge présente des pics de grande amplitude avec une fréquence très régulière. Dans ce cas, l'écoulement est de type "bouchon" et le phénomène observé est identique à celui décrit par Dillet et al. [DLM+10]. La perte de charge augmente lorsqu'un bouchon empêche l'air de s'écouler, puis diminue brusquement lorsqu'il est évacué. Le temps entre deux pics correspond à l'évacuation d'un bouchon puis à la formation d'un autre. Dans cette expérience, les pics sont très réguliers car le canal est alimenté en eau par une petite pompe à débit constant.
Lorsque le débit d'air augmente, les oscillations de perte de charge ont une amplitude plus faible et sont plus irrégulières. Les gouttes d'eau sont plus petites et ne bouchent pas le canal. Il devient impossible de détecter le passage de gouttes par la seule mesure de perte de charge, sans exploiter les images.

De leur côté, Siefert et Litster [SL11] ont mesuré en parallèle la perte de charge entre l'entrée et la sortie de la cathode, ainsi que la tension d'une cellule en fonctionnement. En analysant les courbes obtenues, ils en ont déduit qu'il existe bien une corrélation négative entre les deux : la perte de charge augmente lorsque la tension diminue et *vice versa*.

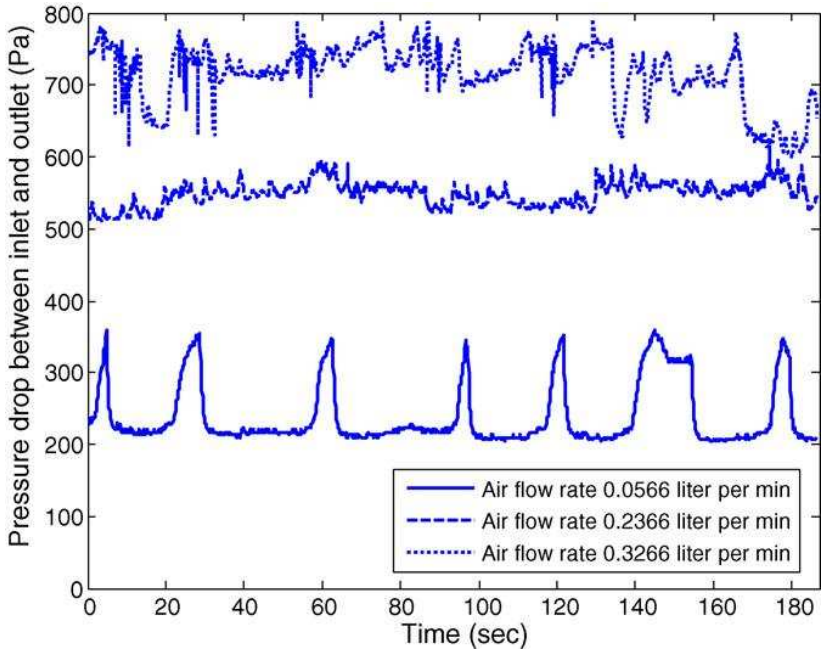


FIG. II.15 – Mesures de pertes de charge dans un canal hors pile réalisées par Chen [Che10], avec un débit d'air sec variable et un débit d'eau liquide de $0,1\ mL.min^{-1}$.

La mesure de perte de charge se révèle donc être un bon outil afin de détecter les gouttes suffisamment grosses pour bloquer complètement le passage du gaz dans le canal. Cependant la littérature ne fait pas état à ce jour d'études complètes sur les pertes de charge lorsque l'écoulement diphasique est stratifié. Ceci est l'objet du chapitre IV.

Chapitre III

Mise au point d'un micro-capteur pour la détection d'eau liquide

Sommaire

III.1 Exemples de micro-capteurs en pile 82
III.2 Conception d'un détecteur d'eau liquide 84
III.2.1 Principe de fonctionnement 85
III.2.2 Fabrication d'un micro-capteur 86
III.2.3 Introduction dans une plaque en graphite 87
III.2.4 Acquisition des données 89
III.3 Caractérisation du micro-capteur hors pile 90
III.3.1 Montage expérimental 90
III.3.2 Premières observations 92
III.3.3 Campagne de mesures approfondie 95
III.3.4 Mise en évidence d'un paramètre caractéristique : le temps de séjour des gouttes 97
III.3.5 Détection de très petites gouttes 101
III.3.6 Validation de la méthode 104
III.4 Premiers tests en pile 105
III.4.1 Montage expérimental 105
III.4.2 Observations 107
III.5 Bilan sur les difficultés techniques rencontrées 110
III.5.1 Implantation des capteurs 110
III.5.2 Dégradation des capteurs 111
III.5.3 Caractérisation électrochimique des micro-capteurs 114
III.5.4 Poursuite de l'étude 118

A l'heure actuelle, rares sont les travaux qui traitent de micro-capteurs capables de réaliser des mesures dans une PEMFC en fonctionnement. En effet, la majorité des outils de diagnostic utilisés, présentés dans le paragraphe I.4, nécessitent le développement de matériel spécifique, non utilisable dans une pile commerciale, ou demandent un appareillage complexe et coûteux. Ainsi, certains auteurs se tournent désormais vers des outils qui ne demandent pas de modification de la structure et des matériaux classiquement utilisés en pile, et qui n'influencent pas le comportement électrique ou thermique de la cellule étudiée.
Ce chapitre présente dans un premier temps une revue des quelques technologies plus ou moins sophistiquées récemment envisagées pour des micro-capteurs en pile. La suite du chapitre est consacrée à la présentation du système développé durant ce travail de thèse, et servant à détecter l'eau liquide qui peut se former dans les canaux de distribution de gaz. Le fonctionnement des micro-capteurs spécialement créés est validé hors pile. Puis, des résultats préliminaires dans une cellule en fonctionnement sont présentés [**?**]. Enfin, un bilan sur les difficultés rencontrées explique pourquoi l'étude n'a pas pu aboutir.

III.1 Exemples de micro-capteurs en pile

La mesure de grandeurs physiques (température, pression, humidité, ...) à l'intérieur d'une PEMFC est très délicate car elle ne doit pas perturber le fonctionnement de la cellule étudiée. Pour cela, les capteurs mis en place ne doivent pas gêner l'écoulement des fluides, ni créer de perturbation électrique. Cependant, des équipes tentent de développer de nouvelles techniques, car les PEMFC sont des systèmes complexes avec des variations locales de température et de densité de courant. Il devient primordial de quantifier ces grandeurs physiques locales pour comprendre ce qui mène à l'apparition d'eau liquide et ce qui régit ses mouvements dans le cœur de pile.

Lee et al. [LWH07] ont développé des micro-capteurs de température et d'humidité disposés le long de canaux serpentins parallèles (Figure III.1). Les canaux, ainsi que les emplacements des micro-capteurs, sont gravés par photolithographie dans une plaque en acier inoxydable. Ensuite, les micro-capteurs sont fabriqués par déposition de couches successives de différents matériaux.
Pour la mesure de température, une couche de chrome et d'or forme le capteur dont la résistance électrique varie en fonction de la température dans le canal. Cette couche est entourée par des dépôts d'isolant électrique, afin que le capteur ne soit en contact ni avec la plaque bipolaire, ni avec la GDL lors du montage de la cellule. Ceci permet d'éviter tout court-circuit qui pourrait être nuisible au fonctionnement à la fois de la pile et du micro-capteur.
La mesure d'humidité relative repose sur le principe de la variation de la constante diélectrique d'un polymère avec sa teneur en eau. Le capteur est donc constitué d'une couche de polymère, entourée de deux électrodes, une en chrome et or et l'autre en titane. L'humidité est donnée indirectement par la mesure de capacité électrique entre ces deux électrodes. Enfin, comme le capteur de température, le capteur d'humidité est entouré de couches d'isolant électrique.

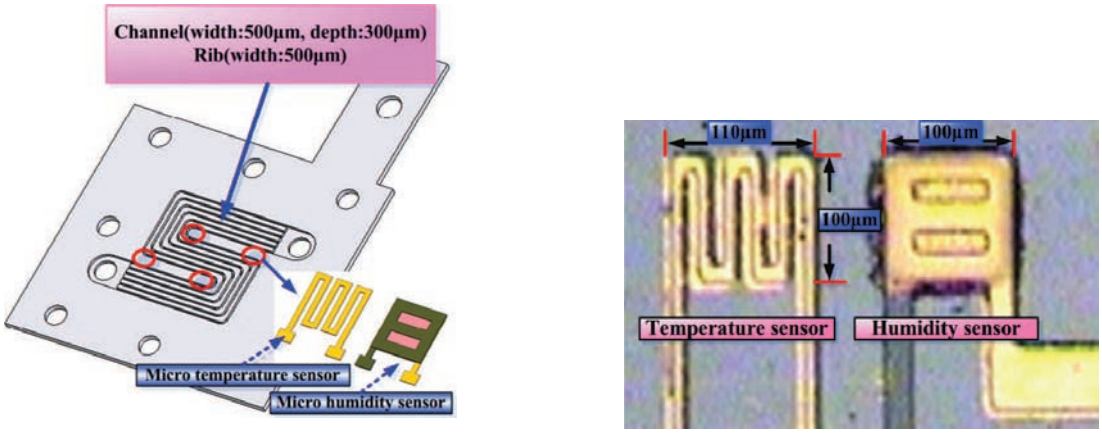


FIG. III.1 – Dessin de la plaque bipolaire de Lee et al. [LWH07] et photo des capteurs de température et d'humidité utilisés

Lee et al. ont démontré l'efficacité de leur méthode en l'appliquant à une cellule en fonctionnement. Ils ont mesuré des températures comprises entre 25 et $55^{\circ}C$ et des humidités relatives entre 20 et 100%. Ils ont également montré que les capteurs d'humidité sont plus sensibles entre 70 et 100% d'humidité relative, car la vapeur s'accumule plus facilement dans la couche de polymère, entraînant une plus grande variation de la capacité électrique. Cependant leur communication [LWH07] ne mentionne pas la présence d'eau liquide, ni quel pourrait être le comportement de leurs capteurs dans ce cas.

Hinds et al. ont repris ce principe en 2009 [HSdPB09], mais avec des capteurs commerciaux qui mesurent quelques millimètres, là où ceux de Lee avaient une taille de l'ordre du dixième de millimètre (Figure III.1). En tout, 32 capteurs ont pris place le long des canaux serpentins parallèles, à l'anode et à la cathode, afin de suivre l'évolution de la température et de l'humidité dans les deux compartiments, avec des précisions de $\pm 1,2^{\circ}C$ et $\pm 1,8\%HR$. Cette méthode semble donner des mesures fiables, tant que les capteurs ne sont pas en contact avec de l'eau liquide, même en très faible quantité et même de façon ponctuelle. C'est pourquoi leur utilisation est limitée à une humidité relative inférieure à 90%.

Plus récemment, Inman et al. [IWS10] ont utilisé un capteur de température au phosphore. Celui-ci possède une source d'énergie qui excite des particules de phosphore, afin que leurs électrons passent à un niveau supérieur d'énergie. Ensuite, un détecteur optique, relié au phosphore par fibre optique, mesure la lumière émise pendant la phase de retour à l'équilibre des électrons. Cette phase ne dure qu'environ 20 ms, mais l'intensité lumineuse alors émise dépend indirectement de la température environnante. Ce capteur inséré dans une plaque bipolaire entre deux canaux de gaz (Figure III.2), a permis de mesurer la température à la surface de la GDL avec une précision de $\pm 0,6^{\circ}C$, entre 35 et $85^{\circ}C$. Les fibres optiques étant faites de silice, elles sont hydrophiles et donc sensibles à la présence de vapeur d'eau. Pour limiter la perturbation des mesures, les capteurs sont enrobés de polyamide qui n'est pas totalement hydrophobe, mais minimise l'absorption d'eau. Ainsi protégés, ils fonctionnent aussi bien en présence d'eau liquide que sans.

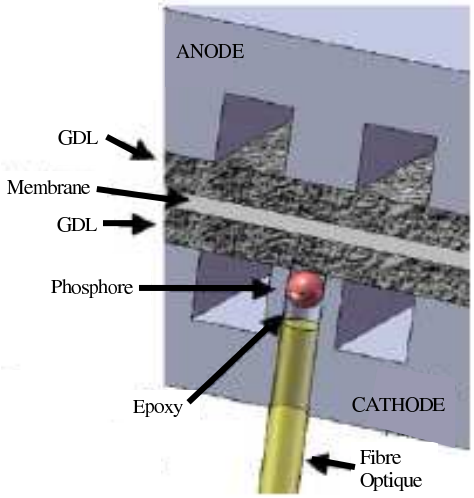


FIG. III.2 – Schéma d'implantation du capteur de température à phosphore [IWS10]

Herrera et al. [HMW09] ont quant à eux testé des micro-capteurs sensibles aux conditions locales de température, d'humidité et de concentration en hydrogène. Chaque micro-capteur est constitué d'un fil de platine enrobé de Teflon. L'extrémité du fil, dénudée sur 2 mm, est fixée à l'endroit choisi par pressage entre la membrane côté anodique et un polymère isolant électrique. Dans l'expérience décrite, deux capteurs ont été insérés dans une cellule en fonctionnement, l'un proche de l'arrivée d'hydrogène et l'autre proche de la sortie. Les paramètres enregistrés sont les différences de potentiel entre chaque capteur et la plaque bipolaire anodique, ainsi que la tension de la cellule.
Trois phénomènes ont été provoqués : le noyage, l'assèchement de la membrane et la sous-stoechiométrie. Les suivis des différences de potentiel ont donné des courbes d'allure différente selon le type de dysfonctionnement. Cependant, ces dysfonctionnements ont été étudiés isolément. L'article [HMW09] n'évoque pas les cas où ces phénomènes seraient couplés, comme par exemple un manque d'hydrogène qui peut provoquer le noyage de la cellule.
Dans ce cas, les capteurs ne mesurent pas une grandeur exploitable directement comme la température ou l'humidité. Ils permettent cependant de prévoir un dysfonctionnement de la cellule étudiée, une fois que leur réponse caractéristique à chaque phénomène a été identifiée.

III.2 Conception d'un détecteur d'eau liquide

Les différents capteurs décrits dans le paragraphe précédent fonctionnent en présence de gaz humide, hydrogène ou air, et certains sont gênés par la présence d'eau liquide [HSdPB09, LWH07]. Or, en fonctionnement normal d'une PEMFC, l'oxygène présent à la cathode réagit avec les protons qui ont traversé la membrane, et avec les électrons passés par le circuit électrique externe, pour former de la vapeur d'eau. Au delà de la pression de vapeur saturante dans le compartiment cathodique ou anodique de l'eau liquide peut se former.

Dans ce travail de thèse, ce problème a été contourné en créant des micro-capteurs capables de détecter le passage d'eau liquide dans les canaux des plaques bipolaires. L'objectif est d'étudier les conditions d'apparition et d'écoulement de l'eau liquide afin de prévenir le noyage de la cellule.

III.2.1 Principe de fonctionnement

La méthode développée est basée sur le principe de mesure de conductivité des liquides, couramment utilisée dans les laboratoires [Dea95]. La cellule de mesure immergée dans la solution à analyser est constituée de deux électrodes qui se font face. Une différence de potentiel est appliquée aux électrodes, faisant migrer les ions contenus dans la solution, ce qui a pour effet de conduire le courant électrique. D'après la loi d'Ohm, l'intensité du courant conduit dépend de la différence de potentiel appliquée aux électrodes et de la résistance de la solution présente entre ces électrodes. L'inverse de la résistance de la solution est appelée conductance, notée G, et s'exprime en S ou Ω^{-1}.

$$G = \gamma \frac{A}{d} \tag{III.1}$$

où γ est la conductivité spécifique, exprimée en $S.cm^{-1}$, A est la surface des électrodes en cm^2 et d la distance qui les sépare en cm. Le rapport $\frac{d}{A}$ est appelé constante de cellule, car il dépend uniquement de la géométrie de la cellule de mesure. Cependant, il n'est généralement pas déterminé par calcul d'après les caractéristiques géométriques car il existe des fuites de champ électrique au bord des électrodes [MB05], ce qui rend l'estimation par calcul géométrique peu précise. C'est pourquoi sa valeur est déduite de la mesure d'une solution étalon de conductivité connue.

L'idée développée dans ce travail de thèse est d'utiliser le principe des cellules de mesure de conductivité pour détecter le passage d'eau liquide dans les canaux d'alimentation en gaz des PEMFC [CBF+08]. En effet, l'eau liquide, même très pure, contient toujours quelques ions susceptibles de conduire l'électricité (H_3O^+ et HO^- issus de la décomposition d'H_2O), tandis que les gaz sont de très bons isolants électriques. Ainsi, une telle cellule de mesure adaptée aux canaux des PEMFC permettrait de déterminer si l'eau présente est exclusivement à l'état gazeux ou en partie à l'état liquide.

Habituellement, les appareils de mesure de conductivité ont des électrodes dont la surface est de l'ordre du cm^2 et distantes d'environ 1 cm [Dea95]. Or, les canaux des piles étudiées au LRGP ont une largeur de $0,7$ mm et une profondeur de $0,7$ mm également. Il a donc fallu miniaturiser le dispositif. Pour que la cellule de mesure recréée ne modifie pas la géométrie du canal, ni ne gêne les écoulements, gazeux ou liquides, les deux électrodes doivent être plaquées sur les parois latérales, comme l'illustre la Figure III.3. Selon ce principe, les électrodes sont distantes de la largeur du canal, soit $0,7$ mm et ont une surface de $0,3 \times 5$ mm, ce qui représente une constante de cellule théorique de $4,7$ cm^{-1}. Cette valeur est comparable à celle des cellules de laboratoire, qui sont de l'ordre de 10 cm^{-1} [Dea95], ce qui est important pour la sensibilité du capteur.

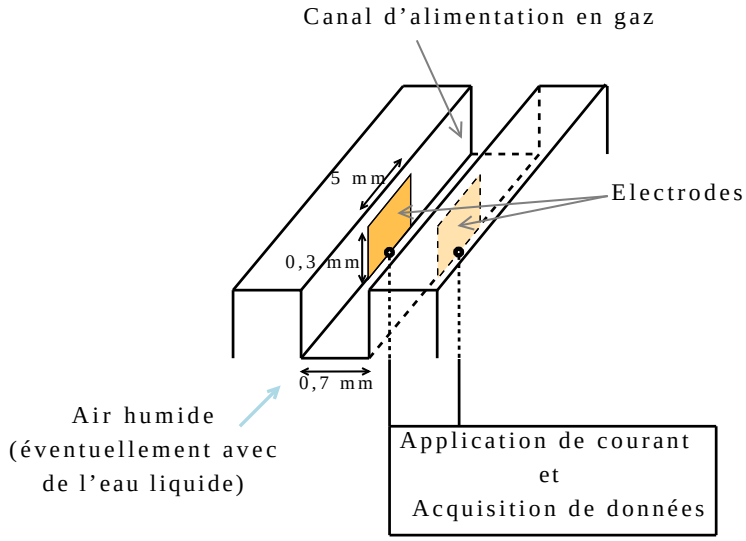


FIG. III.3 – Schéma de principe du montage des électrodes de mesure

Pour que cette méthode soit applicable, il faut que l'eau liquide ait une conductivité supérieure au seuil de détection de la cellule de mesure. Or, l'eau présente dans une pile provient soit de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène, soit de l'humidification de ces gaz en entrée de cellule. Elle est donc très peu chargée en ions, mais des mesures de conductivité réalisées sur de l'eau sortant d'une cellule en fonctionnement nominal [FLBBL09] ont donné des valeurs entre 5 et 10 $\mu S.cm^{-1}$, ce qui correspond à la conductivité d'une solution entre 4 et 8.10^{-5} $mol.L^{-1}$ de NaCl. Ces valeurs sont faibles, mais suffisantes pour être mesurées, et l'eau peut donc être détectée par le micro-capteur. L'eau déminéralisée ayant une conductivité similaire convient pour tester le dispositif.
Pour vérifier la faisabilité de la méthode, un micro-capteur a été fabriqué et introduit dans un canal usiné dans une plaque en graphite, puis inclus dans un montage hors pile.

III.2.2 Fabrication d'un micro-capteur

La contrainte principale dans la réalisation du capteur est l'isolation électrique. En effet, le fonctionnement d'une pile à combustible implique l'utilisation de plaques bipolaires conductrices d'électrons. Pour les besoins de la mesure, les électrodes du capteur doivent être isolées électriquement, à la fois de la plaque, et entre elles. C'est pourquoi elles ont été faites à partir d'un support servant habituellement à la fabrication de circuits imprimés, constitué de résine époxy (environ $0,4$ mm d'épaisseur) recouverte d'une couche de 70 μm de cuivre (Figure III.4). Ce type de support est pratique car le cuivre est déjà fixé à la résine isolante et c'est un métal qui conduit très bien l'électricité. Il est donc parfaitement adapté à la réalisation du micro-capteur et aux essais hors pile. Par contre, en pile, la couche de cuivre risque d'être oxydée à cause du potentiel électrochimique auquel elle est exposée (paragraphe III.5.2). Ainsi, les électrodes des micro-capteurs implantés dans une cellule en fonctionnement sont recouvertes d'une couche d'or de quelques μm par dépôt électrochimique, réalisé par l'entreprise Eurocircuits.

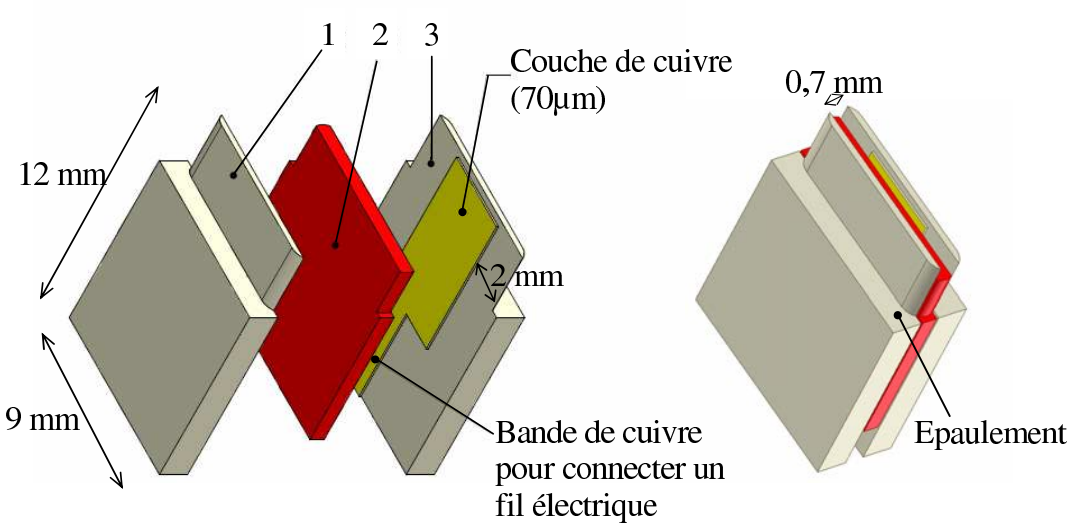


FIG. III.4 – Vue éclatée et assemblage des trois éléments constitutifs d'une paire d'électrodes

Les parties 1 et 3 sont parfaitement identiques. Des pièces de 9 mm x 12 mm ont été découpées dans la plaque à circuit imprimé. Une bande de 2 mm de cuivre a été enlevée de chaque côté, pour éviter tout contact entre le cuivre et le graphite, ainsi que $0,3$ mm en haut, car en pile la GDL qui ferme le canal se positionne au-dessus du capteur. Sur la moitié inférieure de ces pièces, seule une bande de cuivre d'environ 2 mm de large a été conservée afin d'y souder un fil électrique permettant la liaison avec la chaîne de mesure. L'isolation électrique entre les deux électrodes est assurée par un morceau de résine époxy (pièce n°2 sur la Figure III.4) de $0,7$ mm de large, 9 mm de long et environ 7 mm de haut. Lors de l'assemblage, le bord supérieur de cette pièce se retrouve à $0,7$ mm sous le bord supérieur des pièces 1 et 3. Ceci permet de recréer la partie du canal enlevée dans le graphite pour laisser place au capteur (Figure III.4 gauche et Figure III.5), avec au fond de la résine isolante et sur les parois latérales les électrodes en cuivre, dont la surface utile est de 5 mm x $0,3$ mm. Les trois pièces sont collées ensemble avant montage dans le canal, pour permettre une manipulation plus aisée, ainsi qu'une plus grande précision d'assemblage.
Cette partie du travail a été réalisée par Mathieu Weber, responsable du SIEL eu LRGP.

III.2.3 Introduction dans une plaque en graphite

Le micro-capteur est inséré dans un canal gravé dans une plaque en graphite (Figure III.5). Le canal a une largeur de $0,7$ mm et une profondeur de $0,7$ mm, ces dimensions étant celles des piles couramment étudiées au laboratoire. En son milieu, un fraisage oblong de 9 mm de long a été réalisé pour accueillir le capteur (Figures III.5 et III.6) qui a été usiné par l'entreprise Graphitech pour s'y ajuster. Comme le montre la Figure III.4 cette taille

nécessaire crée un épaulement de chaque côté du capteur qui vient s'appuyer au fond du fraisage cylindrique prévu à cet effet, à l'arrière de la plaque en graphite (Figure III.6). Ainsi les électrodes ne subissent pas de contraintes mécaniques à l'intérieur du canal et l'espace créé par le fraisage cylindrique facilite le montage. Celui-ci a été rempli de colle Araldite®, après mise en place du micro-capteur, pour assurer sa stabilité et l'étanchéité vis-à-vis de l'air et de l'eau qui circuleront par la suite dans le canal.

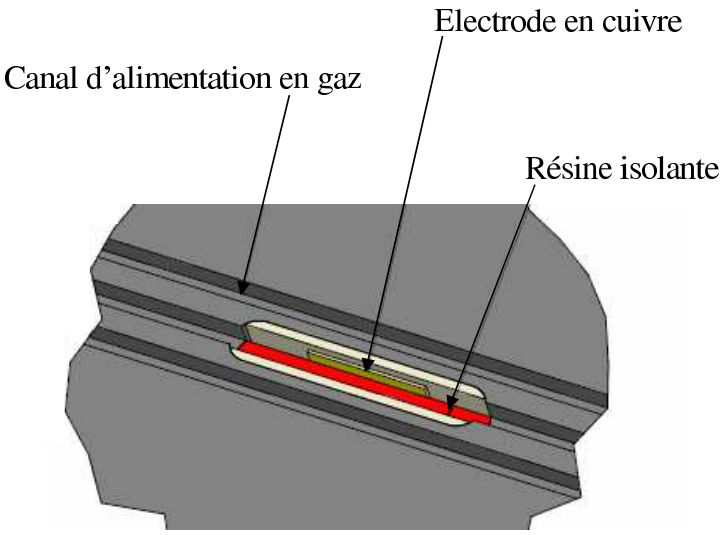


FIG. III.5 – Montage d'une paire d'électrodes dans un canal usiné dans une plaque en graphite

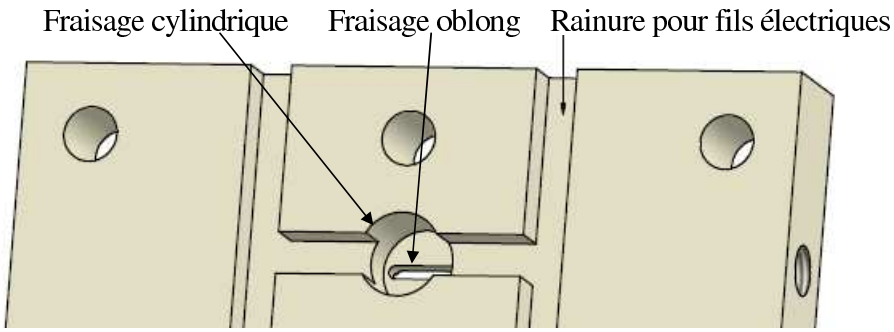


FIG. III.6 – Vue arrière de la plaque en graphite usinée pour accueillir un capteur

Enfin, deux rainures de section rectangulaire ont été réalisées à l'arrière de la plaque pour y loger les fils de connexion des électrodes avec la chaîne de mesure (Figure III.6) et éviter de les pincer entre la plaque en graphite et la plaque collectrice de courant lors du montage en pile.

III.2.4 Acquisition des données

Les fils électriques du micro-capteur sont reliés à une carte d'acquisition mise au point par Mathieu Weber dont le composant principal est un AD5993 (Analog Devices, Inc.) [Dev08]. Ce composant a été choisi car il délivre une tension alternative. En effet, si un courant continu était appliqué entre les deux électrodes du micro-capteur (Figure III.3) il y aurait un risque d'électrolyse de l'eau et de polarisation [MB05], ce qui pourrait créer des courants électriques parasites au sein de la PEMFC. Le fait d'appliquer une tension alternative à l'une des électrodes évite ces problèmes.

Le composant mesure l'impédance du fluide présent entre les électrodes du micro-capteur, c'est-à-dire sa résistance au passage d'un courant alternatif. Cela correspond à l'inverse de la conductivité décrite dans le paragraphe (III.1), mais convient pour cette application car le but est de déterminer l'état de l'eau présente dans les canaux de la pile, et non de mesurer sa conductivité. L'eau liquide conduisant l'électricité, l'impédance mesurée en sa présence est très inférieure à celle de la vapeur.

AD5993 est constitué d'un générateur de fréquence, qui est un noyau DDS (Direct Digital Synthesis), combiné à un processeur DSP (Digital Signal Processing) qui traite l'information reçue. Le noyau DDS génère une tension sinusoïdale, dont la fréquence, à choisir entre 1 et 100 kHz, est gérée par une horloge interne. L'amplitude de la sinusoïde crête à crête (Output Excitation Voltage) est de $0,97\ V$, autour d'une tension de base de $0,76\ V$, car le DDS ne permet pas de générer des tensions négatives. Ensuite, un convertisseur numérique-analogique (DAC) alimente la première électrode du micro-capteur et le signal traverse le fluide présent dans le canal (liquide ou gaz humide) jusqu'à la deuxième électrode qui fait le lien avec la chaîne de traitement.
Le signal capté étant une intensité, il passe par un PGA (Programmable Gain Amplifier) qui le transforme en tension et l'amplifie. Le gain est déterminé par une résistance, elle-même choisie lors de l'installation du composant, pour que le signal en tension sortant soit dans la gamme du convertisseur analogique-numérique (ADC) qui intervient juste après. Les données sont enfin prêtes pour que le DSP procède à la transformation de Fourier discrète, dont l'expression générale est donnée en III.2.

$$X\left(f\right) = \sum_{n=0}^{N-1} x\left(n\right) \exp(j2\pi f \frac{n}{N}) \tag{III.2}$$

$X(f)$ est la puissance du signal d'excitation à la fréquence f. $x(n)$ est la valeur en sortie de l'ADC.
Le composant est capable de réaliser 10^6 échantillons par seconde. La mesure d'impédance, nécessitant $N = 1024$ échantillons, prend donc environ $1\ ms$. Le résultat $X(f)$ est stocké dans une mémoire sur deux fois 16 bits, représentant sa partie réelle R et sa partie imaginaire I.

Le module de l'impédance mesurée est égal à l'inverse du module obtenu par la transformation de Fourier discrète, $\sqrt{R^2 + I^2}$, multiplié par le gain déterminé grâce à la calibration préalable du capteur. Il est également possible de déterminer la phase de l'impédance mesurée : $\varphi = \tan^{-1}\left(\frac{I}{R}\right)$.
La valeur maximale de l'impédance est fixée à 560 $k\Omega$ lors de la calibration du capteur. Par ailleurs, la fréquence d'excitation choisie est de 5 kHz. Même si cela limite la vitesse des mesures, cette "faible" fréquence est nécessaire pour limiter les interférences avec les fils de connection et le reste de l'électronique. D'après la fiche technique du composant AD5993 [Dev08], l'erreur de mesure dans la gamme choisie (100 $k\Omega$ à 1 $M\Omega$) et pour la fréquence utilisée ($<$10 kHz) ne dépasse pas $0,5\%$.

Une interface a été développée par Mathieu Weber sous TestPoint pour régler les paramètres de mesure et commander son exécution. Cette interface comporte les fonctionnalités suivantes :
- Choix de la fréquence d'excitation
- Choix du pas de temps entre deux points
- Calibration du capteur
- Démarrage et arrêt des mesures
- Tracé en temps réel des courbes de suivi de l'impédance et de la phase
- Affichage en temps réel de la valeur d'impédance mesurée
- Démarrage et arrêt de l'enregistrement des résultats
- Choix du dossier de sauvegarde des résultats

Le terme "impédance" employé ici désigne en réalité le **module** de la mesure. La phase de la mesure a également été observée en temps réel lors des premiers essais (cf. paragraphe III.3.2), mais n'a pas été retenue comme paramètre significatif. En effet, les variations de la phase ne sont pas assez importantes (entre 83° et 86°) et ne coïncident pas avec le passage des gouttes dans le capteur.

III.3 Caractérisation du micro-capteur hors pile

Dans cette partie sont décrits les premiers tests réalisés avec le micro-capteur hors pile. Le but de ces tests est dans un premier temps de montrer la faisabilité de la méthode et, dans un deuxième temps, de caractériser la réponse du capteur avec différents types d'écoulements liquides, afin de les reconnaître en pile.

III.3.1 Montage expérimental

Pour tester la capacité du micro-capteur à détecter la présence d'eau liquide, le montage représenté par la Figure III.7 a été réalisé. La plaque en graphite, évoquée dans le paragraphe III.2.3, est un carré de 10 cm de côté. Le canal gravé dedans a une longueur de 3 x 5 cm et le capteur est inséré à $7,5$ cm de l'entrée du canal.

La plaque en graphite, équipée du capteur, est placée entre deux plaques transparentes en plexiglas. Celle de derrière protège le graphite, qui est assez fragile, ainsi que les fils électriques (E sur la Figure III.7) reliant le capteur à la chaîne d'acquisition de données.

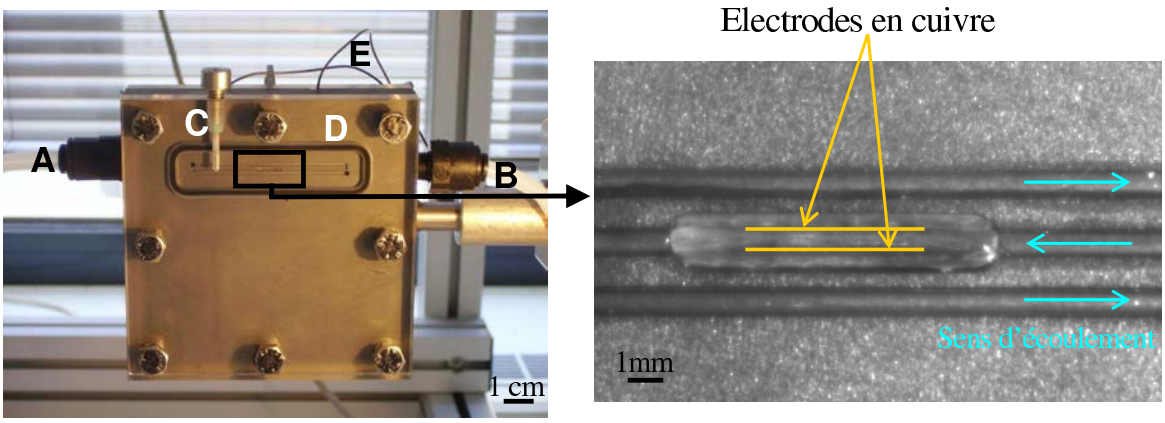


FIG. III.7 – Montage expérimental destiné aux premiers tests de la paire d'électrodes

La plaque transparente placée devant le dispositif a plusieurs fonctions : elle ferme le canal et permet de visualiser l'écoulement d'eau. Un micro-canal a été usiné dans cette plaque (C) pour accéder au canal de la plaque en graphite, comme le montre la Figure III.8. Ce micro-canal est fermé par un septum et permet, à l'aide d'une micro-seringue, d'injecter des gouttes d'eau pour l'expérience. Un joint assure l'étanchéité à l'air et à l'eau (D).
Ce système est monté verticalement pour faciliter l'installation d'une caméra rapide numérique CamRecord 600 (Optronis). En effet, l'expérience ici consiste à injecter dans un flux d'air sec des gouttes d'eau déminéralisée (A : entrée de l'air sec et B : sortie de l'air transportant les gouttes injectées). L'impédance est enregistrée en continu et ses variations sont confrontées aux images de la caméra rapide pour valider le fonctionnement du micro-capteur.

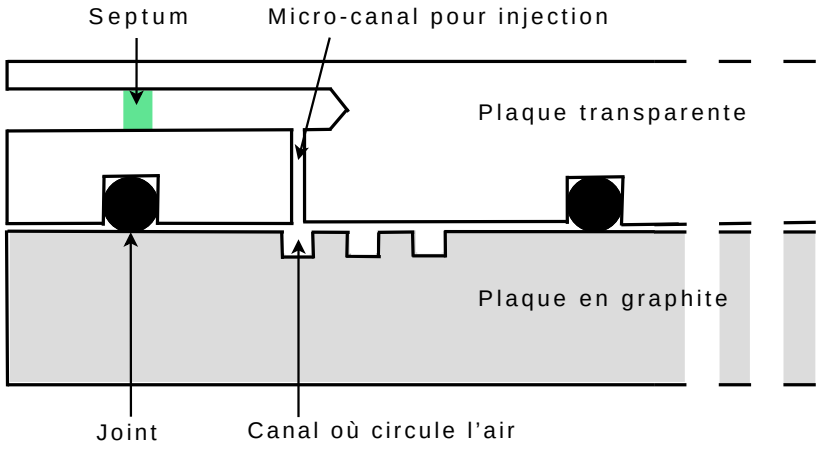


FIG. III.8 – Schéma en coupe du système d'injection des gouttes dans le canal

Le débit d'air sec choisi est de 42 $NmL.min^{-1}$ (soit $v = 1,55m.s^{-1}$) car il correspond au débit nécessaire à une PEMFC de 25 cm^2 de surface active pour délivrer un courant de 1 A, soit $0,04$ $A.cm^{-2}$ avec un coefficient d'excès stoechiométrique $\lambda_{O_2} = 3$. Cette densité de courant est faible et n'est pas celle demandée aux cellules commerciales, mais

un débit trop grand empêcherait la formation des bouchons d'eau dans le canal et donc leur observation.
Comme déjà mentionné dans le paragraphe III.2.1, l'eau présente dans une PEMFC est très faiblement conductrice. Ainsi, l'eau déminéralisée semble tout à fait indiquée pour simuler les conditions d'une pile en fonctionnement.

III.3.2 Premières observations

Lorsque le canal est totalement sec, l'impédance mesurée par le micro-capteur est égale à 560 $k\Omega$, ce qui correspond à la valeur de calibration du capteur (cf. paragraphe III.2.4). Par contre, si le canal est déjà mouillé, la valeur de départ peut être un peu plus faible. C'est le cas sur la Figure III.9 représentant un suivi d'impédance qui commence après d'autres tests. La valeur de départ y est égale à 500 $k\Omega$. Quelle que soit la valeur initiale, le passage d'une goutte d'eau provoque une chute brutale et importante de l'impédance.

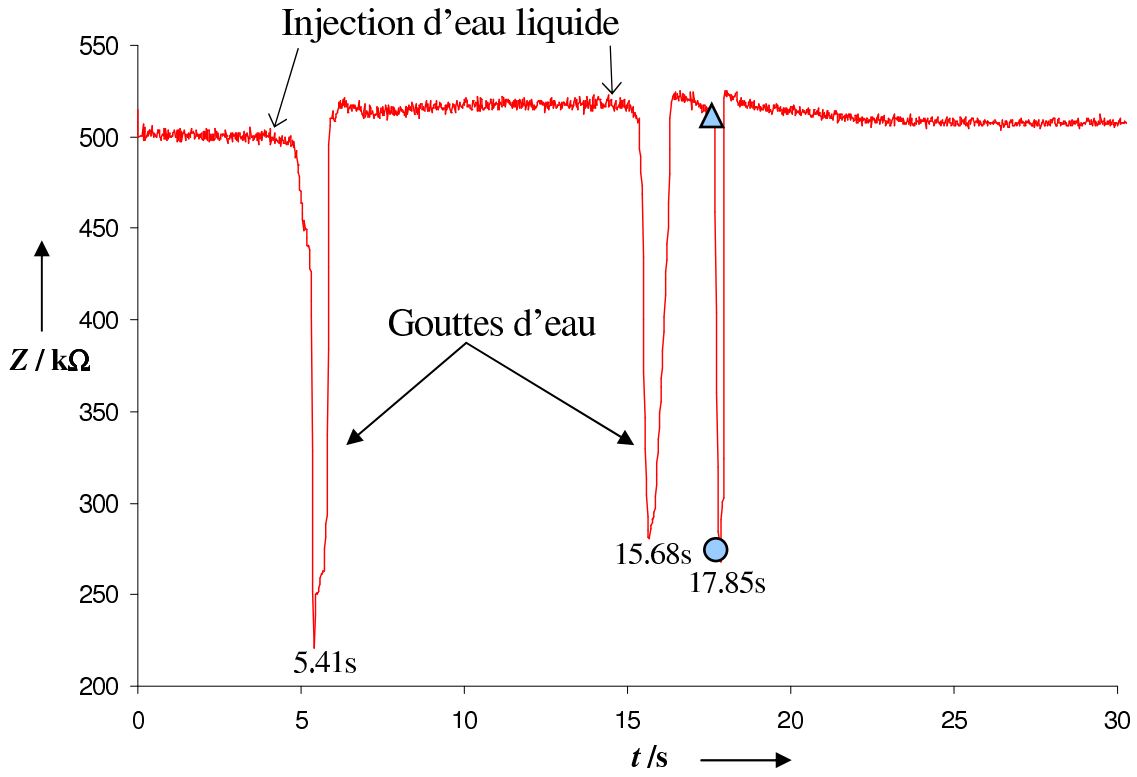


FIG. III.9 – Réponse du capteur au passage de gouttes ($Q_{air} = 42\ NmL.min^{-1}$) [CBF+08]

Dans le cas de la Figure III.9, la première goutte ($10\mu L$) est injectée environ 4 secondes après le début de l'enregistrement ($t = 4\ s$). L'impédance chute et remonte très rapidement, ce qui correspond exactement au laps de temps pendant lequel les électrodes du micro-capteur sont mouillées, d'après les images enregistrées par la caméra rapide. Cette variation brutale d'impédance provoquée par un écoulement d'eau liquide est appelée "pic" par la suite.

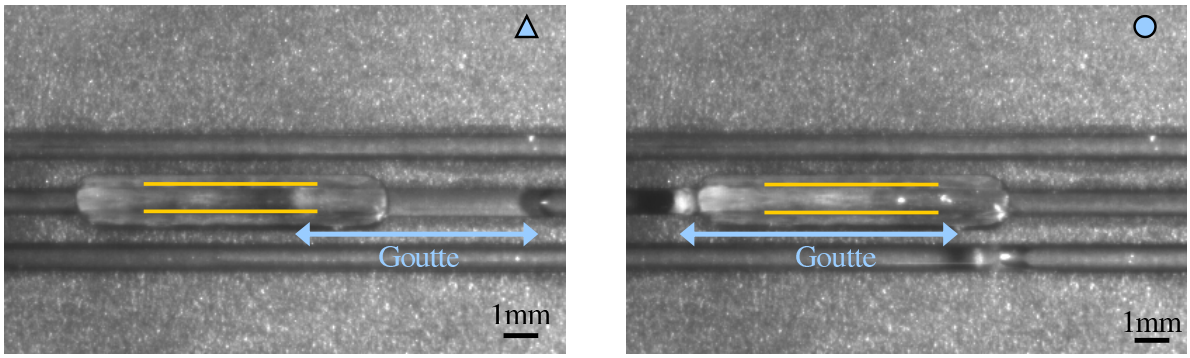


FIG. III.10 – Photos prises grâce à la caméra rapide numérique (gauche-triangle : goutte entrant dans le capteur au bout de $17,58\ s$; droite-cercle : goutte occupant tout l'espace entre les électrodes du capteur au bout de $17,85\ s$)

La seconde goutte de $10\mu L$, injectée à $t = 14\ s$, se sépare en deux plus petites gouttes pendant son trajet vers le capteur. Bien que les deux gouttelettes soient séparées par moins d'une seconde, elles génèrent deux pics parfaitement distincts. Entre ces deux pics, l'impédance retrouve sa valeur initiale, ce qui montre que le capteur est capable de distinguer deux gouttes qui se suivent et qu'il est stable.
Une fois encore, les variations d'impédance concordent parfaitement avec les observations faites grâce à la caméra rapide. La partie gauche de la Figure III.10, représentée par le triangle sur la Figure III.9 montre la deuxième gouttelette arrivant sur le micro-capteur, mais ne mouillant pas encore ses électrodes. L'impédance mesurée est encore haute. La photo de droite de la Figure III.10 montre la même gouttelette quelques dixièmes de seconde plus tard, occupant tout l'espace entre les électrodes du capteur. L'impédance mesurée à ce moment là est symbolisée par le cercle sur le graphique III.9 ; elle correspond au minimum des valeurs mesurées. Ces phénomènes sont très rapides et un pas de temps de 20 à 40 ms est nécessaire pour visualiser les pics d'impédance.

Grâce à la répétition des essais des dizaines de fois, le comportement général du capteur peut être observé. En effet, l'impédance commence à chuter exactement au moment où de l'eau liquide arrive entre les électrodes pour créer un contact électrique, et elle commence à remonter dès que l'eau s'écoule hors du capteur. Dans une cellule de conductivité classique, il y a proportionnalité entre l'aire des électrodes et la valeur mesurée (équation III.1). Ici la valeur de l'impédance mesurée a tendance à être plus faible lorsque la surface mouillée est plus grande, mais aucune corrélation n'a pu être établie. En effet, la valeur absolue de l'impédance n'est pas fiable. Par exemple, le minimum d'impédance correspond toujours au remplissage total du capteur par l'eau, mais il n'a pas deux fois de suite la même valeur d'impédance. De même, la valeur initiale de l'impédance peut varier d'un essai à l'autre. Ceci n'est pas gênant pour l'utilisation envisagée du capteur, puisque son but premier est de détecter la présence d'eau liquide et non de la quantifier, ni de mesurer sa conductivité.

La largeur des pics varie également d'un essai à l'autre, comme le montre la Figure III.11, et cela pour plusieurs raisons.

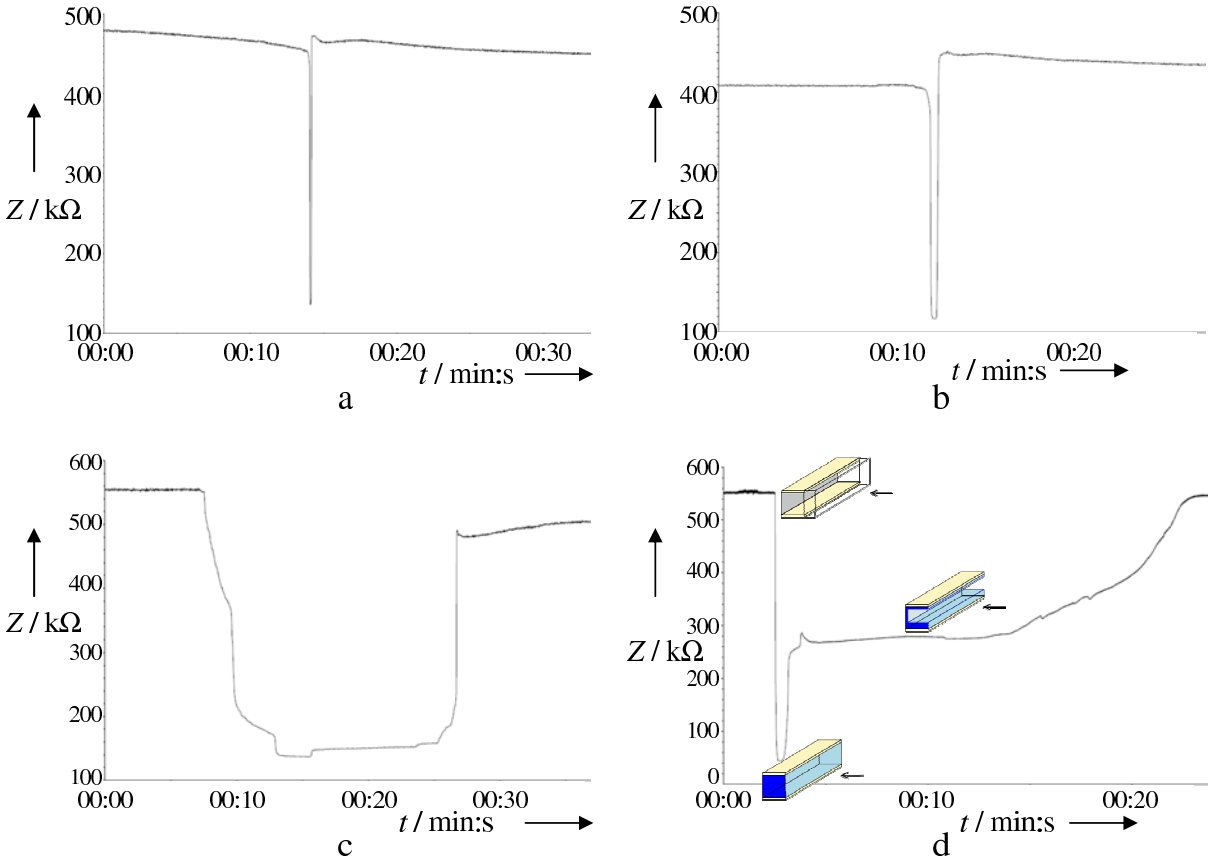


FIG. III.11 – Exemples de courbes d'impédance pour différentes gouttes [CDB+09]. a : goutte de 6 μl ; b : goutte de 10 μl ; c : goutte de 6 μl arrêtée dans le capteur ; d : goutte restée en partie dans le capteur et séchée progressivement

A la même vitesse, une goutte de plus grand volume provoque un pic d'impédance plus large, car elle mouille les électrodes du capteur pendant plus longtemps. La courbe III.11a résulte du passage d'une goutte de 6 μL à la même vitesse que la goutte de 10 μL qui a donné la courbe III.11b. Dans le premier cas, le pic dure moins d'une demi-seconde, alors que le deuxième dure un peu plus d'une seconde.
La courbe III.11c représente la réponse du micro-capteur lorsqu'une goutte reste bloquée entre ses électrodes. Dans ce cas, la largeur du pic ne donne aucune indication sur la taille du bouchon. En réalité, la pièce insérée entre les électrodes du micro-capteur pour les isoler (Figure III.4) est légèrement rugueuse et peut ralentir les gouttes, voire les arrêter, lorsqu'elle n'est pas suffisamment mouillée. Une mesure de perte de charge dans le canal devrait permettre de distinguer ces différents cas. En effet, lorsqu'un bouchon bloque totalement le canal comme sur la Figure III.11c, la pression de l'air augmente en amont, jusqu'à ce qu'elle soit assez importante pour le pousser.
La forme de la courbe III.11d existe lorsque le canal est totalement sec avant passage de la goutte et que de l'eau reste dans la capteur après son passage. En effet, le passage de la goutte provoque une chute brutale d'impédance, mais une partie de l'eau reste dans le capteur sous forme de film, laissant les électrodes partiellement en contact. La courbe de suivi de l'impédance présente alors un plateau, à une valeur d'impédance intermédiaire

entre le minimum et la valeur initiale, car la surface mouillée des électrodes n'est pas maximale. L'impédance se maintient à ce niveau jusqu'à ce que le canal soit progressivement séché par l'air qui continue de circuler.

III.3.3 Campagne de mesures approfondie

Une campagne de mesures, plus systématique que les premiers tests, a été réalisée afin de caractériser la réponse du micro-capteur en fonction de la vitesse et la taille des gouttes injectées.
La micro-seringue graduée, utilisée depuis le début, permet de connaître avec précision le volume d'eau injecté dans le système, et de le faire varier entre 1 et 10 μL. Pour obtenir différentes vitesses de goutte, il s'agit de faire varier le débit d'air sec, autour de 42 $NmL.min^{-1}$. Cependant, la gamme de débits est limitée car :
- en dessous de 25 $NmL.min^{-1}$, les gouttes injectées n'avancent pas ;
- au-delà de 70 $NmL.min^{-1}$, elles sont atomisées car la vitesse du gaz est trop grande.

Les trois débits appliqués lors des essais sont donc 32, 42 et 52 $NmL.min^{-1}$, dans lesquels ont été injectées des gouttes de 10, 8 et 6 μL. Chaque essai a été répété cinq fois, afin de réduire l'effet des imprécisions dues à la manipulation de très petites quantités d'eau, et d'obtenir suffisamment de résultats pour que l'analyse soit pertinente.
Les quarante-cinq passages de gouttes ont été filmés avec la caméra rapide déjà utilisée précédemment. Ces essais ont apporté de nouvelles informations nécessaires à l'étude du capteur.

Tout d'abord, la taille réelle des gouttes atteignant le capteur a pu être déterminée. En effet, la quantité d'eau injectée (6, 8 ou 10 μL) ne se retrouve pas intégralement dans la goutte détectée par mesure d'impédance. Le dispositif n'étant pas parfaitement étanche, une partie de l'eau s'écoule entre la plaque en graphite et celle en plexiglas. Il est également très probable qu'une partie reste sur les bords du canal sous forme d'un mince film liquide et ne s'écoule qu'avec la goutte suivante. Il était donc important, pour caractériser le fonctionnement du capteur, de connaître la quantité exacte d'eau qui correspond au pic d'impédance observé.

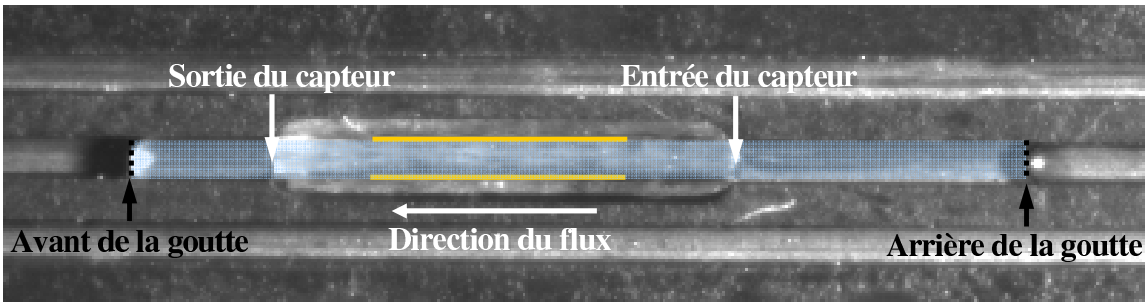


FIG. III.12 – Définition des termes relatifs au capteur et aux gouttes d'eau

Un programme de traitement d'images a été écrit en langage Fortran, afin de calculer les vitesses du front avant et du front arrière de chaque goutte (la définition de ces termes est illustrée par la Figure III.12). Il suffit d'entrer les positions, en pixels, de l'entrée et de la sortie du capteur. Le programme repère les temps de passage du front avant et du front arrière de la goutte à ces endroits. Connaissant la longueur totale du micro-capteur (9 mm), il est aisé d'en déduire les vitesses moyennes des fronts de goutte au sein de celui-ci.

La plupart des gouttes filmées ont une vitesse de front arrière inférieure à celle du front avant. Cela signifie certainement que la présence du capteur ralentit légèrement les gouttes qui le traversent, mais cela ne devrait pas perturber le fonctionnement d'une PEMFC ainsi équipée. Il est aussi possible que du liquide s'écoule en film le long des parois du canal en amont du capteur, venant grossir un peu la goutte. Ceci expliquerait le temps de passage plus long du front arrière.
Les quelques cas pour lesquels le front arrière est nettement plus rapide (3 à 5 fois), correspondent à des gouttes déjà très ralenties avant d'entrer dans le capteur, vraisemblablement parce que les parois du canal sont sèches en amont. Le front avant entre dans le capteur, mais la goutte n'avance plus, puis elle est poussée par l'arrivée d'autres gouttes, ce qui fait que le front arrière des gouttes fusionnées passe très rapidement. Ces cas ont été écartés de l'analyse des résultats, car ils ne correspondent pas au comportement d'une goutte isolée.

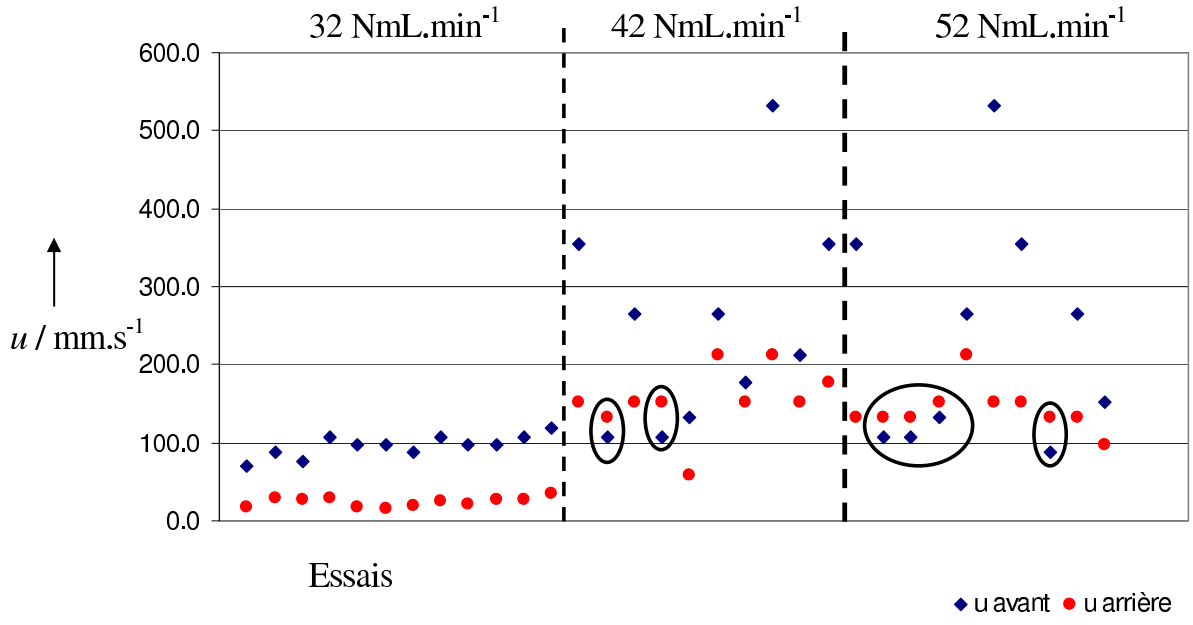


Fig. III.13 – Comparaison des vitesses de front avant et de front arrière, pour les essais analysés

Le graphique III.13 représente les vitesses du front avant et du front arrière pour les essais qui ont été retenus. Les points entourés correspondent à quelques cas où la vitesse du front

arrière est légèrement supérieure à celle du front avant (entre 1,1 et 1,5 fois). Ils n'ont pas été écartés de l'exploitation des données, car les films correspondants montrent qu'il s'agit de gouttes uniques, avançant de façon régulière. Par ailleurs, l'écart entre les deux vitesses est inférieur à l'écart observé dans la majorité des autres essais retenus.

Ce graphique permet de remarquer que les vitesses des gouttes sont quasiment constantes pour les essais à 32 $NmL.min^{-1}$, alors qu'elles varient beaucoup lors des essais avec des débits de gaz supérieurs. Cela vient certainement du fait que la cellule pilote n'est pas parfaitement étanche. Selon la conception initiale de cette cellule, un joint torique devait remplir cette fonction, mais il créait un espace trop important entre les plaques en graphite et en plexiglas de sorte que l'eau s'étalait au lieu de rester dans le canal. Il a donc été décidé de retirer ce joint afin d'obtenir un meilleur contact entre les plaques, mais ce contact n'est toujours pas parfait et l'air doit probablement fuir lorsque le canal est bouché par de grosses gouttes. Par conséquent, le débit d'air restant dans le canal pour pousser les gouttes n'est ni constant ni connu. Les fuites sont d'autant plus importantes et variables que le débit d'air est grand.

III.3.4 Mise en évidence d'un paramètre caractéristique : le temps de séjour des gouttes

Le paramètre qui combine vitesse et taille de goutte est le temps de séjour dans le capteur. Pour expliquer son calcul, il faut se référer aux schémas de la Figure III.14, qui représentent en quatre étapes le passage d'une goutte entre les électrodes du capteur.

Sur les courbes représentant l'impédance mesurée par le capteur au cours du temps, la largeur du pic t_{pic} peut être définie comme le temps écoulé entre le moment où l'impédance commence à diminuer, et le moment où elle retrouve sa valeur initiale. Donc, d'après les notations de la Figure III.14, $t_{pic} = t4 - t1$. Or, entre $t1$ et $t4$, le front de goutte considéré (avant ou arrière) parcourt la distance L, somme de la longueur des électrodes (5 mm) et de la longueur de la goutte elle-même.

$$L = L_{electrodes} + L_{goutte} \tag{III.3}$$

Si u est la vitesse de la goutte à l'intérieur du capteur, alors le temps mis par la goutte pour parcourir la distance L est :

$$\tau = \frac{L}{u} \tag{III.4}$$

Les fronts de goutte avant et arrière n'ayant pas la même vitesse, deux temps de séjour différents peuvent être définis.

$$\tau_{avant} = \frac{L}{u_{frontavant}} \qquad \text{et} \qquad \tau_{arriere} = \frac{L}{u_{frontarriere}}$$

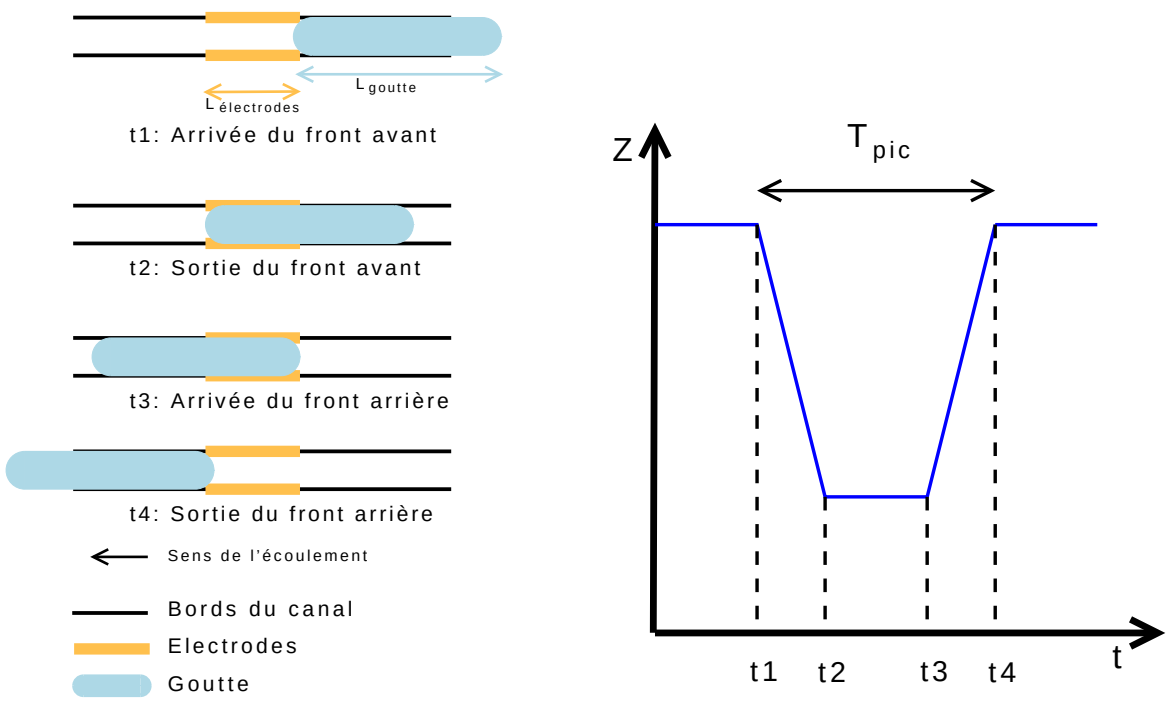


FIG. III.14 – Schémas représentant les étapes du passage d'une goutte entre les électrodes du capteur et la réponse attendue

Mais la largeur des pics d'impédance tenant compte à la fois du front avant et du front arrière des gouttes, il semble plus approprié de définir un temps de séjour moyen τ_{moy} tel que :

$$\tau_{moy} = \frac{1}{2}\left(\frac{L}{u_{frontavant}} + \frac{L}{u_{frontarriere}}\right) \tag{III.5}$$

Le graphique III.15 met en évidence la relation linéaire entre largeur de pics et temps de séjour moyen dans le capteur, pour les essais retenus. Le coefficient de corrélation de 0,94 valide la régression linéaire, ce qui est logique, puisque le cas idéal correspond à $t_{pic} = \tau_{moy}$. Cependant, la pente de la droite est supérieure à 1, ce qui signifie que le temps de séjour serait sous-estimé, à cause d'une mauvaise évaluation de la longueur des gouttes. Cette hypothèse est plausible, puisque cette longueur a été déterminée à partir des images de la caméra rapide et que les ménisques de chaque côté de la goutte, dus aux forces de capillarité dans le canal, induisent une erreur assez importante.

La seule façon de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse est de comparer les images de la caméra rapide avec le suivi d'impédance de façon plus minutieuse. C'est pourquoi les images et le tracé de la courbe ont été synchronisés, grâce à Matlab, recréant une animation dont quatre images importantes sont présentées en Figure III.16.

- L'image "a" montre que l'impédance diminue exactement au moment où l'eau mouille le cuivre. Ainsi, le premier temps repéré pour le calcul de t_{pic} correspond bien à l'établissement du contact électrique entre les électrodes du micro-capteur.

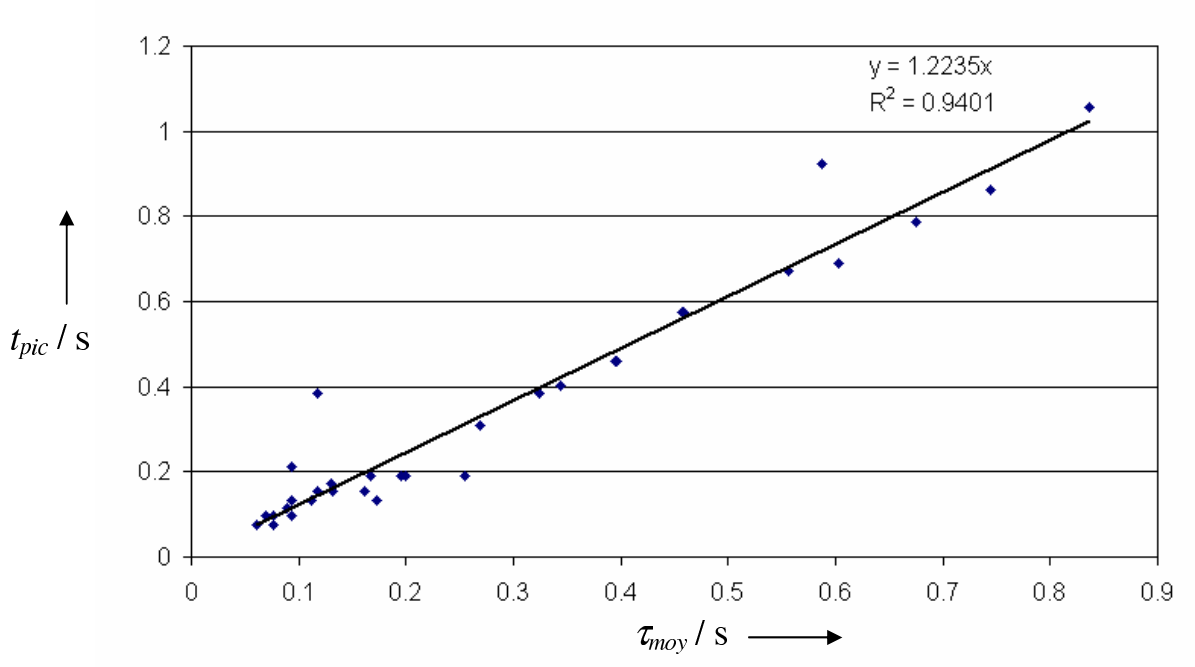


FIG. III.15 – Relation entre largeur des pics et temps de passage

- Sur l'image "b", l'impédance est à sa valeur minimale, alors que l'eau ne semble pas remplir totalement l'espace entre les électrodes. La mesure reste à son plus bas niveau alors que la goutte commence à s'écouler hors du capteur.
- Sur l'image "c", la goutte semble ne plus mouiller le cuivre, mais l'impédance n'a pas encore retrouvé sa valeur initiale. Ceci montre que de l'eau, non visible sur l'image, est encore présente entre les électrodes du capteur.
- Comme le montre l'image "d", l'impédance finit par retrouver son niveau initial, alors que la goutte a déjà parcouru les 2 mm qui séparent le bord des électrodes de la sortie du capteur. Ainsi, le deuxième temps retenu pour calculer T_{pic} ne correspond pas exactement au moment où le front arrière de la goutte ne mouille plus le cuivre. Cela signifie que le front arrière, pris comme référence car facilement repérable sur les images, ne correspond pas exactement à la fin de la goutte.

La longueur des gouttes a donc bien été sous-estimée à cause de la difficulté à définir précisément leurs frontières. Une petite quantité d'eau doit suivre la goutte sous forme de film, invisible sur les images et donc non quantifiable, qui maintient le contact électrique entre les électrodes du capteur, alors que la partie visible de la goutte est déjà sortie du capteur.
Malgré tout, l'information donnée par le suivi d'impédance est conforme aux attentes, puisque les pics sont synchronisés avec le passage des gouttes observées grâce à la caméra rapide. Le détecteur d'eau liquide fonctionne, même s'il n'est pas capable de renseigner sur la taille exacte des gouttes.

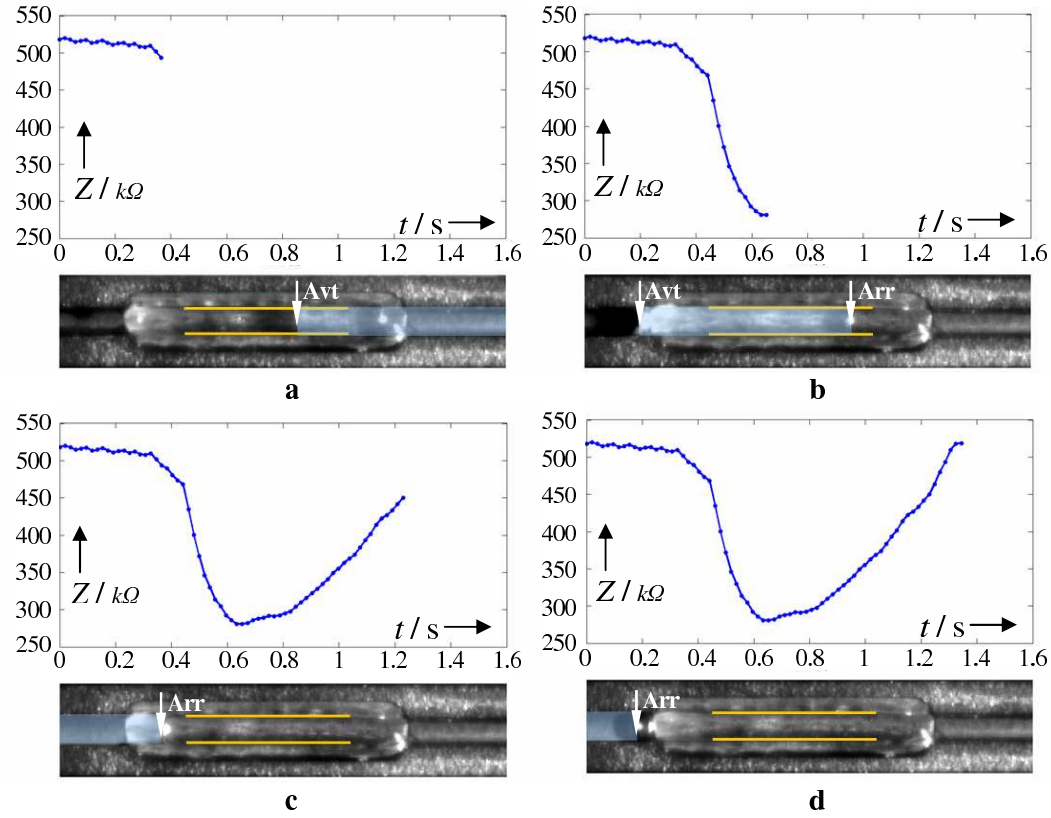


FIG. III.16 – Quatre images d'une goutte passant dans le capteur et mesure d'impédance correspondante ($Q_{air} = 42\ NmL.min^{-1}$; $V_{goutte} = 3\ \mu L$)

III.3.5 Détection de très petites gouttes

Jusqu'ici, les essais ont démontré que le principe de fonctionnement du capteur était valable, mais ils n'ont pas été réalisés dans des conditions représentatives d'une PEMFC. En effet, dans une pile en fonctionnement, l'eau liquide n'est pas toujours présente sous forme de grosses gouttes, comme celles injectées précédemment. Comme elle est produite par la réaction électrochimique, elle apparaît progressivement le long du canal. Selon les conditions de débit, pression et température, différents régimes d'écoulement peuvent être observés [LGM06], des micro-gouttelettes libres au bouchon qui bloque le canal, en passant par un écoulement en film d'épaisseur variable le long des parois. Une fois implanté en pile, le micro-capteur doit donc détecter de plus faibles quantités d'eau. De plus, les densités de courant appliquées aux piles commerciales nécessitent des débits d'air beaucoup plus importants [FLBBL09], entraînant l'eau liquide à des vitesses plus grandes.

Afin de se rapprocher de ce qui se passe en pile en termes de quantité d'eau, de taille et de fréquence de gouttes, le montage précédemment utilisé (Figure III.7) a été légèrement modifié. Les nouveaux essais consistent à humidifier de l'air à une température suffisamment importante pour que la vapeur d'eau qu'il contient condense et crée des gouttes dans le canal de la plaque en graphite. Comme précédemment, l'écoulement est filmé parallèlement à la mesure d'impédance.
Pour ces nouveaux essais, la température de la plaque en graphite doit être contrôlée. C'est pourquoi la plaque transparente située à l'arrière du montage a été remplacée par une plaque en laiton supportant un élément chauffant. Un thermocouple inséré dans le canal d'injection de la plaque transparente située à l'avant (Figure III.8) mesure la température du canal et envoie l'information à un régulateur qui gère la puissance de l'élément chauffant. Cette boucle de régulation permet de contrôler la température dans le canal de la plaque en graphite, c'est-à-dire la température à laquelle la vapeur d'eau condense $T_{cond.}$. Quant à la température d'humidification, T_{hum}, elle est également contrôlée, grâce au système d'humidification de l'air décrit dans le paragraphe II.1.3. De plus, un ruban chauffant, enroulé autour de tuyau transportant l'air de l'humidificateur à la cellule de test, évite la condensation de l'eau avant son entrée dans le canal.

a. Calcul de la température d'humidification

Afin de tester le capteur dans des conditions très défavorables, c'est-à-dire une quantité d'eau liquide largement supérieure à celle rencontrée en pile, il a été décidé de faire condenser un débit d'eau $Qm^{liq}_{H_2O} = 6\ g.h^{-1}$. Le débit d'air sec choisi, $Q^{in}_{air} = 672\ NmL.min^{-1}$, correspond au débit nécessaire pour alimenter une pile de 25 cm^2 fonctionnant à $0,54\ A.cm^{-2}$, avec $\lambda_{O_2} = 3$.
Pour pouvoir contrôler parfaitement la température de condensation de l'eau, celle-ci doit être supérieure à la température ambiante. La température de la plaque en graphite est donc fixée à $35^{\circ}C$: $T_{cond.} = 35^{\circ}C$.
Le flux d'air sortant du canal, F^{out}_{air}, est saturé en vapeur d'eau. Le titre molaire de l'eau dans l'air est donc égal au titre molaire à saturation. Soit, $y^{out} = y^{sat}(35^{\circ}C) = \dfrac{P^{sat}(35^{\circ}C)}{P^{tot}}$.
La pression totale P^{tot} est la pression atmosphérique et pour la suite des calculs l'approximation $P^{tot} = 1\ atm$ sera faite.

La pression de vapeur saturante $P^{sat}(35^{\circ}C)$ est donnée par la loi d'Antoine explicitée dans le paragraphe II.3.4 (équation (II.5)).

En considérant que toutes les molécules de gaz (azote, oxygène, eau) se déplacent à la même vitesse dans le canal, $y^{out} = \dfrac{F^{out}_{H_2O}}{F^{out}_{H_2O} + F^{out}_{air}}$. Puis, en appliquant la loi des gaz parfaits à l'air, et sachant que son débit molaire reste constant dans le canal :

$$F^{out}_{H_2O} = \frac{y^{out}}{1 - y^{out}} F^{out}_{air} = \frac{y^{sat}_{35^{\circ}C}}{1 - y^{sat}_{35^{\circ}C}} \frac{P^{tot} Q^{out}_{air}}{\mathscr{R} T_{amb}} \tag{III.6}$$

Comme le but de l'expérience est de condenser $Qm^{liq}_{H_2O} = 6\ g.h^{-1}$ d'eau, il est aisé de calculer le flux molaire de vapeur que doit transporter le flux d'air entrant dans le canal.

$$F^{in}_{H_2O} = F^{out}_{H_2O} + F^{cond.}_{H_2O} \qquad \text{avec} \qquad F^{cond.}_{H_2O} = \frac{Qm^{cond.}_{H_2O}}{\mathscr{M}_{H_2O}} \tag{III.7}$$

Le titre en eau de l'air à l'entrée du canal peut être calculé car :

$$y^{in} = \frac{F^{in}_{H_2O}}{F^{in}_{H_2O} + F^{in}_{air}} \tag{III.8}$$

L'air étant humidifié par saturation à T_{hum}, $y^{in} = y^{sat}(T_{hum}) = \dfrac{P^{sat}(T_{hum})}{P^{tot}}$. Il suffit de faire le calcul inverse pour trouver T_{hum}.

$$T_{hum} = \frac{B}{A - \ln(y^{in} P^{tot})} - C \tag{III.9}$$

Finalement, $T_{hum} = 333\ K = 60^{\circ}C$.

b. Observations

Des essais de condensation ont été menés pendant plus de dix minutes chacun afin de vérifier la capacité de stockage des données. La Figure III.17 présente une partie du suivi d'impédance au cours de l'un de ces essais.
Cette courbe comporte de nombreux pics, dont les plus proches ne sont séparés que de deux secondes. La plupart des pics ont une amplitude plus faible qu'auparavant car les gouttes sont beaucoup plus petites (volume estimé de 2 à 4 μL environ) et n'occupent pas toute la section du canal. Cependant, ces pics ont une largeur de 0,5 à 2 secondes, tout comme les pics observés lors des injections de gouttes plus grosses (Figure III.15). Ainsi, le temps de séjour reste comparable, malgré la grande différence de volume des gouttes. En effet, l'eau ne bouchant pas totalement le canal, la pression en amont n'augmente pas suffisamment pour que les gouttes soient propulsées à une vitesse aussi grande qu'auparavant.
Quelques pics de plus grande amplitude apparaissent périodiquement. Ils correspondent à des gouttes plus lentes qui sont rejointes par d'autres, formant un bouchon plus important. Ce phénomène est facilité par la présence d'un coude en amont du capteur qui freine

beaucoup, parfois jusqu'à l'arrêt, de très petites gouttes, provoquant une accumulation d'eau.
Ces essais ont montré que le micro-capteur est capable de détecter des gouttes plus petites et plus fréquentes, dans un canal qui, comme en pile, ne sèche jamais complètement.

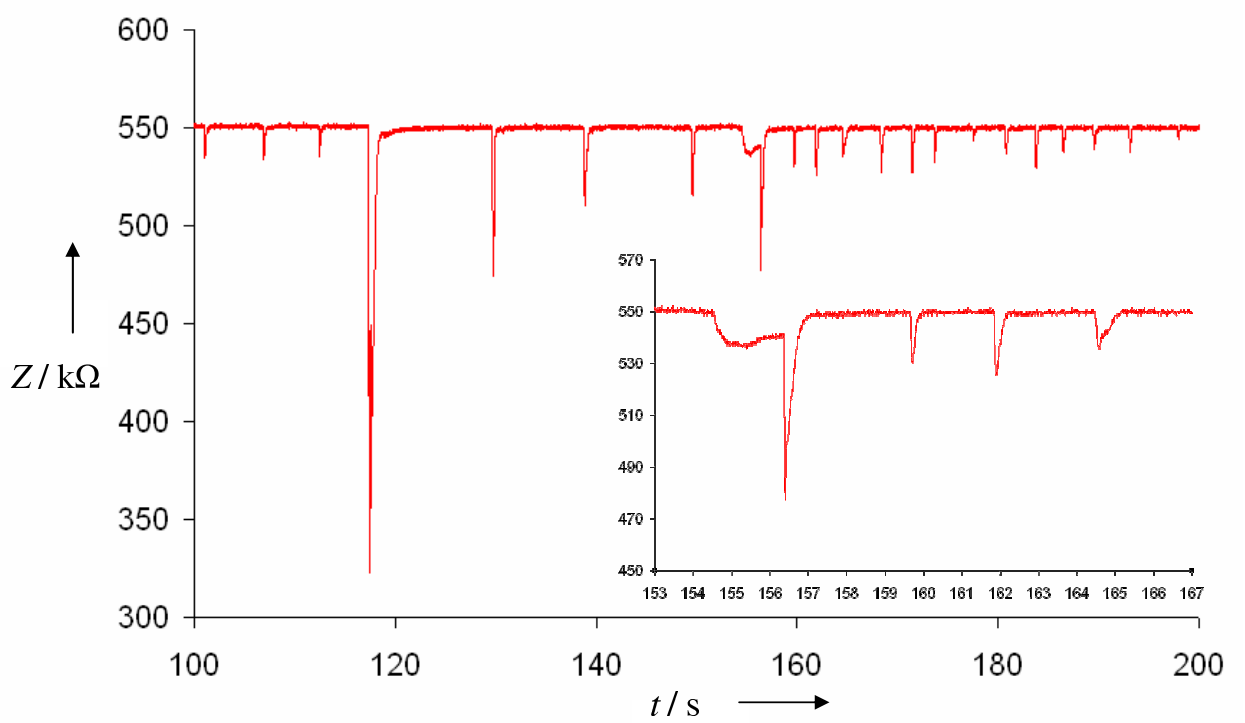


FIG. III.17 – Extrait du suivi d'impédance pendant le test de condensation d'environ 10 min ($Q_{air} = 672\ NmL.min^{-1}$; $Qm^{out}_{H_2O} = 6\ g.h^{-1}$; $T_{cell} = 35^{\circ}C$; $T_{hum} = 60^{\circ}C$)

c. Conditions limites

Afin d'observer des gouttes d'eau encore plus petites, et ainsi tester la limite de détection du capteur, la température d'humidification et le débit d'air ont été diminués, respectivement à $40^{\circ}C$ et 250 $NmL.min^{-1}$. La plaque en graphite n'est plus chauffée $T_{cell} = T_{amb} = 25^{\circ}C$. Dans ces conditions, la quantité d'eau liquide qui condense dans le canal n'est plus que de $0,56\ g.h^{-1}$. La Figure III.18 représente deux images issues d'une animation, réalisée grâce à Matlab, mettant en parallèle le film réalisé avec la caméra rapide et la mesure d'impédance correspondante.

Au départ, l'impédance est plus faible que sur la Figure III.17, ce qui signifie que le canal est déjà mouillé. Ce phénomène, déjà évoqué dans le paragraphe III.3.2, ne perturbe pas les essais.
Les deux images de la Figure III.18 montrent bien de très petites gouttes en amont et en aval de capteur, mais pas à l'intérieur. De même, aucun film réalisé lors de ces essais ne laisse voir de gouttelettes entre les électrodes de la sonde. En réalité, la résine utilisée pour isoler les électrodes entre elles et qui forme ainsi le fond du canal (Figure III.4) a une plus

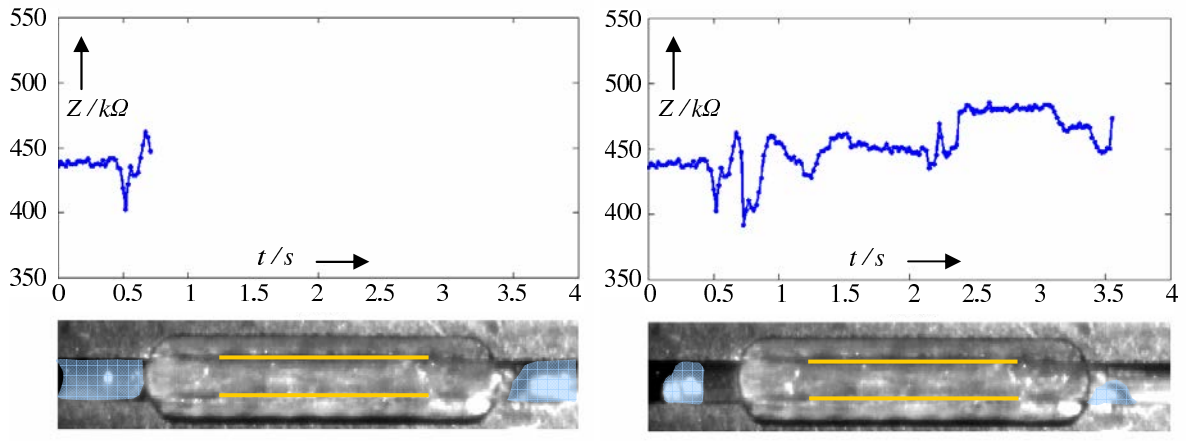


FIG. III.18 – Images de l'essai en condensation et mesure d'impédance correspondante ($Q_{air} = 250\ NmL.min^{-1}$; $T_{cell} = 25°C$; $T_{hum} = 40°C$)

grande rugosité que le canal en graphite, car elle est découpée perpendiculairement aux fibre qui la constituent. Ainsi, les micro-gouttes qui entrent dans le capteur s'étalent, s'y écoulent sous forme de film, mettant tout de même les électrodes en contact électrique, et se reforment à la sortie. Ces "micro-gouttes", dont le volume est inférieur à 1 μL, génèrent des pics d'impédance avec une amplitude comparable aux précédents (Figure III.17), autour de 50 $k\Omega$, malgré un temps de séjour très court d'environ $0,25\ s$.

III.3.6 Validation de la méthode

Les essais présentés dans cette partie prouvent que le prototype de micro-capteur est bien capable de détecter des gouttes d'eau, et ce dans différentes conditions.

Les injections de gouttes ne sont pas représentatives des conditions d'une PEMFC, mais sont nécessaires en première approche. Le fait que les pics d'impédance correspondent parfaitement aux passages des gouttes, observés grâce aux films rapides, montre que le principe même du micro-capteur est réalisable. La répétition des injections a permis de caractériser la réponse du capteur pour différentes quantités d'eau injectées et différents débits d'air sec. La relation entre largeur des pics d'impédance et temps de séjour des gouttes mise en évidence sera très utile en pile car l'observation directe ne sera alors plus possible.
Néanmoins, la notion de temps de séjour combine deux paramètres importants, que sont vitesse et taille de gouttes, et ce système ne permet pas de les identifier indépendamment. Une solution serait d'introduire un deuxième capteur très proche du premier, pour pouvoir considérer la vitesse de goutte comme constante entre les deux. Le suivi d'impédance des deux capteurs indiquerait le temps que met une goutte à franchir la distance qui les sépare et donc, indirectement, sa vitesse.

La condensation de la vapeur d'eau à l'intérieur du canal produit des gouttes plus petites et plus fréquentes, se rapprochant ainsi du type de gouttes rencontré en pile. Les films réalisés avec la caméra rapide confirment que les pics d'impédance sont bien le signe du passage des gouttes dans le capteur, même lorsque celles-ci sont si petites qu'elles deviennent à peine visibles sur les images. Le paramètre temps de séjour défini grâce aux essais d'injection reste valable pour la condensation, et donc en pile, car il garde le même ordre de grandeur, qui est très largement supérieur au temps de réponse du capteur.

Différentes caractéristiques du micro-capteur ont été mises en évidence :
- La rapidité : Le capteur peut détecter des gouttes séparées par moins d'une seconde. Il peut aussi détecter des gouttes qui ont un temps de séjour inférieur à une demi-seconde.
- La sensibilité : Malgré la très faible conductivité de l'eau utilisée pour les essais, les gouttes sont détectées. Le capteur a donc un seuil de détection très bas.
- La stabilité : Après chaque pic, l'impédance revient à sa valeur initiale et cette valeur est stable (Figure III.17). La valeur de base d'impédance peut changer, mais cela vient d'une variation de quantité d'eau dans le canal et non du capteur.

Ce micro-capteur est un détecteur de gouttes. Il permet d'identifier les phases en présence (air humide ou eau liquide) par la variation de son signal, mais ne donne pas d'information quantitative. Il ne peut par exemple pas servir à mesurer l'humidité relative d'un gaz ni la conductivité exacte d'un liquide. Il est également indifférent à la température de la cellule dans laquelle il est monté, ce qui est intéressant pour une application en pile.
Pour contrôler l'humidité de l'air en entrée du canal, un humidificateur comme celui décrit dans le paragraphe II.1.3 a été utilisé. Différents volumes d'eau déminéralisée ont été injectés dans le flux d'air dont l'humidité relative était égale à 50%, 70% ou 90%. Le comportement du capteur n'est pas sensible à l'humidité du gaz en entrée. En effet, quel que soit son titre en eau, celle-ci est toujours sous forme gazeuse et conduit toujours aussi mal l'électricité, ne modifiant pas la réponse du capteur.

III.4 Premiers tests en pile

III.4.1 Montage expérimental

Le prototype ayant été testé avec succès hors pile, d'autres micro-capteurs ont été fabriqués pour étudier une cellule de type PEMFC en fonctionnement. Une plaque en graphite a été spécialement usinée pour devenir la cathode instrumentée de la cellule. L'alimentation en gaz se fait par un mono-canal en serpentin, sur une surface active de 25 cm^2, dans lequel sont insérés trois micro-capteurs : un proche de l'entrée, un au milieu et un en sortie, comme le montre la Figure III.19. Les trois sondes ont été réalisées de la même manière que le prototype (cf. paragraphe III.2.2), dont les électrodes en cuivre ont été recouvertes d'or.

La Figure III.20 montre deux photos de la plaque en graphite instrumentée. La photo de gauche représente la face "avant", celle qui est en contact avec la GDL dans la cellule, où les trois capteurs se distinguent à peine dans le canal. L'arrière de la plaque, sur la photo de droite, laisse apparaître les fraisages cylindriques où sont introduits les capteurs

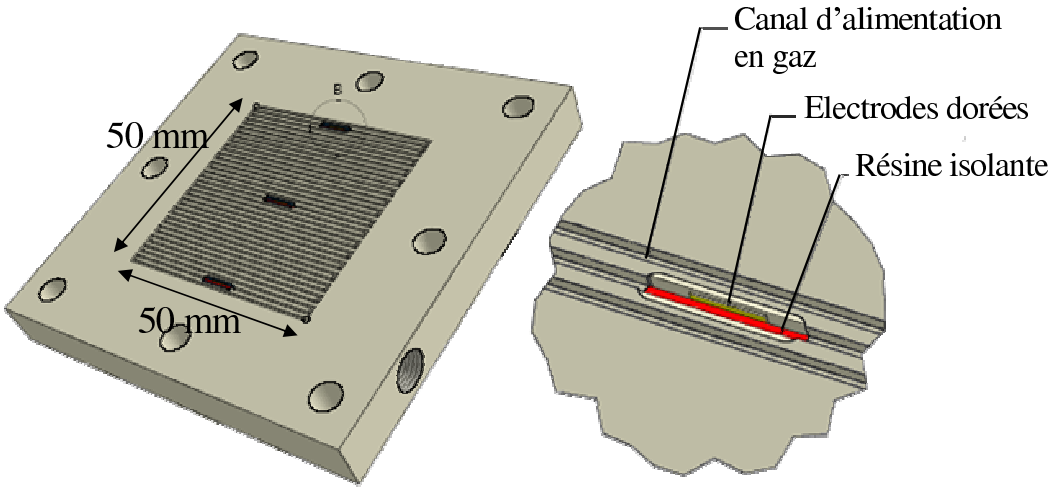


FIG. III.19 – Plaque instrumentée pour les essais en pile

(cf paragraphe III.2.3), ainsi que les rainures dans lesquelles sont logés les fils électriques.



FIG. III.20 – Photos de l'avant et l'arrière de la plaque équipée des trois micro-capteurs

Cette nouvelle plaque a d'abord été montée dans le même pilote que précédemment, pour vérifier que chaque capteur fonctionnait individuellement. Puis, lorsque les capteurs ont été validés, par comparaison des suivis d'impédance avec les films réalisés grâce à la caméra rapide, la plaque a pu être insérée dans une cellule en fonctionnement.
Cette cellule met en œuvre l'assemblage nommé A1 dans le paragraphe IV.3.1 et composé de l'AME Gore, de deux GDL 31BC et de deux joints en silicone (ces éléments sont présentés dans le paragraphe II.1.1). Le tout est serré avec un couple de 5 Nm entre la plaque en graphite instrumentée à la cathode et une plaque en graphite à l'anode, avec serpentin monocanal symétrique par rapport au canal de la cathode. Une fois ces éléments assemblés, la cellule est montée sur le banc expérimental photographié en Figure II.2 dont la composition et le fonctionnement sont détaillés dans le paragraphe II.1.2.

III.4.2 Observations

a. Courbes de polarisation

Dans un premier temps, deux courbes de polarisation de la cellule instrumentée ont été réalisées pour déterminer si la seule présence des micro-capteurs influence les performances électriques. Ces courbes sont tracées en Figure III.21. Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- $T_{cell.} = 40°C$
- $\lambda_{O_2} = 3$
- $\lambda_{H_2} = 3$
- $HR = 40\%$
- $P = P_{atm}$

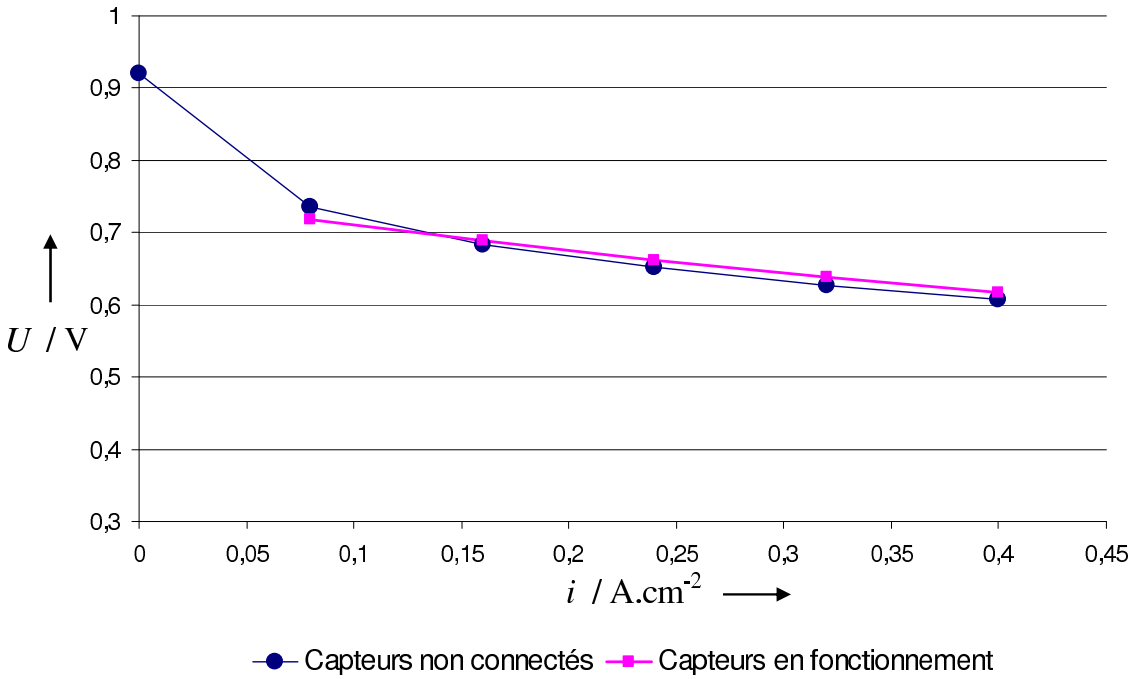


FIG. III.21 – Influence de la présence des micro-capteurs sur la courbe de polarisation

Pour la courbe bleue, les capteurs n'étaient pas connectés à la chaîne d'acquisition. Pour la rose, ils étaient connectés et l'impédance était enregistrée en continu. Les courbes sont très proches l'une de l'autre et, dans les deux cas, les valeurs de tension sont comparables à celles d'AME similaires [Boi05]. Cela prouve que la présence des micro-capteurs, connectés ou non, ne perturbe pas le fonctionnement de la cellule.

Pour que ces courbes soient représentatives des performances dans la durée, chaque point a été relevé en régime stationnaire. En effet, lorsque les conditions de fonctionnement varient, notamment l'intensité, un nouvel équilibre des flux d'eau doit s'établir, et ceci n'est pas instantané. Une heure a été nécessaire entre chaque point pour que la tension de la cellule se stabilise et que le fonctionnement soit considéré comme en régime permanent.

b. Capteurs synchronisés

L'expérience décrite dans cette partie a pour but de faire apparaître progressivement de l'eau liquide dans la cellule et d'observer la réponse des trois micro-capteurs. Pour cela, les conditions opératoires initiales sont les suivantes :

- $\lambda_{H_2} = 3$
- $\lambda_{O_2} = 3$
- $T_{cell.} = 30^{\circ}C$
- $HR = 75\%$

L'intensité est fixée à $0,08\ A.cm^{-2}$ au départ, puis augmentée par paliers de $0,08\ A.cm^{-2}$. Une fois que le régime permanent est établi, les mesures synchronisées d'impédance et de tension de cellule sont enregistrées. En dessous de $0,32\ A.cm^{-2}$, quelques gouttes sont détectées par le capteur proche de la sortie. Ces gouttes deviennent plus fréquentes lorsque l'intensité de la cellule augmente. Les premières gouttes sont détectées par le capteur situé au centre de la cellule à $0,32\ A.cm^{-2}$. La Figure III.22 représente un suivi d'impédance et de tension à cette intensité.

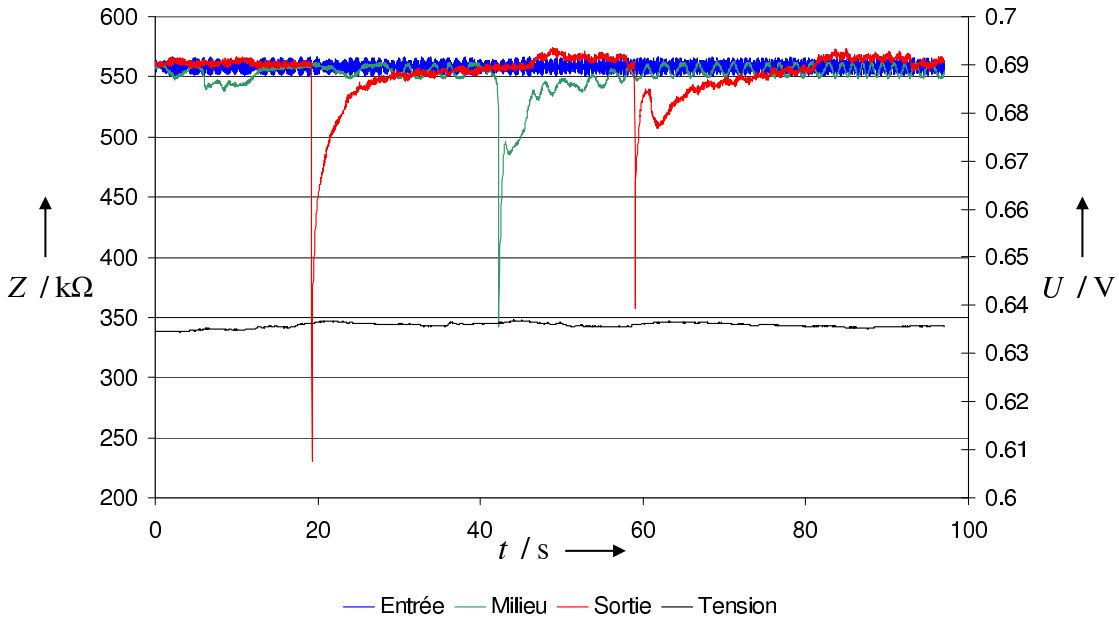


FIG. III.22 – Suivi synchronisé d'impédance et de tension $(0,32\ A.cm^{-2})$

La courbe noire représente le suivi de tension de la cellule. Elle est stable et non perturbée par la présence des micro-capteurs. Plusieurs gouttes sont détectées. Elles sont plus nombreuses en sortie de cellule (courbe rouge), un peu moins nombreuses au milieu (courbe verte) et il n'y a pas d'eau liquide détectée en entrée (courbe bleue). L'eau se formant le long du canal grâce à la réaction électrochimique, il est parfaitement normal d'en détecter plus en sortie qu'au milieu.
Le capteur proche de l'entrée sert de témoin. S'il détecte des gouttes d'eau alors que les autres n'en détectent pas, cela signifie qu'un point froid en amont de la cellule refroidit l'air et fait condenser la vapeur d'humidification. Si ce capteur détecte de l'eau liquide et que les autres en détectent également, cela signifie que la cellule est totalement noyée.

Dans les deux cas, de l'eau liquide est présente d'un bout à l'autre du canal, ce qui est préjudiciable au fonctionnement de la pile.
La température de la cellule est supérieure à la consigne initiale, car la chaleur qu'elle produit augmente avec l'intensité délivrée et que le cellule ne dispose pas de système de refroidissement. À $0,32\ A.cm^{-2}$ cette température atteint déjà $36^{\circ}C$ au lieu des $30^{\circ}C$ de consigne.

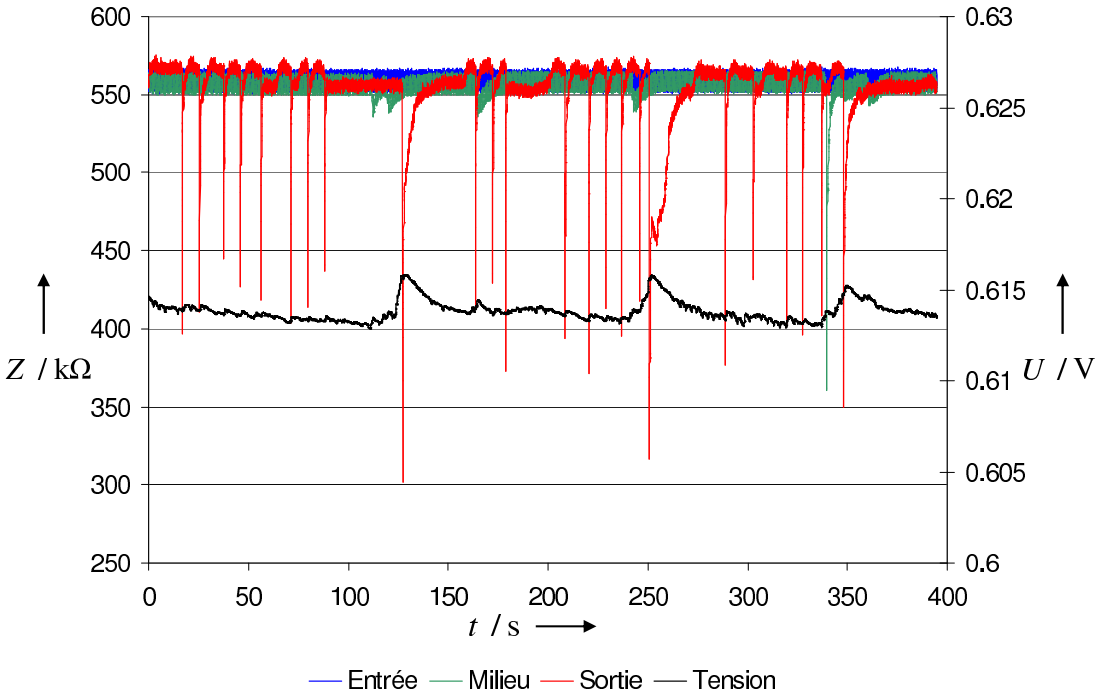


FIG. III.23 – Suivi synchronisé d'impédance et de tension ($0,4\ A.cm^{-2}$)

La Figure III.23 représente les suivis d'impédance et de tension à $0,40\ A.cm^{-2}$. Les remarques précédentes restent valables, avec des gouttes encore plus fréquentes en sortie (courbe rouge), ainsi qu'au centre de la cellule (courbe verte), même si les pics correspondants ont une amplitude plus faible.
La véritable différence par rapport à $0,32\ A.cm^{-2}$ vient de la courbe de tension (noire). En effet, la tension varie plus que précédemment et les pics correspondent parfaitement aux plus larges pics d'impédance délivrés par le capteur en sortie du canal. Cela signifie que la tension augmente légèrement lorsque des gouttes plus grosses, voire des bouchons arrivent en sortie du canal. Autrement dit, la formation de bouchons d'eau empêcherait l'air de circuler, provoquant une diminution progressive de la concentration en oxygène dans le canal et donc de la tension de la cellule. L'évacuation soudaine de ces bouchons provoquerait un afflux d'oxygène et, par conséquent, une augmentation brusque de la tension. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait mesurer en même temps la perte de charge de la cellule, qui augmente lorsque l'eau liquide oppose une résistance à l'écoulement [LGYM07]. Selon ce principe, un bouchon en formation devrait augmenter progressivement la perte de charge, qui chuterait au moment de son évacuation.

Le signal du prototype de capteur testé hors pile (paragraphe III.3.2) a été traité par transformation de Fourier. Ce traitement a montré que le signal a une fréquence propre de 50 Hz, qui est caractéristique des composants électroniques, ce qui est normal puisque les gouttes étaient injectées de façon irrégulière et aléatoire.
Le même traitement du signal des capteurs en pile n'a pas révélé de fréquence propre, si ce n'est encore une fois celle du bruit électronique. Ces résultats préliminaires montrent que l'apparition des gouttes ne serait pas un phénomène périodique. Ceci mérite d'être vérifié par des observations plus longues.

III.5 Bilan sur les difficultés techniques rencontrées

Malgré des résultats préliminaires très prometteurs, l'étude des micro-capteurs en pile n'a pu être menée jusqu'au bout à cause des difficultés techniques rencontrées, notamment leur oxydation qui s'est produite plus rapidement que prévu et sur presque tous les micro-capteurs utilisés.
Toutes les photos présentées dans ce paragraphe ont été réalisées grâce à un microscope optique "SUSSMicrotech type EP4", avec un zoom "×2" ou "×4".

III.5.1 Implantation des capteurs

La première difficulté vient de la taille des capteurs et des moyens techniques disponibles. En effet, même si l'atelier du LRGP possède des machines capables d'usiner les micro-capteurs avec une précision de $\pm 0,01\ mm$, ceux-ci sont ensuite montés et collés manuellement dans la plaque en graphite. La partie oblongue du micro-capteur est introduite dans le fraisage prévu à cet effet et le fraisage plus large à l'arrière de la plaque en graphite (voir Figure III.6) est rempli d'Araldite®, à la fois pour la tenue mécanique de l'ensemble et l'étanchéité.

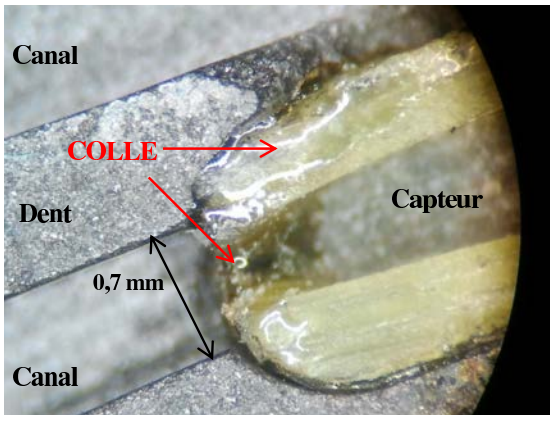


FIG. III.24 – Photo d'un capteur dont la colle a débordé dans le canal.

La Figure III.24 montre qu'au cours de cette opération, de la colle peut s'écouler entre le capteur et le graphite puis se solidifier dans le canal. Le canal étant alors en partie

bouché, les gouttes d'eau liquide sont gênées dans leur mouvement. Les résidus de colle qui apparaissent nettement grâce au microscope sont très difficilement voire pas du tout visibles à l'oeil nu. Par conséquent, les capteurs concernés par ce problème ont été utilisés, ce qui a pu fausser certains résultats.

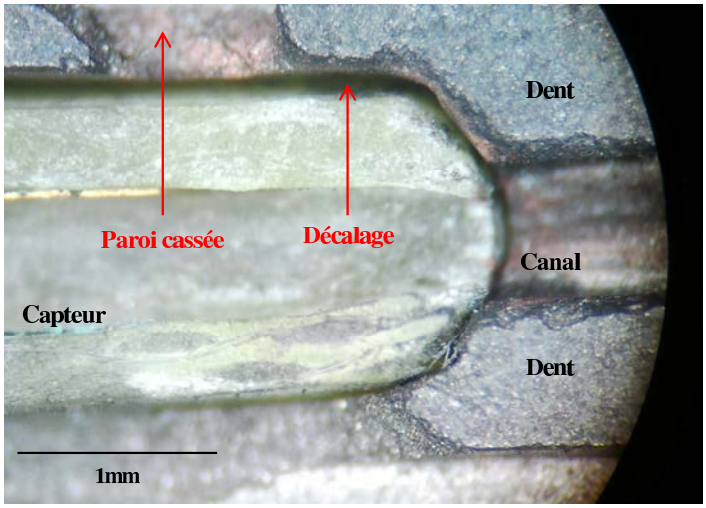


FIG. III.25 – Photo d'un capteur mal ajusté.

L'imprécision de l'usinage fait que les dimensions des micro-capteurs sont parfois légèrement inférieures à celles des fraisages qui les accueillent. Il peut donc y avoir un léger espace entre le capteur et le graphite, comme le montre la Figure III.25. Dans ce cas, l'eau liquide peut s'écouler autour du capteur au lieu de suivre le tracé du canal et ne pas être détectée.
De plus, le graphite est un matériau fragile et les parois des canaux sont très fines. La Figure III.25 montre également une paroi entre le micro-capteur et le canal adjacent qui a été cassée à cause des nombreuses manipulations. Dans ce cas, un chemin préférentiel est créé et il est peu probable que l'eau liquide suive le tracé du canal. Elle n'est alors pas détectée par le capteur.

III.5.2 Dégradation des capteurs

Le domaine de potentiel et de pH de la cellule en fonctionnement est matérialisé par le rectangle rouge sur le diagramme de Pourbaix du cuivre, présenté en Annexe II. Ce domaine chevauche celui des ions Cu^{2+} et de plusieurs oxydes de cuivre. Ainsi, les électrodes en cuivre des micro-capteurs insérés à la cathode ne peuvent être préservées dans les conditions de fonctionnement de la cellule.
Sur le diagramme de Pourbaix de l'or, également présenté en Annexe II, le domaine de potentiel et de pH de la cellule est totalement inclus dans celui de Au. Ceci montre que ce métal est préservé dans les conditions de fonctionnement de la cellule. C'est pourquoi les électrodes en cuivre ont été recouvertes d'or. Cette opération a été réalisée par dépôt électrochimique. Pour faciliter l'accroche de l'or, une couche intermédiaire de nickel a été

déposée, avec la même méthode. Mais, d'après le diagramme de Pourbaix du nickel présenté en Annexe II, celui-ci risque également d'être oxydé à la cathode de la cellule.
Les électrodes des micro-capteurs ont été dorées pour garantir leur intégrité, mais cela n'a pas toujours suffi, comme le montrent les photos III.27 et III.28.

Les Figures III.26, III.27 et III.28 montrent les photos des trois micro-capteurs insérés en même temps dans la même plaque en graphite, après seulement quelques heures d'utilisation, dans des conditions identiques à celles des essais présentés dans le paragraphe III.4.2.
Le capteur de la Figure III.26 était placé près de l'entrée du canal. Il n'a donc pas été en contact avec de l'eau liquide et ses électrodes présentent le même aspect que celles des capteurs neufs.
La Figure III.27 représente le capteur situé au milieu de la surface active. Les électrodes de ce capteur ont été en contact avec de l'eau liquide par intermittence, selon que l'apparition d'eau liquide avait lieu en amont ou en aval. Cette photo montre très nettement l'apparition d'oxydes de couleur vert clair et noir sur la tranche de l'électrode du capteur. Ces oxydes de cuivre et/ou de nickel ont pu se former à cause de la faible épaisseur de la couche d'or à cet endroit. En effet, la couche de cuivre initiale servant de support aux autres métaux ne mesure que 70 μm d'épaisseur. Les couches successives de nickel et d'or se déposent donc difficilement sur la tranche et peuvent être enlevées par le moindre frottement.
La Figure III.28 montre le capteur proche de la sortie du canal et qui a donc été en permanence en contact avec de l'eau liquide. Les électrodes de ce capteur sont très endommagées. A certains endroits (1), la couche d'oxydes est plus épaisse que l'électrode neuve. Cela montre que l'oxydation ne se limite pas à la tranche de l'électrode, mais a déjà attaqué le reste du métal. Ailleurs (2), l'électrode est très affinée et le cuivre est apparent. La couche d'or s'est donc décollée, certainement suite à l'oxydation du nickel. Enfin, il existe des parties d'électrode (3) où les trois couches métalliques ont disparu, laissant l'epoxy à nu.

Comme le montrent ces photos, l'oxydation des électrodes provoque leur destruction, rendant les micro-capteurs inopérants. Mais cela a également des conséquences directes sur le fonctionnement de la cellule. En effet, les oxydes peuvent s'accumuler au-dessus des électrodes des capteurs, jusqu'à entrer en contact avec la GDL de la cellule fermant le canal. Ces oxydes étant des conducteurs électriques, tout comme la GDL, cela crée des courants locaux et des court-circuits qui font chuter la tension de la cellule. Ce phénomène est facilité par la faible hauteur disponible entre le haut des électrodes et le haut de l'epoxy. Sur la Figure III.27, les segments rouges représentent cette hauteur à plusieurs endroits. Ici le problème est particulièrement important car l'epoxy au-dessus des électrodes a été très abîmé par un usinage imprécis et les nombreuses manipulations lors de l'assemblage du capteur et de son insertion dans la plaque en graphite.
Par ailleurs, les cations métalliques libérés lors de l'oxydation des électrodes des capteurs peuvent se fixer sur la membrane à la place des protons et de façon définitive. Ce phénomène est appelé "empoisonnement" de la membrane et empêche la cellule de fonctionner [?].

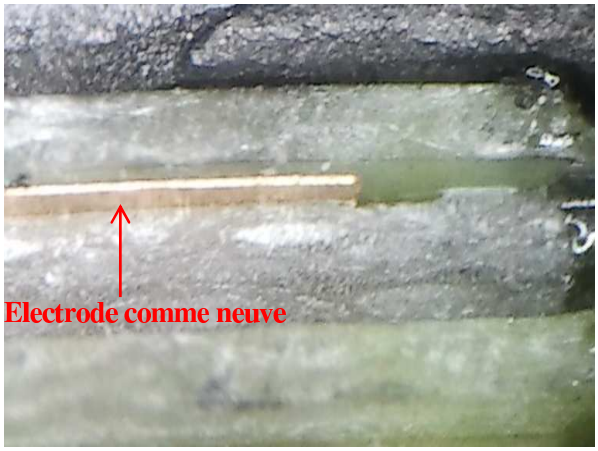


FIG. III.26 – Photo du capteur situé à l'entrée du canal

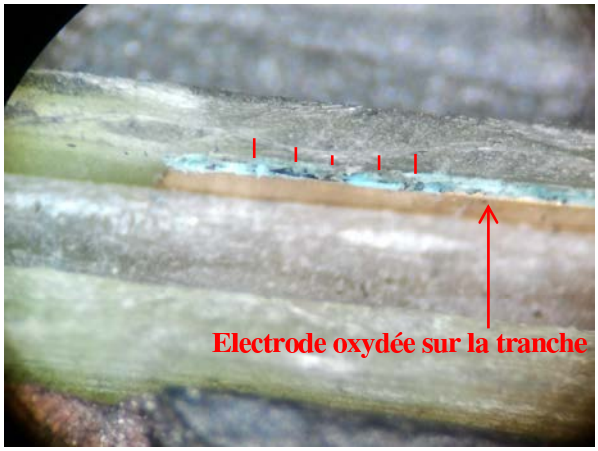


FIG. III.27 – Photo du capteur situé au milieu du canal

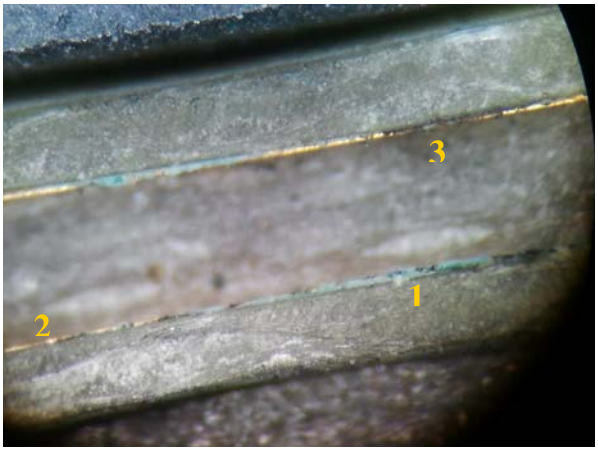


FIG. III.28 – Photo du capteur situé en sortie du canal

Les capteurs ont été remplacés plusieurs fois, mais au moins un capteur dans chaque série s'est oxydé en quelques heures d'utilisation. La Figure III.29 présente la photo d'une partie d'un micro-capteur avant assemblage. La tache sombre en bas correspond à un défaut de la couche d'or qui est dû soit à un problème au moment du dépôt, soit aux frottements lors de la manipulation de la pièce. De plus, la surface métallique présente de nombreuses micro-rayures qui sont autant de points de départ potentiels pour l'oxydation. La méthode de fabrication "artisanale" des micro-capteurs ne garantit pas l'absence totale de micro-rayures. C'est pourquoi l'oxydation des capteurs montés en pile est quasiment systématique.

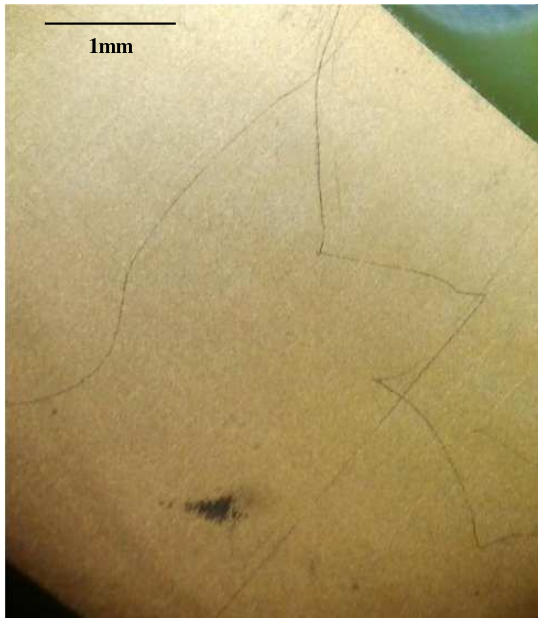


FIG. III.29 – Exemple de micro-rayures présentes à la surface des capteurs neufs

III.5.3 Caractérisation électrochimique des micro-capteurs

Chaque capteur décrit dans le paragraphe précédent a fait l'objet de mesures d'impédance à tension nulle, une fois la cellule démontée. Un potentiostat Voltalab PGZ 402 est branché sur les fils qui relient normalement le micro-capteur testé à la chaîne d'acquisition. Une tension alternative avec une amplitude de 10 mV et des fréquences comprises entre 10 Hz et 100 kHz est appliquée aux bornes du capteur. Afin que le signal soit transmis d'une électrode à l'autre, le canal est rempli d'eau distillée. Le but de ces essais est de comparer les mesures à un modèle simple donnant la valeur des certains paramètres électrochimiques.

Intéressons-nous dans un premier temps au capteur situé à l'entrée du canal, considéré comme neuf, et qui sera appelé "E". Ses deux électrodes possèdent des surfaces et des propriétés identiques et peuvent donc être supposées avoir un comportement électrique équivalent. Il est donc possible en première approximation de ne considérer qu'un circuit

électrique équivalent englobant les deux électrodes. Le circuit adopté est représenté en Figure III.30. Il correspond au modèle de Randles d'une électrode : une résistance ohmique R_{ohm} en série avec un élément à phase constante CPE, sorte de capacité généralisée permettant de modéliser une double couche électronique, lui-même en parallèle avec une deuxième résistance R_{ct} représentant la résistance au transfert de charge.

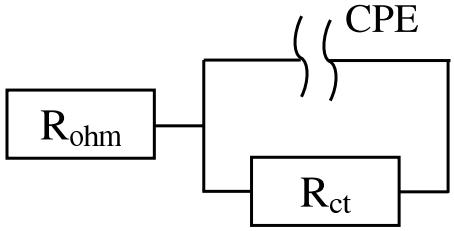


FIG. III.30 – Circuit électrique équivalent d'un micro-capteur neuf

L'impédance de l'élément à phase constante est donnée par la relation :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^n Q} \tag{III.10}$$

ω est la pulsation de l'excitation en $rad.s^{-1}$, Q est la pseudo capacité de l'élément CPE dont l'unité est $F.s^{n-1}$. Si $n = 1$, le CPE est une véritable capacité et si $n = 0$ c'est une résistance pure.
L'impédance globale du circuit équivalent peut donc s'écrire :

$$Z = R_{ohm} + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + (j\omega)^n Q} \tag{III.11}$$

La Figure III.31 montre que ce modèle permet de bien représenter le comportement du capteur E, avec les valeurs des paramètres présentées dans le tableau III.1. Ce graphique présente les résultats expérimentaux et du modèle selon la représentation de Nyquist, c'est-à-dire la valeur absolue de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle.

Pour les deux autres capteurs, nommés M et S car ils se trouvent respectivement au milieu et en sortie du canal, les résultats expérimentaux donnent des tendances différentes, comme le montre la Figure III.32. Les courbes forment une boucle pour les plus fortes fréquences, puis la valeur absolue de la partie imaginaire augmente fortement lorsque la fréquence diminue.

Cette partie du spectre a été modélisée par un Warburg, composant électronique fictif décrivant une limite diffusionnelle. L'impédance de ce composant, pour un phénomène de diffusion en milieu infini, est donnée par l'expression :

$$Z_{Warburg} = \sigma \frac{1-j}{\sqrt{\omega}} \tag{III.12}$$

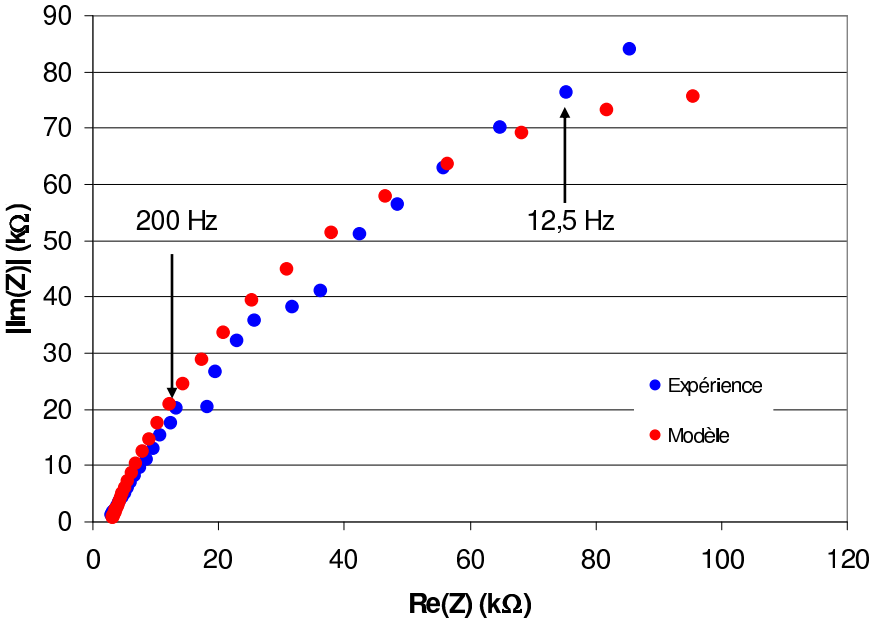


FIG. III.31 – Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle pour le capteur E.

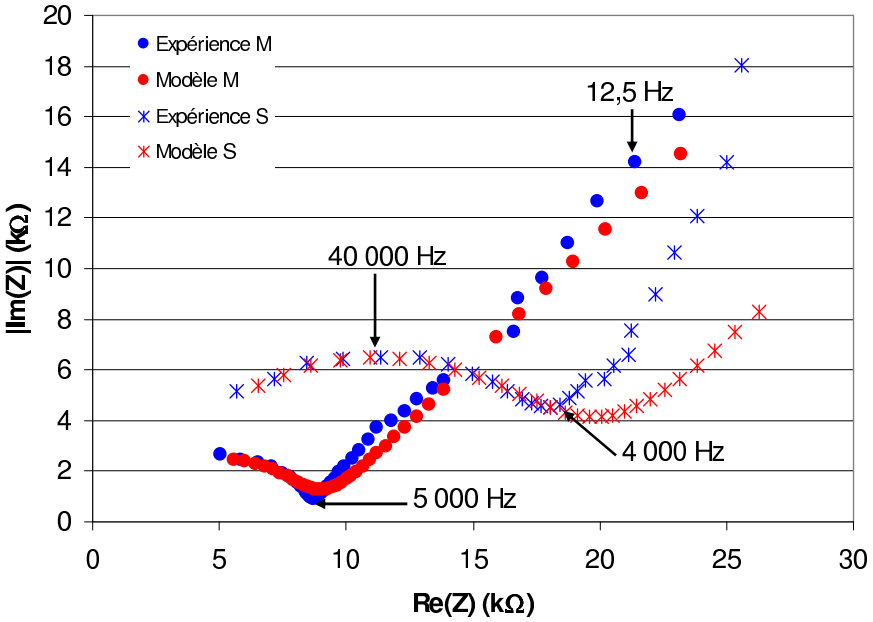


FIG. III.32 – Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle pour les capteurs M et S.

σ, en $\Omega.s^{-1/2}$, est une constante traduisant la diffusion de l'espèce électroactive. Conformément à la modélisation des cellules électrochimiques, le Warburg est placé en série avec la résistance R_{ct}, comme l'indique la Figure III.33. Il est difficile de donner une réelle signification physique à ce Warburg car la partie linéaire intervient à des fréquences de quelques Hertz, c'est-à-dire en deçà des plages habituelles de fréquences relatives aux phénomènes de diffusion. L'écart entre valeurs théoriques et expérimentales, notamment

pour le capteur S confirme qu'un autre modèle pour cette partie de courbe serait plus approprié. Mais cela ne fausse pas l'interprétation de la première partie de courbe discutée ci-après.

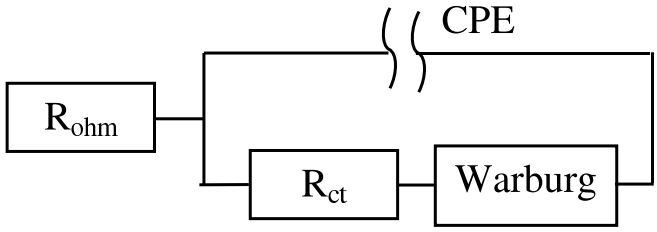


FIG. III.33 – Circuit électrique équivalent d'un micro-capteur oxydé

Capteur	R_{ohm} $(k\Omega)$	R_{ct} $(k\Omega)$	Q $(F.s^{n-1})$	n	$\sigma(k\Omega.s^{-1/2})$
E	3	21	$2,02.10^{-7}$	$0,80$	-
M	1	$7,8$	$7,85.10^{-9}$	$0,70$	115
S	2	17	$2,35.10^{-9}$	$0,80$	315

TAB. III.1 – Valeurs des paramètres des circuits équivalents pour les trois capteurs.

Le tableau III.1 donne les valeurs appliquées aux paramètres des modèles pour obtenir les résultats présentés sur les Figures III.31 et III.32.
Les valeurs des résistances R_{ohm} et R_{ct} n'ont pu être obtenues avec une grande précision. Il semble qu'elles soient similaires pour les trois micro-capteurs, compte tenue de l'incertitude.
La valeur de n n'étant pas trop différente de 1, Q se rapproche d'une capacité. Ceci est confirmé par son ordre de grandeur. Chaque électrode de capteur a une surface de $0,02\ cm^2$. La capacité spécifique du capteur E est donc proche de 10 $\mu F.cm^{-2}$. Cette valeur a le même ordre de grandeur que celle correspondant à une surface polie plane (entre 30 et 100 $\mu F.cm^{-2}$). Cela signifie que les électrodes des micro-capteurs neufs sont relativement actives et qu'une double couche électronique peut s'y former.
En revanche, les capacités spécifiques déduites de la modélisation des capteurs M et S sont respectivement de $0,4\ \mu F.cm^{-2}$ et $0,1\ \mu F.cm^{-2}$. Ces valeurs traduisent le fait que les surfaces des électrodes sont très peu disponibles à la formation d'une double couche électronique, condition indispensable au bon fonctionnement d'une sonde conductimétrique. De plus, la valeur de capacité spécifique est plus faible pour le capteur S, dont on a montré par observation au microscope qu'il était plus endommagé (paragraphe III.5.2).
Ainsi, la mesure d'impédance à tension nulle se révèle être un outil intéressant pour diagnostiquer l'oxydation des micro-capteurs.

III.5.4 Poursuite de l'étude

Les micro-capteurs basés sur le principe des sondes conductimétriques ont prouvé leur fiabilité en dehors du système pile à combustible. Les conditions de potentiel et de pH à la cathode d'une pile en fonctionnement nécessitent l'utilisation de métaux nobles pour protéger les électrodes en cuivre de ces capteurs. Malheureusement, la technique de fabrication de capteurs ne garantit pas l'absence de défaut dans la couche d'or protectrice. C'est pourquoi la plupart des capteurs testés ont été dégradés rapidement au cours de leur utilisation en pile.
Ainsi cette technologie n'est pas parfaitement adaptée au diagnostic des piles à combustible. Toutefois, elle peut se révéler utile dans d'autres systèmes où la détection de gouttes de liquide est nécessaire et qui ne sont pas le siège de réaction électrochimiques, comme par exemple des micro-échangeurs de chaleur ou de matière.

Plusieurs solutions ont été envisagées pour améliorer la technologie des micro-capteurs.
La première idée était de se passer de la couche de cuivre en déposant directement de la feuille d'or sur un matériau isolant électrique. Cela s'est avéré plus difficile que prévu, l'application d'or directement sur un substrat n'étant pas très courante.
La deuxième solution est actuellement étudiée par un groupe d'élèves ingénieurs de l'ESSTIN (École Supérieure de Sciences et Technologies de l'Ingénieur de Nancy) dans le cadre de leur projet industriel de quatrième année. Il s'agit de micro-capteurs utilisant la propagation des ondes acoustiques de surface dans un matériau piézo-électrique. Cette technologie est appelée SAW pour Surface Acoustic Wave. Le capteur est constitué de deux électrodes reliées par une couche d'oxyde de zinc. Une électrode excitée produit des ondes acoustiques qui sont transmises à l'autre en surface du matériau. La présence d'eau liquide dans le canal modifie les propriétés élastiques de l'oxyde de zinc et donc la vitesse de propagation des ondes. Ce capteur peut être protégé par une couche de silice amorphe pour éviter sa dégradation en pile sans modifier son fonctionnement. Avec cette technologie, la difficulté principale est d'intégrer le capteur qui est plan au fond du canal, tout en garantissant l'étanchéité de la cellule. Une fois ce problème résolu, la technologie SAW sera testée en pile, tout comme les micro-capteurs conductimétriques l'ont été.

Chapitre IV

Calcul et mesure des pertes de charge dans un monocanal serpentin

Sommaire

IV.1 Pertes de charge de l'air humide 120
IV.1.1 Écoulement de Poiseuille 120
IV.1.2 Viscosité de l'air humide 122
IV.1.3 Calcul des pertes de charge à vitesse constante 125
IV.1.4 Mesures de pertes de charge dans un canal étanche 126
IV.1.5 Ajustement des dimensions du canal 128
IV.1.6 Variation du volume molaire le long du canal 129
IV.1.7 Prise en compte des singularités 131
IV.1.8 Conclusion sur le calcul des pertes de charge dans un mono-canal serpentin 134
IV.2 Influence de la GDL sur l'écoulement dans le canal 134
IV.2.1 Mesure des pertes de charge avec GDL 135
IV.2.2 Quantification des flux croisés 136
IV.2.3 Influence de l'épaisseur et de la compression de la GDL 137
IV.2.4 Conclusion sur l'influence de la GDL 139
IV.3 Pertes de charge dans une pile en fonctionnement 140
IV.3.1 Mesure des pertes de charge dans une pile en fonctionnement . 140
IV.3.2 Résolution de Navier-Stokes dans un canal de section circulaire 148
IV.3.3 Calcul pour un écoulement stratifié d'air humide saturé et d'eau liquide 150
IV.3.4 Calcul des pertes de charge dans une pile en fonctionnement . . 151

Dans ce chapitre, on s'intéresse aux pertes de charge dans le monocanal serpentin situé à la cathode de la pile précédemment étudiée. Le but est d'établir un lien entre la perte de charge mesurée entre l'entrée et la sortie du canal et la présence d'eau liquide dans ce même canal. Cette méthode est un outil pour étudier l'apparition de l'eau liquide dans le canal d'alimentation en air et son incidence sur le fonctionnement de la pile.
Dans un premier temps, les pertes de charge sont calculées dans un canal serpentin de section carrée. Les mesures des pertes de charge dans le canal cathodique de la cellule hors fonctionnement permettent d'ajuster les paramètres de calcul et de tenir compte des particularités physiques du canal (coudes, présence de la GDL, etc.). Une étude expérimentale de l'influence des caractéristiques de la GDL (épaisseur, écrasement) vient compléter le calcul.
Ensuite, les pertes de charge sont mesurées dans la cellule en fonctionnement afin de comprendre l'influence des conditions de fonctionnement (densité de courant, coefficient de partage en eau, etc.) sur la présence d'eau liquide dans le canal cathodique.
Enfin, les pertes de charge sont calculées dans le cas d'un écoulement diphasique stratifié. La comparaison de ces résultats avec les tendances observées expérimentalement aide à comprendre le comportement de l'eau liquide dans la cellule étudiée.

IV.1 Pertes de charge de l'air humide

Dans une pile en fonctionnement, le canal cathodique est alimenté en air humide, mélange d'air sec et de vapeur d'eau. L'écoulement est donc uniquement gazeux jusqu'à ce que l'air soit saturé en humidité et que la première goutte d'eau apparaisse. C'est pourquoi les pertes de charge sont tout d'abord étudiées pour un écoulement monophasique de gaz. Il s'agit dans un premier temps de résoudre l'équation de Navier-Stokes dans un canal de section carrée, puis d'affiner le calcul pour tenir compte des particularités du canal cathodique de la cellule étudiée.

IV.1.1 Écoulement de Poiseuille

Le calcul des pertes de charge dans le canal part du principe de conservation de la quantité de mouvement, décrite par Navier-Stokes :

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u}\ \ div(\vec{u}) = -\frac{1}{\rho}\ \vec{grad}\ (P) + \frac{\mu}{\rho}\ \vec{\nabla}^2\ u + \vec{X} \tag{IV.1}$$

Avec :
- $\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u}\ \ div(\vec{u})$ l'accélération du fluide dans un repère Eulérien ;
- $-\frac{1}{\rho}\ \vec{grad}\ (P)$ la force de pression qui s'exerce sur le fluide ;
- $\frac{\mu}{\rho}\ \vec{\nabla}^2\ u$ les forces de cisaillement, c'est-à-dire les frottements aux parois ;
- $\vec{X}$ les forces volumiques, c'est-à-dire la gravité, qui seront négligées ici.

Le canal est cylindrique de section carrée, avec pour côté $w = 0,7\ mm$. L'écoulement est supposé laminaire et mono dimensionnel selon l'axe $\vec{Ox}$, dont l'origine O est l'entrée du canal dans la plaque en graphite, soit $\vec{u}= \begin{pmatrix} u \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$. Deux autres axes $\vec{Oy}$ et $\vec{Oz}$ sont les axes de symétrie de la section du canal. La Figure IV.1 schématise la position de ces axes dans le cas général d'un canal de section rectangulaire. a et b sont les notations usuelles des dimensions du canal qui seront utilisées pour le calcul du profil de vitesse $u(y, z)$ dans une section droite. Dans le cas particulier du canal étudié : $2a = 2b = w$.

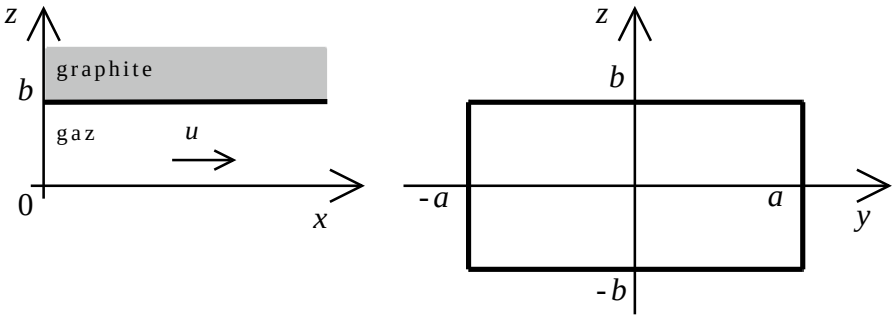


FIG. IV.1 – Définition des axes et dimensions d'un canal cylindrique de section rectangulaire.

L'équation de Navier-Stokes (IV.1) projetée sur l'axe $\vec{Ox}$ s'écrit :

$$\frac{dP}{dx} = \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \tag{IV.2}$$

Les conditions aux limites, nécessaires pour résoudre cette équation sont :
- $\left.\frac{du}{dy}\right|_{y=0} = 0$ et $\left.\frac{du}{dz}\right|_{z=0} = 0$ car l'écoulement est symétrique.
- $u(y = \pm a, z) = 0$ et $u(y, z = \pm b) = 0$ car le fluide adhère à la paroi.

Ainsi, la solution est :

$$u(y,z) = \frac{a^2}{2\mu} \frac{dP}{dx} \left[\left(\frac{y}{a}\right)^2 - 1 + 4 \sum_{n=0}^{\infty} \cos\left(\frac{\beta_n y}{a}\right) \frac{-1^n}{\beta_n^3} \frac{\cosh\left(\beta_n \frac{z}{a}\right)}{\cosh\left(\beta_n \frac{b}{a}\right)} \right] \tag{IV.3}$$

$$\text{avec } \beta_n = (2n+1)\frac{\pi}{2}$$

Pour connaître l'expression de la vitesse moyenne $\overline{u}$, il faut intégrer $u(y, z)$ sur la section de passage $\Omega = 2a \times 2b$. Ce qui donne :

$$\overline{u} = \frac{a^2}{\mu} \frac{dP}{dx} \left[-\frac{1}{3} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a}{b\beta_n^5} \frac{\sinh\left(\beta_n \frac{b}{a}\right)}{\cosh\left(\beta_n \frac{b}{a}\right)} \right] \tag{IV.4}$$

Le gradient de pression en fonction de la vitesse moyenne est donc :

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{k_{ab}}{a^2}\,\mu\,\overline{u} \tag{IV.5}$$

$$\text{avec } \frac{1}{k_{ab}} = \frac{1}{3} - 2\sum_{n=0}^{\infty} \frac{a}{b\beta_n^5}\,\tanh\left(\beta_n \frac{b}{a}\right)$$

Dans le cas d'une section carrée, le coefficient k_{ab} est indépendant des valeurs de a et b, car $a/b = b/a = 1$.

$$k_{ab\ carre} = 7,113 \tag{IV.6}$$

La perte de charge peut être exprimée en fonction du diamètre hydraulique du canal D_H qui vaut $2a$ pour une section carrée. Ainsi, en remplaçant a^2 par $\frac{D_H^2}{4}$ l'expression (IV.5) devient :

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{28,452}{D_H^2}\,\mu\,\overline{u} \tag{IV.7}$$

Cette équation est de la forme :

$$\begin{gathered}\frac{dP}{dx} = -\frac{\mu}{K}\,\overline{u} \\ \text{avec } K = \frac{D_H^2}{28,452}\end{gathered} \tag{IV.8}$$

dP est la variation de pression le long d'un élément de canal de longueur dx. Le fait que $\frac{dP}{dx}$ soit négatif montre que la pression diminue le long du canal.
$\overline{u}$ est la vitesse moyenne du gaz , supposée constante dans la portion de canal de longueur dx. $\overline{u}$ est égale au débit volumique moyen Qv divisé par la section de passage Ω du canal.
K est le coefficient de perte de charge, qui ne dépend que de la géométrie du canal. Le canal étudié a un diamètre hydraulique $D_H = 0,7\ mm$. D'après la relation IV.8, K vaut $1,72.10^{-8}\ m^2$.
μ représente la viscosité dynamique du gaz qui s'écoule dans le canal. Ici, ce gaz est de l'air humide ; le calcul de sa viscosité est développé dans le paragraphe suivant.

IV.1.2 Viscosité de l'air humide

L'air humide est un mélange d'air et de vapeur d'eau. L'air est considéré dans son ensemble, même s'il est lui-même issu du mélange de plusieurs gaz, car ses propriétés physico-chimiques sont connues.
La viscosité dynamique de l'air humide μ_{mix} est déterminée grâce à la formule établie par Kestin [KW64] et donnée ci-dessous (IV.9). Elle dépend de la viscosité de l'air sec μ_{air} et de la viscosité de la vapeur d'eau μ_{H_2O} à la température de travail T, ainsi que du titre molaire en air y_{air} et du titre molaire en eau y_{H_2O} dans le mélange et des masses molaires des constituants $\mathscr{M}_{air}$ et $\mathscr{M}_{H_2O}$.

$$\mu_{mix} = \frac{\mu_{H_2O}}{1 + \frac{y_{air}}{y_{H_2O}} \frac{\left[1+\left(\frac{\mu_{H_2O}}{\mu_{air}}\right)^{1/2}\left(\frac{\mathscr{M}_{H_2O}}{\mathscr{M}_{air}}\right)^{1/4}\right]^2}{2{,}83\left[1+\frac{\mathscr{M}_{H_2O}}{\mathscr{M}_{air}}\right]^{1/2}}} + \frac{\mu_{air}}{1 + \frac{y_{H_2O}}{y_{air}} \frac{\left[1+\left(\frac{\mu_{air}}{\mu_{H_2O}}\right)^{1/2}\left(\frac{\mathscr{M}_{air}}{\mathscr{M}_{H_2O}}\right)^{1/4}\right]^2}{2{,}83\left[1+\frac{\mathscr{M}_{air}}{\mathscr{M}_{H_2O}}\right]^{1/2}}} \quad \text{(IV.9)}$$

Les calculs de viscosité de l'air sec et de la vapeur d'eau se font grâce aux formules ci-dessous. Leur choix est expliqué en Annexe I. μ_{air} et μ_{H_2O} sont exprimées en $Pa.s$ et T en K.

$\mu_{air} = 1,458.10^{-6}\frac{T^{3/2}}{110,4+T}$

$\mu_{H_2O} = 0,922.10^{-5} + 3,154.10^{-8}(T - 273)$

Par exemple à $60^{\circ}C$, $\mu_{air} = 2,00.10^{-5}\ Pa.s$ et $\mu_{H_2O} = 1,18.10^{-5}\ Pa.s$.

Les Figures IV.2 et IV.3 représentent la viscosité de l'air humide à différentes températures de $20^{\circ}C$ à $100^{\circ}C$, en fonction de son titre en eau y_{H_2O} ou de son humidité relative HR.
Il faut tout d'abord noter qu'à température fixée, la viscosité dynamique de l'air humide diminue lorsque sa teneur en eau, représentée par le titre molaire sur la Figure IV.2 et par l'humidité relative sur la Figure IV.3, augmente. Cela vient du fait que, quelle que soit la température, la viscosité de la vapeur d'eau est inférieure à celle de l'air sec. De plus, lorsque y_{H_2O} augmente, y_{air} diminue car $y_{air} = 1 - y_{H_2O}$. Ainsi le premier terme de l'équation IV.9 devient plus important alors que le second diminue et la viscosité de l'air humide diminue aussi.

Sur la Figure IV.2, les pointillés représentent les titres en eau de l'air saturé y_{sat}, pour les différentes températures. Au-delà de ces valeurs, deux phases sont en présence : de l'air humide saturé, tel que $HR = 100\%$ et $y_{H_2O} = y_{sat}$, et de l'eau liquide.
Ce graphique montre également qu'à titre en eau fixé, la viscosité de l'air humide augmente avec la température, ce qui est le comportement normal d'un gaz.

La Figure IV.3 est plus difficile à interpréter. En effet, la notion d'humidité relative est souvent utilisée pour savoir si le gaz est proche de la saturation ou non, mais elle n'indique pas la quantité d'eau qui est présente. L'humidité relative HR est égale au rapport entre la pression partielle de l'eau dans le mélange P_{H_2O} et sa pression de vapeur saturante P^{sat}. D'après la loi d'Antoine (cf. paragrapheII.3.2) P^{sat} augmente de façon exponentielle quand la température augmente. Ainsi, à titre en eau fixé, HR diminue quand la température augmente. L'évolution de μ_{mix} lors d'un changement de température est donc impossible à prévoir sans passer par son calcul.
Le faisceau de courbes représenté en IV.3 reste tout de même intéressant pour se rendre compte de l'évolution de μ_{mix} dans une pile où la température de travail est toujours fixée.

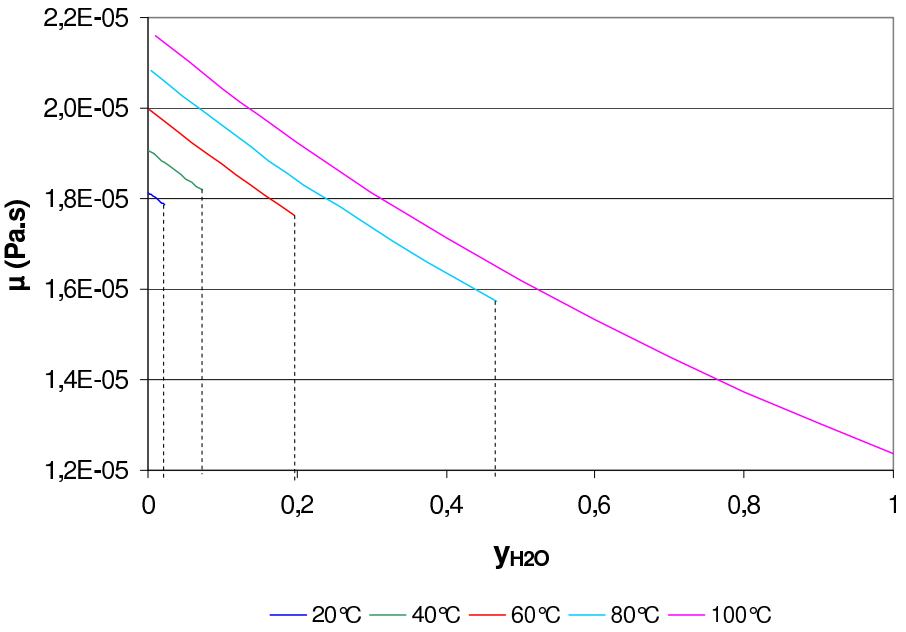


FIG. IV.2 – Viscosité de l'air humide en fonction de son titre en eau, pour différentes températures (P=1 atm)

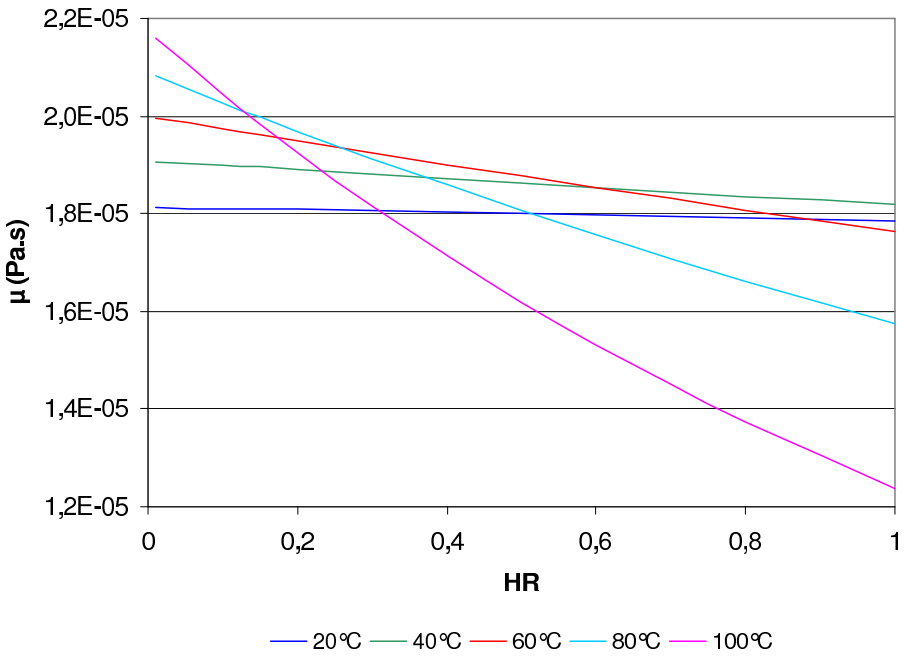


FIG. IV.3 – Viscosité de l'air humide en fonction de son humidité relative, pour différentes températures (P=1 atm)

IV.1.3 Calcul des pertes de charge à vitesse constante

Le paragraphe IV.1.1 a permis de démontrer que les pertes de charge dans un canal rectiligne, en régime laminaire, se calculent grâce à la formule suivante.

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{\mu}{K}\,\overline{u} \tag{IV.10}$$

Dans la gamme de débits étudiée, le nombre de Reynolds reste inférieur à 900 (voir Figure IV.8). Le régime d'écoulement est donc bien laminaire, ce qui n'était jusque là qu'une hypothèse de calcul.

Les pertes de charge sont calculées pour un canal de section carrée de mêmes dimensions que celui étudié expérimentalement, en considérant tout d'abord que la vitesse du gaz reste constante le long du canal. En intégrant IV.10 entre l'entrée et la sortie du canal, c'est-à-dire entre $x = 0$ et $x = L$, on obtient la perte de charge totale le long du canal :

$$\Delta P = P(0) - P(L) = \frac{\mu}{K}\,\overline{u}\,L \tag{IV.11}$$

Avec :

- $K = 1,72.10^{-8}\ m^2$ pour le canal considéré (cf. IV.1.1)
- $L = \dfrac{S_A}{2w} = 1,78\ m$, avec S_A la surface active
- $\overline{u} = \dfrac{Qe}{\Omega}$, avec Qe le débit volumique d'air humide en entrée du canal et Ω la section de passage. $\Omega = w^2 = 4,9.10^{-7}\ m^2$
- La viscosité de l'air humide est désormais notée μ au lieu de μ_{mix} pour simplifier l'écriture des équations.
- $T_{cell} = 333\ K$.

La Figure IV.4 représente les pertes de charge calculées pour différents débits d'air humide en entrée Qe et trois humidités relatives 48%, 68%, et 98%. Les débits sont compris entre 50 et 500 $mL.min^{-1}$ (1 atm, 333 K) et correspondent aux débits d'alimentation de la cellule pour des densités de courant de $0,06\ A.cm^{-2}$ à $0,6\ A.cm^{-2}$ avec un coefficient d'excès stoechiometrique $\lambda_{O_2} = 2$. D'après le modèle, les pertes de charge varient linéairement avec le débit d'entrée. L'influence de l'humidité relative est très faible car, comme le montre la figure IV.3, la viscosité de l'air humide à $60^{\circ}C$ varie seulement de 6% entre $HR = 48\%$ et $HR = 98\%$. Néanmoins, les pertes de charge sont moins importantes quand l'humidité relative augmente, car la viscosité diminue.

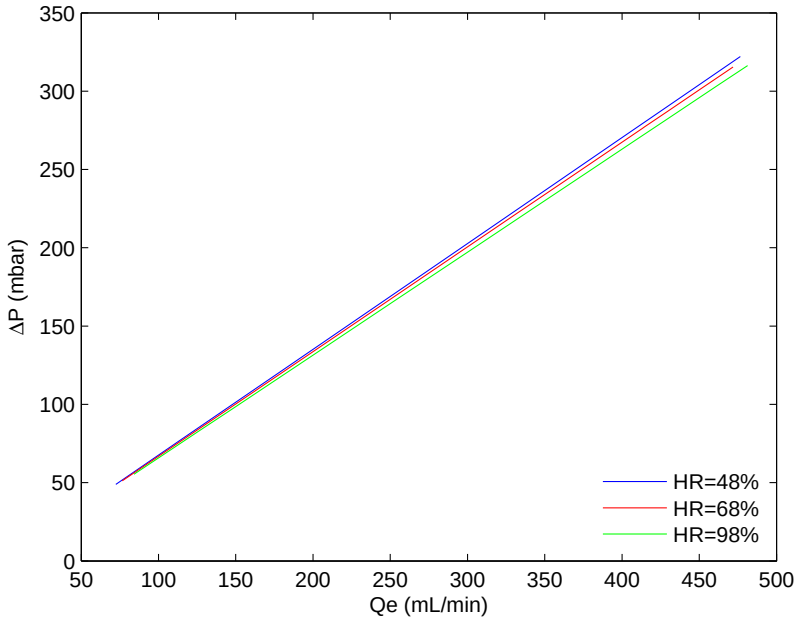


FIG. IV.4 – Pertes de charge calculées pour trois humidités relatives, dans un canal rectiligne à vitesse constante.

IV.1.4 Mesures de pertes de charge dans un canal étanche

Le raisonnement tenu dans le paragraphe IV.1.1 pour calculer les pertes de charge implique que le canal soit étanche, c'est-à-dire qu'il n'y ait ni entrée ni sortie de gaz à travers les parois. Pour vérifier expérimentalement les calculs, un canal étanche a donc été créé comme le montre le schéma de la Figure IV.5. Pour cela, le canal serpentin simple, normalement situé à la cathode de la cellule étudiée, est fermé par une feuille de polymère étanche aux gaz. Une plaque en graphite pleine assure la tenue mécanique de l'ensemble et en permet le serrage.

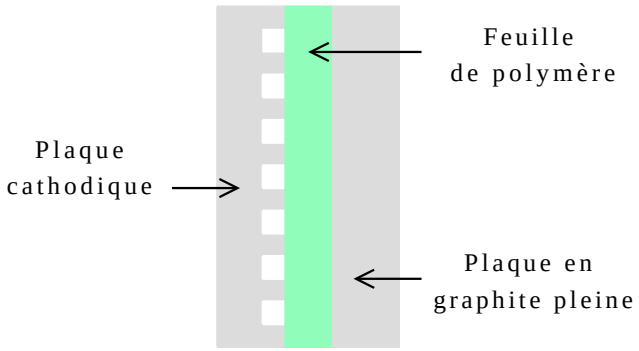


FIG. IV.5 – Schéma du montage réalisé pour créer un canal étanche.

Le dispositif expérimental correspond à celui présenté par le schéma II.1, à ceci près que la cellule mise en place n'est pas une pile à combustible mais le canal étanche présenté en IV.5. Le capteur de pression monté en amont du canal mesure la pression relative à cet endroit. Comme la sortie du canal est à pression atmosphérique, la mesure de pression donnée par le capteur correspond à la différence de pression entre lui-même et la sortie du canal. Pour connaître exactement la perte de charge entre l'entrée et la sortie du canal, il faut déduire des mesures la perte de charge engendrée par le tuyau situé entre le capteur et l'entrée du canal. Ces pertes de charges ont été mesurées : elles valent entre 5 et 7 *mbar* dans la gamme de débits étudiée. Elles ont été déduites des mesures brutes pour donner les mesures exactes présentées dans ce travail.

Des mesures de perte de charge ont été réalisées en faisant circuler de l'air humide dans le canal serpentin à des débits compris entre 50 et 500 $mL.min^{-1}$ (1 atm, 333 K) et trois humidités relatives 48%, 68%, et 98%. Les résultats sont présentés par la Figure IV.6.

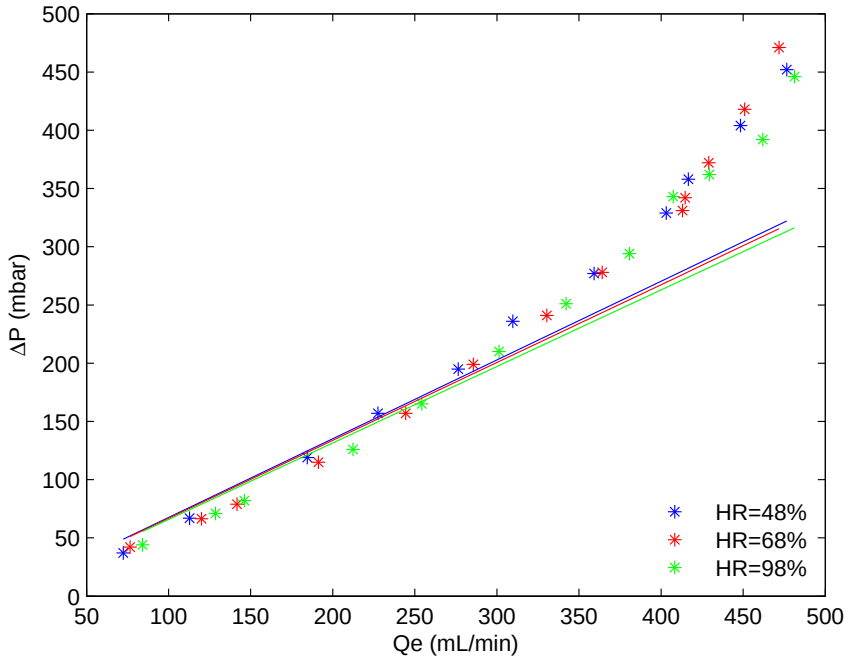


FIG. IV.6 – Comparaison des pertes de charge mesurées (étoiles) avec celles calculées (traits pleins) à vitesse constante, pour trois humidités relatives

Ce graphique montre que les pertes de charges engendrées par le serpentin sont importantes : jusqu'à 500 *mbar* pour les plus grands débits. Cela signifie que la pression d'entrée peut être jusqu'à $1,5$ fois plus grande que la pression de sortie. Cela est dû à la faible largeur du canal, comparée à sa longueur, et surtout au fait qu'il n'y ait qu'un seul canal. En effet, d'autres géométries (décrites dans le paragraphe d.) présentent plusieurs canaux en parallèle qui permettent au débit de gaz de se répartir et donc d'engendrer moins de pertes de charge.
L'humidité relative n'influence pas les pertes de charge mesurées. Par contre celles-ci ne

varient pas linéairement avec le débit d'entrée. La différence entre pertes de charge calculées et mesurées fait penser que des éléments non pris en compte jusque là génèrent des pertes de charge. Ces éléments sont principalement :

- Les coudes qui forment le serpentin et qui, comme toute singularité, engendrent des pertes de charge conséquentes. Les coudes sont étudiés dans le paragraphe IV.1.7.
- La variation du volume molaire le long du canal, due à la forte perte de charge engendrée par les plus grands débits et qui fait l'objet du paragraphe IV.1.6.

Il est donc normal de constater que la perte de charge calculée a été sous-évaluée, par rapport aux valeurs mesurées. Cependant pour les plus faibles débits, la perte de charge est légèrement sur-estimée. Ce résultat laisse penser la largeur réelle du canal est légèrement supérieure à sa valeur théorique $w = 0,7\ mm$.

IV.1.5 Ajustement des dimensions du canal

Il existe une incertitude sur la largeur du canal due à l'usinage, qui est de $+0,01$ à $+0,03\ mm$. En effet, l'incertitude sur la largeur de la fraise, le jeu de la machine sur laquelle elle est montée, ainsi que la poussière de graphite mal évacuée qui a une action abrasive, font que la largeur du canal vaut en réalité entre $0,71$ et $0,73\ mm$. Le calcul a été fait pour $w = 0,73\ mm$ car cette valeur inclut l'erreur maximale.

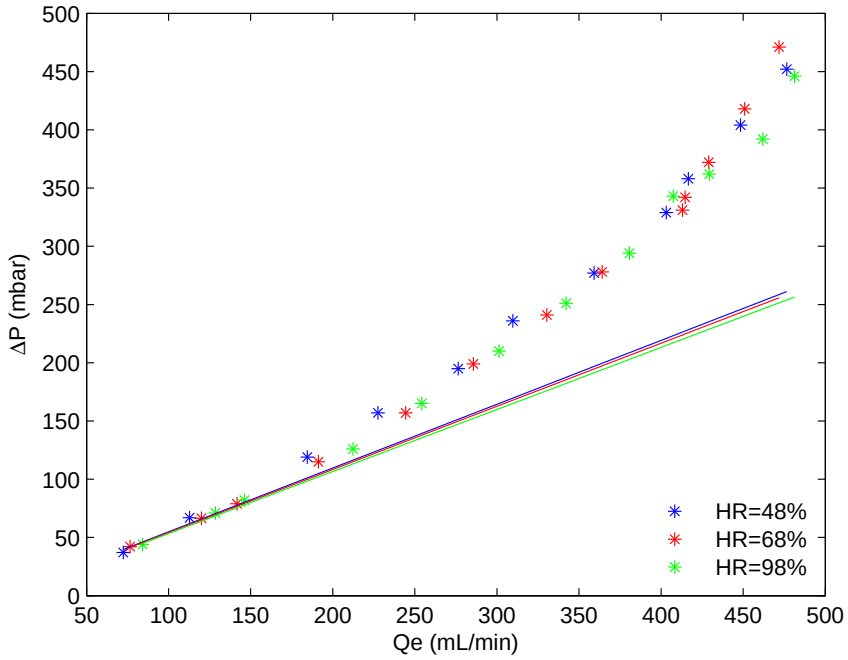


Fig. IV.7 – Comparaison des pertes de charge mesurées (étoiles) avec celles calculées (traits pleins) pour $w = 0,73\ mm$.

Le résultat présenté en Figure IV.7 est tout à fait cohérent puisque cette fois les pertes de charge calculées sont légèrement inférieures à celle mesurées, même pour les plus faibles

débits. L'écart entre la largeur du canal déduite des mesures et la valeur théorique ne représente qu'une variation de 4% par rapport à la dimension nominale. C'est donc la nouvelle valeur qui sera retenue pour la suite de l'étude. Le coefficient de perte de charge est désormais $K = 1,873.10^{-8}\ m^2$.

IV.1.6 Variation du volume molaire le long du canal

D'après la loi des gaz parfaits, le volume molaire d'un gaz dépend directement de la pression à laquelle il est soumis. Or, la pression varie fortement entre l'entrée et la sortie du canal. Il est donc normal de tenir compte de la variation du volume molaire, tout comme l'ont fait Steinbrenner et al. [SLH+11]. Ceci qui implique une variation de la vitesse du gaz le long du canal. Ainsi, la perte de charge le long d'un élément de canal de longueur dx s'écrit :

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{\mu}{K}\, u(x) \tag{IV.12}$$

$u(x)$ représente la vitesse locale du gaz telle que :

$$u(x) = \frac{F}{\Omega}\, v_m(x) \tag{IV.13}$$

F est le débit molaire du gaz. Il reste constant le long du canal, car le calcul s'effectue toujours dans le canal étanche. Ω est la section de passage du canal et $v_m(x)$ le volume molaire local du gaz, qui s'écrit grâce à la loi des gaz parfaits :

$$v_m(x) = \frac{\mathscr{R}T}{P(x)} \tag{IV.14}$$

$P(x)$ est la pression à la distance x de l'entrée du canal. Finalement, la perte de charge locale s'écrit :

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{\mu F \mathscr{R}T}{K\Omega} \times \frac{1}{P(x)} \tag{IV.15}$$

Pour calculer la perte de charge totale entre l'entrée et la sortie du canal, il faut intégrer cette expression entre $x = 0$ et $x = L$. La solution est :

$$\frac{1}{2}(P(L)^2 - P(0)^2) = -\frac{\mu F \mathscr{R}T}{K\Omega} L \tag{IV.16}$$

Soient $Pe = P(0)$ et $Ps = P(L)$. Il est aisé de calculer la pression en entrée du canal :

$$Pe = \sqrt{Ps^2 + 2\frac{\mu F \mathscr{R}T}{K\Omega} L} \tag{IV.17}$$

K étant positif, la pression en entrée Pe est bien supérieure à la pression en sortie Ps. La perte de charge totale est donc : $\Delta P = Pe - Ps$.
En toute rigueur, la viscosité dynamique d'un gaz μ varie avec la pression. Mais cette

variation est négligeable pour des variations de pression inférieures à 500 $mbar$. C'est pourquoi les viscosités de l'air et de la vapeur d'eau sont considérées comme dépendant uniquement de la température.

Les pertes de charge ainsi calculées sont représentées en figure IV.8. En abscisse ne se trouve plus le débit volumique d'entrée, car Qv n'est pas constant le long du canal, mais le nombre de Reynolds Re donné par :

$$Re = \frac{\mathscr{M} F D_H}{\Omega \ \mu} \tag{IV.18}$$

$\mathscr{M}$ est la masse molaire de l'air humide qui circule dans le canal. Le nombre de Reynolds est bien constant le long du canal et on a :

$$Pe = \sqrt{Ps^2 + 2\frac{\mu^2 \mathscr{R} T L}{K \mathscr{M} D_H} Re} \tag{IV.19}$$

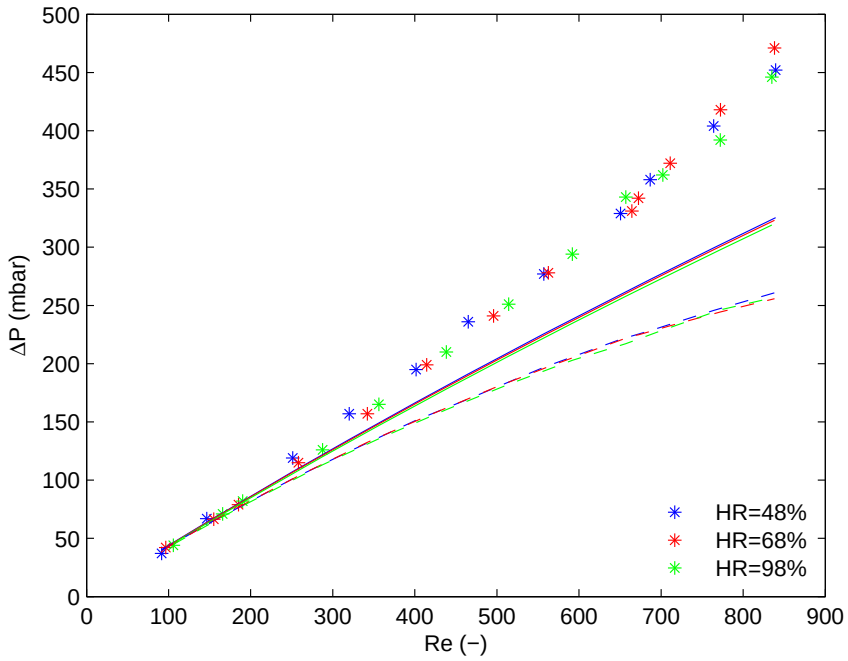


Fig. IV.8 – Comparaison des pertes de charge mesurées (étoiles) avec celles calculées en tenant compte de la variation du volume molaire (traits pleins) et celles calculées avec un volume molaire constant (pointillés).

Les pertes de charge calculées s'approchent davantage des résultats expérimentaux, mais restent plus faibles. Ceci était prévisible car le calcul ne prend en compte que les pertes de charge régulières, en négligeant les pertes de charge dues aux coudes répartis le long du canal. La Figure IV.8 montre une augmentation de l'écart calcul-expérience lorsque le débit augmente.

IV.1.7 Prise en compte des singularités

L'équation (IV.17) peut être généralisée au calcul des pertes de charge sur une portion droite de canal qui commence en $x = x_1$ et se termine en $x = x_2$. $x_2 - x_1$ représente donc la longueur d'une portion droite.

$$P(x_1) = \sqrt{P(x_2)^2 + 2\frac{\mu F \mathscr{R} T}{K\Omega}(x_2 - x_1)} \tag{IV.20}$$

Pour tenir compte des pertes de charge engendrées par les coudes à 180° qui forment le serpentin, le canal est discrétisé en N portions droites de longueur ΔL séparées par $N-1$ coudes. La Figure IV.9 donne l'exemple d'un canal serpentin pour lequel $N = 3$. Comme la pression est fixée en sortie ($Ps = 1\ atm$), c'est ce point qui sert de départ au calcul. Ensuite, la pression en amont est calculée de proche en proche, en ajoutant à chaque fois la perte de charge due à une portion rectiligne et celle due à un coude. Ainsi :

$$P(j) = \sqrt{\left(P(j-1) + \Delta P_{coude}(j-1)\right)^2 + 2\frac{\mu F \mathscr{R} T}{K\Omega}\Delta L} \quad \text{pour } j : 1 \rightarrow N \tag{IV.21}$$

$P(j)$ est la pression en amont de la portion droite j. Les deux valeurs remarquables de $P(j)$ sont : $P(0) = Ps = 1\ atm$ et $P(N) = Pe$.

La valeur de ΔL est obtenue en divisant la longueur totale du canal par le nombre de portions droites : $\Delta L = \dfrac{L}{N}$. Ainsi, comme l'illustre la Figure IV.9, ΔL inclut une portion droite (j) et un coude. Or, la perte de charge engendrée par un coude est due à deux phénomènes physiques : les frottements du fluide sur les parois et le changement de direction qui perturbe l'écoulement. Donc, dans l'équation (IV.21), le terme $2\dfrac{\mu F \mathscr{R} T}{K\Omega}\Delta L$ représente la perte de charge engendrée par les frottements du fluide sur les parois, à la fois dans la portion droite j et dans le coude $j-1$. Quant au terme $\Delta P_{coude}(j-1)$, il représente en réalité la perte de charge due au changement de direction de l'écoulement dans le coude $j-1$.

A la fin du calcul, la pression d'entrée est connue donc la perte de charge totale peut être calculée.

Pour pouvoir appliquer le calcul (IV.21), il reste à expliciter ΔP_{coude}. La formulation usuelle de mécanique des fluides donne :

$$\Delta P_{singularite} = \xi\ \frac{\rho\ u^2}{2} \tag{IV.22}$$

ξ est un coefficient qui dépend du type de singularité et de sa géométrie. La littérature donne des valeurs de ce coefficient pour des géométries simples, mais pas pour la configuration "retour de serpentin" étudiée ici. C'est pourquoi il sera estimé à partir des valeurs expérimentales de perte de charge.

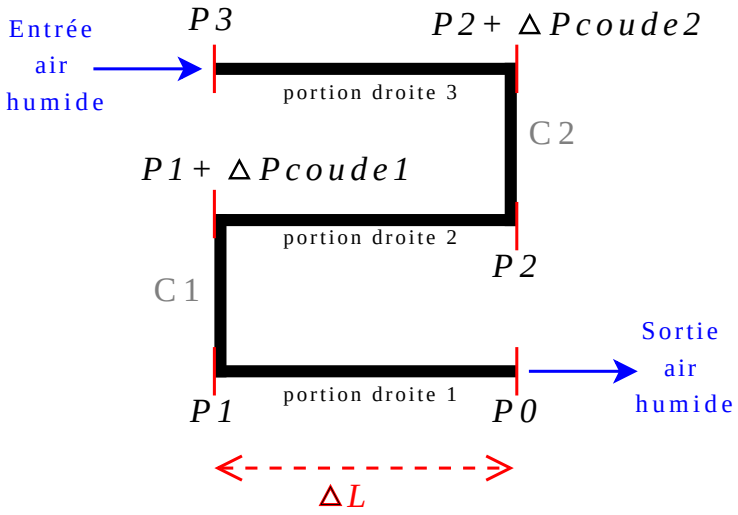


FIG. IV.9 – Exemple de canal pour lequel $N = 3$

Dans cette expression, la masse volumique ρ et la vitesse u varient le long du canal à cause de la variation de pression. Il est possible de les exprimer en fonction de la pression locale $P(j)$:

$$Re = \frac{\rho(j)\ u(j) D_H}{\mu} \qquad \longrightarrow \qquad u(j)^2 = \frac{\mu^2}{\rho(j)^2 D_H^2} Re^2 \quad \text{(IV.23)}$$

et

$$\rho(j) = \frac{\mathscr{M} P(j)}{\mathscr{R} T} \quad \text{(IV.24)}$$

Ce qui donne :

$$\Delta P_{coude}(j) = \xi\ \frac{\mu^2 \mathscr{R} T}{2 D_H^2 \mathscr{M}} Re^2 \times \frac{1}{P(j)} \qquad \text{(IV.25)}$$

Qui sera écrit pour simplifier :

$$\begin{aligned} \Delta P_{coude}(j) &= K_{coude}\ \frac{Re^2}{P(j)} \\ \text{avec } K_{coude} &= \xi\ \frac{\mu^2 \mathscr{R} T}{2 D_H^2 \mathscr{M}} \quad (\text{en} Pa^2) \end{aligned} \qquad \text{(IV.26)}$$

Finalement, le calcul de proche en proche IV.21 devient :

$$P(j) = \sqrt{\left(P(j-1) + K_{coude}\ \frac{Re^2}{P(j-1)} \right)^2 + 2 \frac{\mu F \mathscr{R} T}{K \Omega} \Delta L} \qquad \text{(IV.27)}$$

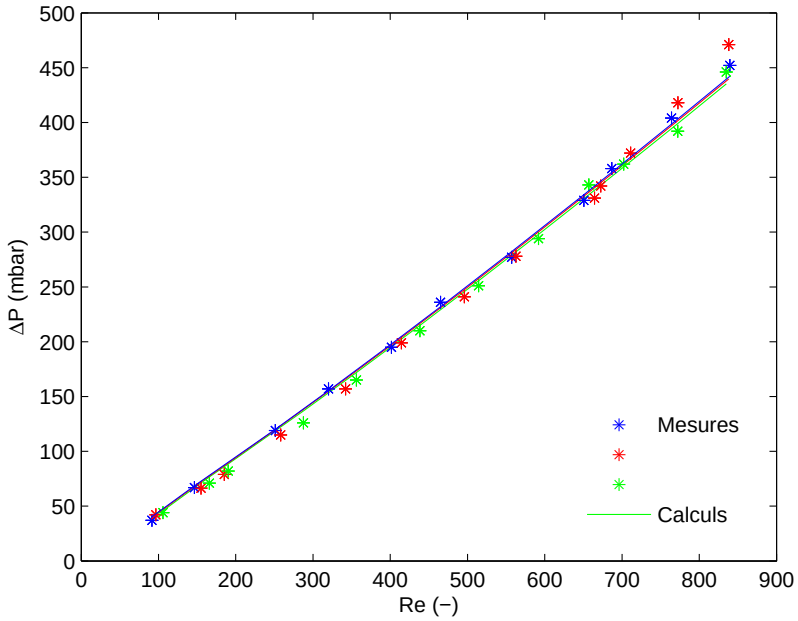


FIG. IV.10 – Comparaison des pertes de charge mesurées et celles calculées avec un coefficient de perte de charge dans les coudes $K_{coude} = 66\ Pa^2$, pour $HR = 48\%$ (bleu), $HR = 68\%$ (rouge) et $HR = 98\%$ (vert).

Ce calcul a été réalisé pour le canal serpentin étudié, pour lequel $N = 35$, et de l'air humide à 48%, 68% et 98% d'humidité relative. Le coefficient de perte de charge K_{coude} étant encore inconnu, différentes valeurs ont été testées. La méthode des moindres carrés appliquée à l'ensemble des points a permis de conclure que $K_{coude} = 66\ Pa^2$ est la valeur qui fait le mieux correspondre les courbes des pertes de charge calculées aux résultats expérimentaux, comme l'illustre la Figure IV.10.

Selon la formule (IV.26), la valeur de K_{coude} diminue avec la viscosité du gaz μ et diminue lorsque la masse molaire $\mathscr{M}$ augmente. La valeur de K_{coude} devrait donc diminuer lorsque l'humidité relative augmente. Le fait d'avoir appliqué la méthode des moindres carrés à l'ensemble des points permet de moyenner la valeur de K_{coude} et de tenir compte des incertitudes expérimentales. Cependant, cela entraîne une légère sous-estimation des pertes de charge à faible humidité, qui n'est pas significative sur la Figure IV.10, et une surestimation des pertes de charge à plus forte humidité, qui est plus visible sur la Figure IV.10.

Selon les auteurs, la valeur de ξ pour un coude brusque à 90° varie entre $1,2$ [BMLM68] et $1,5$ [Joh98]. Or, dans les conditions de calcul décrites ci-dessus, $\xi = 2,06$. Ceci est tout à fait normal, puisque les "coudes" du serpentin étudié sont composés de deux coudes à 90° successifs qui engendrent donc plus de pertes de charge qu'un simple coude à 90°.

Park et Li [PL07] donnent une formule de ξ pour les coudes à 180° d'un canal serpentin de section carrée et dans le cas d'écoulement laminaire ($Re < 2000$). Cette formule appliquée au canal étudié devient :

$$\xi = 0,2006 + 90,345 Re^{-2/3} \tag{IV.28}$$

La partie constante de l'équation (IV.28) représente les pertes de charge dues au changement de direction de l'écoulement et la partie qui dépend du nombre de Reynolds représente celles dues au frottement du fluide contre les parois. Dans la gamme de Re considérée, $0,78 < \xi < 2,71$. Ainsi, la valeur de ξ déterminée par corrélation avec les valeurs expérimentales reste cohérente.

IV.1.8 Conclusion sur le calcul des pertes de charge dans un mono-canal serpentin

La géométrie du canal se caractérise par une section de passage inférieure à 1 mm^2, une longueur d'environ $1,8$ m et la présence de nombreuses singularités. Tout ceci rend les pertes de charge engendrées par l'écoulement du gaz très importantes et complique quelque peu leur calcul.
Le motif "serpentin mono-canal" n'est pas adapté à des applications en pile à grande échelle car il engendrerait des pertes de charge trop grandes. Cependant dans le cadre de cette étude, les pertes de charge importantes ont permis de mettre en évidence la difficulté d'étudier les écoulements lors du fonctionnement de la cellule. La suite de ce chapitre aborde en particulier les difficultés liées à la présence de la GDL et de l'eau liquide.

IV.2 Influence de la GDL sur l'écoulement dans le canal

Dans une cellule de type PEM, le canal est fermé par une GDL, comme indiqué dans le paragraphe I.1.2 et représenté par la Figure IV.12. La GDL étant un milieu poreux, le canal n'est plus étanche. Comme cela a été montré dans la partie précédente, l'écoulement d'un gaz dans le canal provoque des pertes de charge et donc des différences de pression locale. La différence de pression entre deux portions droites, qu'elles soient adjacentes ou plus éloignées dans la cellule, donne naissance à des flux croisés. La Figure IV.11 représente schématiquement les possibilités d'écoulement d'une portion de canal à l'autre à travers la GDL. Pharoah [**?**] a démontré que ces écoulements sont importants lorsque la GDL a une perméabilité supérieure à 10^{-13} m^2. Or, les GDL couramment employées ont majoritairement une perméabilité comprise entre 10^{-12} et 10^{-11} m^2 [**?**].

Les flux croisés font l'objet d'études théoriques et expérimentales récentes [PL07, SW08], mais restent méconnus et difficiles à quantifier, car trop dépendants de paramètres incontrôlables comme les dimensions du canal, la tension de surface du matériau de la plaque d'alimentation en gaz, l'hydrophobicité de la GDL, etc.

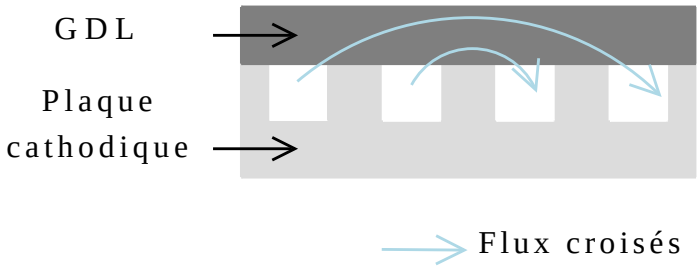


FIG. IV.11 – Schéma illustrant la possibilité de flux croisés à travers la GDL.

Cette partie a pour but de mettre en évidence l'existence de flux croisés dans la cellule étudiée et d'évaluer leur importance par rapport au flux principal de gaz le long du canal.

IV.2.1 Mesure des pertes de charge avec GDL

Le montage expérimental est similaire au précédent, à ceci près que le canal étanche est remplacé par un assemblage classique de cellule, comme le montre la Figure IV.12. La cellule est alimentée en air humide du côté de la cathode, mais le compartiment anodique n'est pas alimenté pour qu'il n'y ait pas de réaction. Ainsi, le flux molaire d'air humide reste constant le long du canal et la seule différence avec l'expérience précédente est la présence de la GDL.

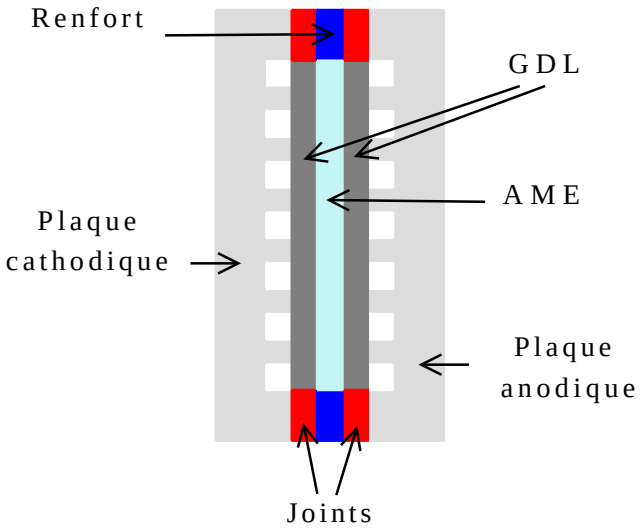


FIG. IV.12 – Schéma du montage, identique à une cellule de type PEM.

La perte de charge totale a été mesurée en faisant circuler de l'air humide dans le canal serpentin aux trois humidités relatives 48%, 68%, et 98%. La Figure IV.13 présente sur le même graphique les résultats des mesures avec et sans GDL. Pour rappel, dans la configuration "sans GDL" seule une feuille de polymère étanche aux gaz sépare les compartiments cathodique et anodique. Dans la configuration "avec GDL" l'assemblage utilisé est celui

nommé A2 dans le paragraphe IV.3.1. Il est composé de l'AME Gore, de deux GDL 30BC et de deux joints en silicone (ces éléments sont présentés dans le paragraphe II.1.1). Le tout est serré avec un couple de 5 Nm.

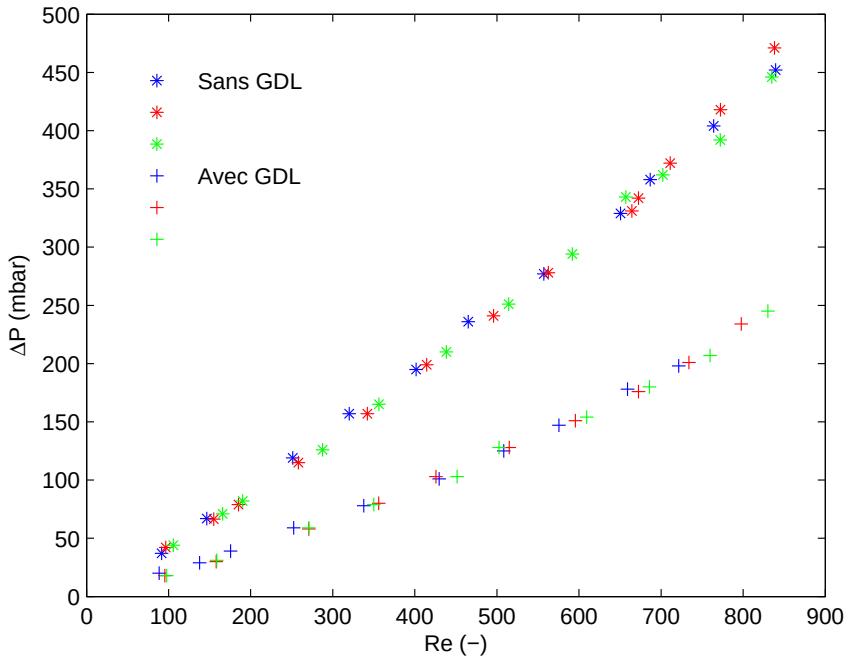


FIG. IV.13 – Comparaison des pertes de charge expérimentales avec et sans GDL pour $HR = 48\%$ (bleu), $HR = 68\%$ (rouge) et $HR = 98\%$(vert).

A débit molaire, et donc nombre de Reynolds identique, les pertes de charge avec GDL sont très inférieures à celles mesurées sans GDL. Cela laisse supposer qu'une partie du gaz passe dans la GDL et ne participe pas aux pertes de charge dans le canal.

Park et Li [PL07] ayant obtenu des résultats expérimentaux similaires, ont réalisé des simulations numériques 3D. Les résultats de ces simulations ont montré que la différence entre les pertes de charge mesurées sans et avec GDL est bien due aux flux croisés à travers la GDL.

IV.2.2 Quantification des flux croisés

Il est très tentant d'essayer d'évaluer la fraction de gaz qui circule dans la GDL. En première approche, nous avons déterminé par le calcul quel débit d'entrée Qe' appliqué au "canal étanche" engendre la même perte de charge que celui mesuré dans la configuration "avec GDL". Le calcul réalisé pour tous les points donne une valeur moyenne telle que $Qe' = 0,54 \times Qe$. Cela signifie qu'en moyenne 46% du débit d'entrée circule dans la GDL et non pas dans le canal. Les résultats présentés sur la Figure IV.14 montrent cette fraction est légèrement sous-évaluée pour les faibles débits et sur-évaluée pour les débits les plus importants.

Ce résultat correspond aux simulations de Park et Li [PL07] réalisées avec un canal serpentin simple de section rectangulaire (1 mm de profondeur et $1,1$ mm de largeur). Ils ont établi qu'environ 40% du flux gazeux passent sous la dent qui sépare les deux premières portions droites du canal.
Cela confirme que les flux croisés sont loin d'être négligeables avec un motif de canal de type serpentin simple. Cependant, l'estimation réalisée ici reste globale. Il paraît évident que la fraction du débit qui circule dans la GDL n'est pas uniforme sur toute la surface active.

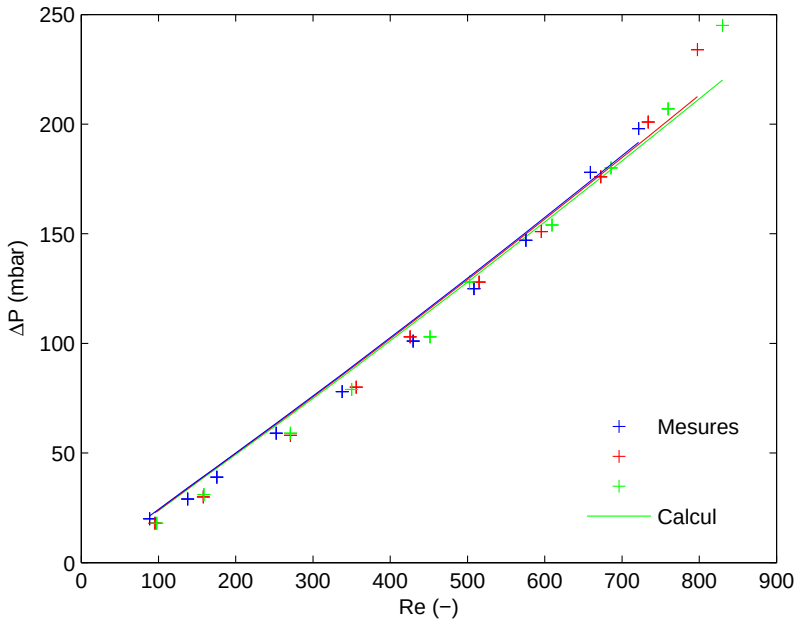


FIG. IV.14 – Application d'un coefficient $0,54$ aux débits d'entrée pour le calcul des pertes de charge avec GDL, dans le montage type pile, aux trois humidités 48% (bleu), 68%(rouge) et 98% (vert).

IV.2.3 Influence de l'épaisseur et de la compression de la GDL

Des expériences du même type ont été réalisées avec des GDL Sigracet® présentées dans le paragraphe II.1.1. Ainsi, seule leur épaisseur diffère :
- une GDL 10BB d'épaisseur 420 μm ;
- une GDL 25BC d'épaisseur 235 μm.

La Figure IV.15 représente le montage expérimental réalisé. Entre les deux plaques en graphite est insérée la feuille de polymère déjà utilisée pour les mesures en canal étanche (Figure IV.5). La GDL testée est insérée du côté cathodique où circule l'air. Un joint en PTFE est placé autour de la GDL pour contrôler son épaisseur lors du serrage à 5 Nm. En effet, la GDL est écrasée par la plaque en graphite. Si le joint est suffisamment rigide, il n'est pas écrasé et la GDL a une épaisseur finale égale à celle du joint.

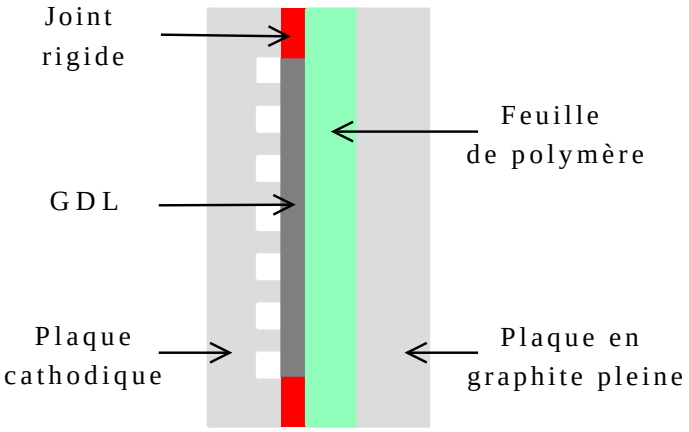


FIG. IV.15 – Schéma du montage réalisé pour contrôler la compression des GDL.

Un taux de compression peut alors être défini :

$$T_C = 1 - \frac{\text{épaisseur finale}}{\text{épaisseur initiale}} \tag{IV.29}$$

Les épaisseurs de joint disponibles sont 100 μm, 150 μm, 200 μm et 250 μm. Le Tableau IV.1 présente les expériences réalisées avec les deux GDL et les taux de compression T_C correspondants.

Epaisseur du joint	GDL 10BB (420 μm)	GDL 25BC (235 μm)
100 μm	76%	57%
150 μm	/	36%
200 μm	52%	15%
250 μm	40%	/
350 μm (150 μm+200 μm)	17%	/

TAB. IV.1 – Taux de compression des GDL en fonction de l'épaisseur du joint inséré. "/" signifie que l'expérience n'a pas été réalisée.

La Figure IV.16 présente les mesures de perte de charge réalisées pour chaque configuration. Les résultats obtenus avec la GDL 10BB sont représentés par les points et ceux obtenus avec la 25BC sont représentés par les étoiles. Les couleurs sont identiques pour les taux de compression équivalents.
Pour une même GDL, et à nombre de Reynolds fixé, la perte de charge mesurée augmente avec le taux de compression. Ceci est tout à fait normal, puisque comprimer la GDL revient à diminuer sa porosité, et donc à rendre le passage du gaz plus difficile. Ainsi une plus grande partie du flux gazeux d'entrée reste dans le canal, provoquant de plus grandes pertes de charge.
A taux de compression équivalent, la perte de charge est plus faible pour une GDL plus épaisse. Cela signifie qu'une plus grande partie du flux gazeux d'entrée passe dans la

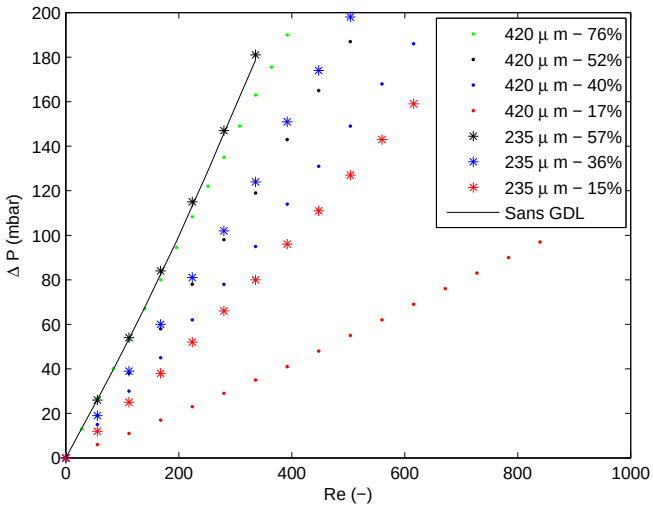


FIG. IV.16 – Résultats expérimentaux obtenus avec deux épaisseurs de GDL et différents taux de compression.

GDL, confirmant les résultats de Park et Li [PL07], obtenus avec des GDL entre 50 μm et 200 μm d'épaisseur.
Aux plus forts taux de compression testés, c'est-à-dire 76% pour la GDL 10BB et 57% pour la 25BC, les pertes de charge mesurées sont équivalentes à celles mesurées dans le canal étanche (paragraphe IV.1.4). Ainsi, lorsque la GDL est trop comprimée, le gaz ne passe plus à travers. Cette situation doit être évitée dans une pile à combustible, car alors les réactifs n'atteindraient pas les sites actifs et les réactions électro-chimiques ne pourraient avoir lieu.
Cette étude montre que, lors du montage d'une cellule de type PEM, le choix des GDL doit tenir compte de différents facteurs. D'un côté, à taux de compression identique, une GDL plus épaisse permettra un meilleur passage des gaz vers les sites actifs. Cependant, la faible perte de charge entre l'entrée et la sortie du canal ne facilite pas l'évacuation de l'eau liquide. De plus, une GDL plus épaisse risque d'être plus comprimée si le joint n'est pas adapté, ce qui a pour effet de rendre le passage des gaz plus difficile.

IV.2.4 Conclusion sur l'influence de la GDL

L'influence de la GDL a pu être mise en évidence grâce aux pertes de charge importantes que génère le mono-canal serpentin couvrant les 25 cm^2 de la cellule. Nous avons pu observer qu'une fraction du gaz entrant dans le canal circule à travers la GDL et que la valeur de cette fraction dépend à la fois de l'épaisseur et de la compression de la GDL.
Dans la cellule de type PEM équipée de l'assemblage A2, cette fraction représente environ 50% du débit entrant, mais il ne s'agit que d'une valeur moyenne apparente qui ne tient pas compte des conditions locales. Des calculs tels que ceux présentés par Park et Li [PL07], ou bien des mesures locales de la vitesse du gaz permettraient de préciser cette étude.

Les parties IV.1 et IV.2 ont démontré la complexité du calcul des pertes de charge dans un mono-canal serpentin qui de surcroît présente une paroi non étanche. Dans une cellule en fonctionnement il est très difficile de prendre tous les paramètres en compte. C'est pourquoi le calcul sera très simplifié dans la partie suivante. Les résultats obtenus seront certainement erronés par rapport aux mesures, mais permettront d'observer des tendances.

IV.3 Pertes de charge dans une pile en fonctionnement

Dans la pile en fonctionnement il y a consommation d'oxygène et production d'eau, ce qui fait varier le débit molaire de gaz dans le canal cathodique. De plus, la proportion de vapeur d'eau augmente dans le flux d'air jusqu'à ce qu'il soit saturé et que de l'eau liquide se forme. L'écoulement est alors diphasique et peut, selon les conditions opératoires adopter l'un des régimes d'écoulement décrits dans le paragraphe II.5.1.
Le canal étudié est un monocanal serpentin qui couvre les 25 cm^2 de surface active. Par conséquent, il est très long et engendre des pertes de charge plus grandes que d'autres motifs de canaux. Enfin, comme cela a été démontré dans la partie précédente, la présence de la GDL engendre des écoulements parallèles. Tout ceci rend la modélisation de l'écoulement diphasique en pile très complexe.

Pour cette étude, la perte de charge entre l'entrée et la sortie du canal cathodique est mesurée pour différentes conditions de fonctionnement de la cellule de type PEM étudiée, grâce au dispositif décrit dans le paragraphe II.1.2. Puis les mêmes pertes de charge sont calculées grâce à l'équation de Navier-Stokes en considérant un écoulement stratifié, équivalent à l'écoulement en film. La comparaison entre les pertes de charge ainsi calculées et celles mesurées lors du fonctionnement de la cellule devraient permettre d'identifier le régime d'écoulement réel, comme le suggèrent Liu et al. [LGYM07].

IV.3.1 Mesure des pertes de charge dans une pile en fonctionnement

La cellule présentée dans le paragraphe II.1.1 est installée dans le banc d'essais qui permet de faire varier la densité de courant imposée i, ainsi que l'humidité relative de l'air en entrée HR. La réalisation de bilans en eau (paragraphe II.3.4) permet de déterminer la quantité d'eau liquide présente dans chaque compartiment et d'en déduire le coefficient de partage en eau α. Il est ainsi possible de connaître l'état de l'eau dans chaque compartiment.
Le but des expériences présentées ici est de vérifier que la quantité d'eau liquide présente dans le canal cathodique influence les pertes de charge mesurées. Il s'agit ensuite d'essayer d'identifier des régimes d'écoulement par la seule mesure de perte de charge, alors qu'actuellement cela nécessite du matériel spécifique (cellules transparentes) et ne s'applique pas à des cellules commerciales.

a. Comparaison de différents assemblages

Trois assemblages différents ont été réalisés, avec à chaque fois le même serrage, 5 $N.m$, et les mêmes joints plats de 250 μm d'épaisseur. Dans l'ordre chronologique :
- A1 : membrane de 18 μm d'épaisseur avec une GDL 31BC de 330 μm de chaque côté ;
- A2 : membrane de 18 μm d'épaisseur avec une GDL 30BC de 310 μm de chaque côté ;
- A3 : membrane de 50 μm d'épaisseur avec une GDL 30BC de 310 μm de chaque côté.

Le premier et le troisième ont servi à faire des mesures de perte de charge en fonctionnement. Le deuxième a servi à comparer les pertes de charge hors fonctionnement avec celles sans GDL (paragraphe IV.2.1). Toutefois la membrane s'est dégradée trop rapidement pour obtenir une série de mesures complète en pile.
Les joints utilisés de chaque côté ont une épaisseur inférieure à celle des GDL, celles-ci sont donc comprimées. Par ailleurs, les membranes de 18 μm d'épaisseur sont renforcées autour de la surface active pour éviter leur déchirement lors de leur manipulation. Ce renfort a une épaisseur de 36 μm de chaque côté qui s'ajoute aux joints. La membrane de $50\mu m$ quant à elle n'est pas renforcée autour de sa surface active. En supposant que les joints plats gardent leur épaisseur de 250 μm malgré le serrage, il est possible de calculer le taux de compression des GDL dans les trois assemblages (cf. Tableau IV.2). Ces taux de compression sont faibles par rapport à ceux mis en oeuvre dans les expériences décrites au paragraphe IV.2.3. En effet, dans une cellule en fonctionnement il vaut mieux ne pas trop comprimer les GDL pour faciliter les passage des gaz vers les sites actifs.

Assemblage	A1	A2	A3
T_C	13%	8%	19%

TAB. IV.2 – Taux de compression des GDL dans les trois assemblages étudiés.

Il est possible de mesurer les pertes de charges hors fonctionnement, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a que de l'air qui passe à la cathode et pas d'hydrogène à l'anode. Ces pertes de charge seront notées ΔP° et sont représentées en Figure IV.17 pour les trois assemblages.

Les résultats obtenus avec les assemblages A1 et A2 sont très proches et très différents de ceux obtenus avec l'assemblage A3. Dans l'assemblage A3, les GDL sont identiques à celles de l'assemblage A2, mais sont plus comprimées (cf. Tableau IV.2). Il est donc normal de constater une nette augmentation des pertes de charge mesurées.
Avec l'assemblage A2, les pertes de charges sont légèrement inférieures à celles mesurées avec l'assemblage A1. Il était difficile de prévoir ce comportement car le changement de GDL a dans ce cas deux effets inverses. D'une part, les GDL utilisées dans l'assemblage A2 sont moins épaisses, ce qui devrait produire une augmentation des pertes de charge à taux de compression constant. Mais d'autre part, du fait de cette moindre épaisseur et de l'épaisseur des joints qui reste constante, elles sont moins comprimées que celles de l'assemblage A1. Le fait de diminuer la compression favorise le passage du gaz dans la GDL et contribue à diminuer les pertes de charge mesurées.

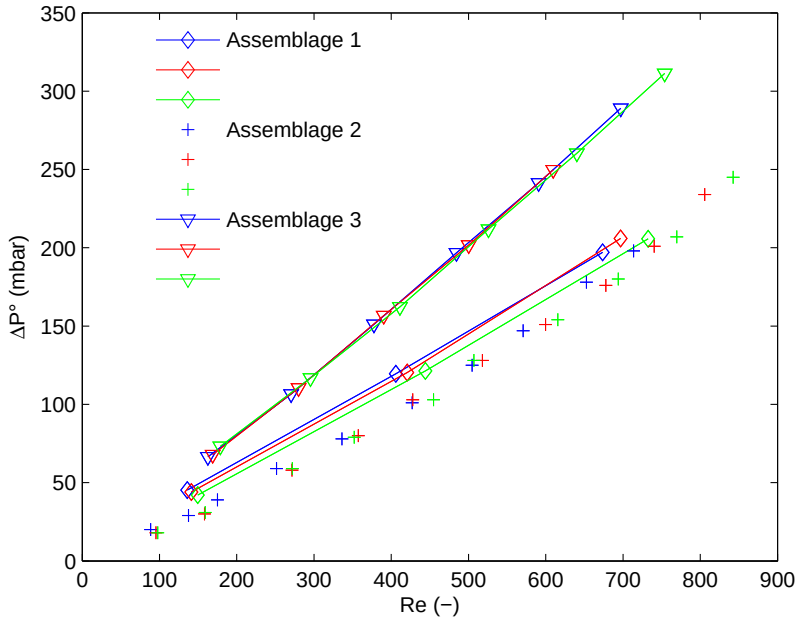


FIG. IV.17 – Comparaison des pertes de charge mesurées hors fonctionnement ΔP° avec les trois assemblages, pour $HR = 48\%$ (bleu), $HR = 68\%$ (rouge) et $HR = 98\%$ (vert), en fonction du nombre de Reynolds.

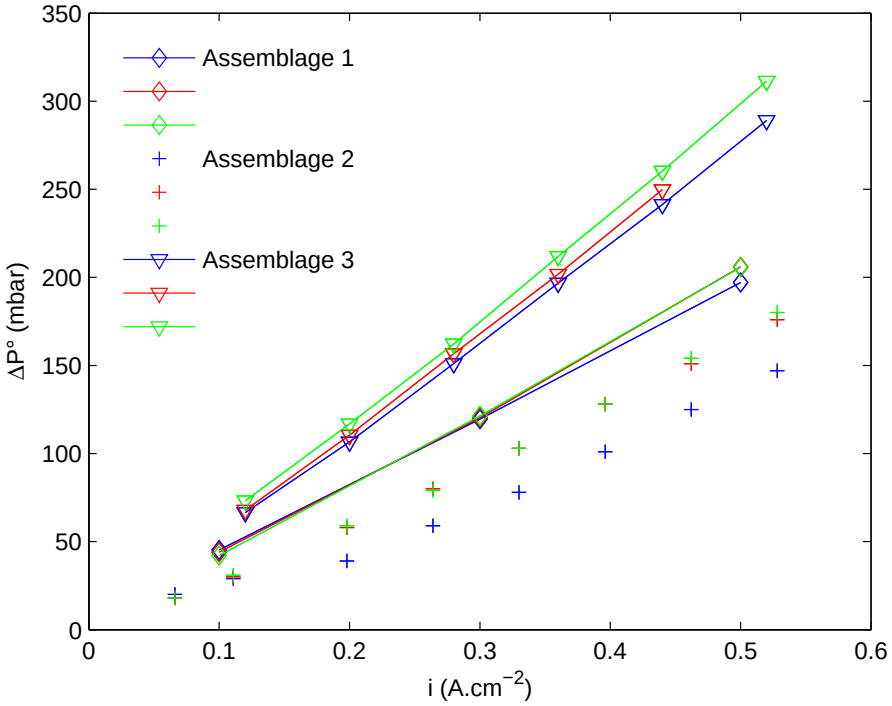


FIG. IV.18 – Comparaison des pertes de charge mesurées hors fonctionnement ΔP° avec les trois assemblages, pour $HR = 48\%$ (bleu), $HR = 68\%$ (rouge) et $HR = 98\%$ (vert), en fonction de la densité de courant correspondant au débit d'air appliqué.

La Figure IV.18 représente les mêmes mesures de ΔP°, mais cette fois en fonction de la densité de courant qui correspond aux débits d'air appliqués, avec une stoechiométrie $\lambda_{O_2} = 2$. Cette représentation souligne les différences dues à l'humidité relative de l'air en entrée. En effet, pour une densité de courant donnée, le débit total d'air et de vapeur d'eau augmente avec l'humidité relative, ce qui explique la perte de charge plus grande. Sur la Figure IV.17, les résultats étaient présentés en fonction du nombre de Reynolds, proportionnel au débit total en entrée de canal, ce qui masque l'influence de l'humidité relative.

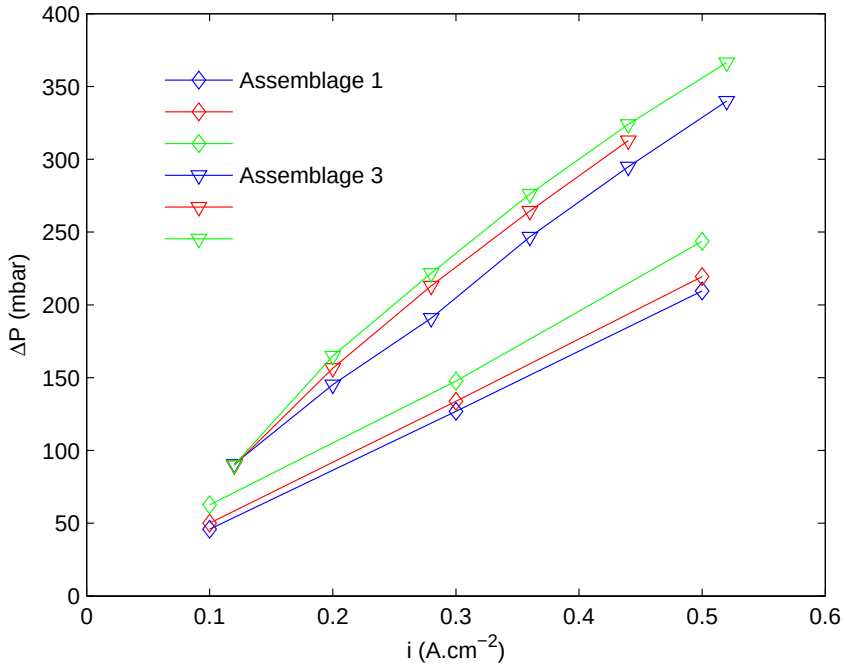


FIG. IV.19 – Comparaison des pertes de charge mesurées en pile ΔP pour les deux assemblages A1 et A3, pour $HR = 48\%$ (bleu), $HR = 68\%$ (rouge) et $HR = 98\%$ (vert).

La Figure IV.19 représente les pertes de charge mesurées dans une cellule en fonctionnement équipée des assemblages A1 et A3, en fonction de la densité de courant de la cellule. Comme précédemment, les pertes de charge mesurées avec l'assemblage A3 sont plus grandes que celles mesurées avec l'assemblage A1.
Il est très intéressant d'observer que les valeurs de ΔP en pile (Figure IV.19) sont toutes supérieures à celles obtenues hors fonctionnement, ΔP° (Figure IV.18), bien que le débit de gaz diminue. De plus, dans la cellule en fonctionnement et à densité de courant fixée, la perte de charge augmente assez nettement avec l'humidité relative de l'air en entrée.
Tout ceci montre que l'augmentation de la quantité d'eau présente dans la cellule fait augmenter les pertes de charge entre l'entrée et la sortie du canal cathodique.

b. Mesures à co-courant et à contre-courant

Les canaux d'alimentation en gaz à l'anode et à la cathode sont des serpentins simples et symétriques. Ainsi lorsque la cellule est montée, les flux dans les canaux sont parfaitement parallèles. Les mêmes séries de mesures ont donc été reproduites avec l'assemblage A1 à co-courant, puis à contre-courant. Les résultats sont représentés en Figure IV.20 en fonction de la densité de courant de la cellule.

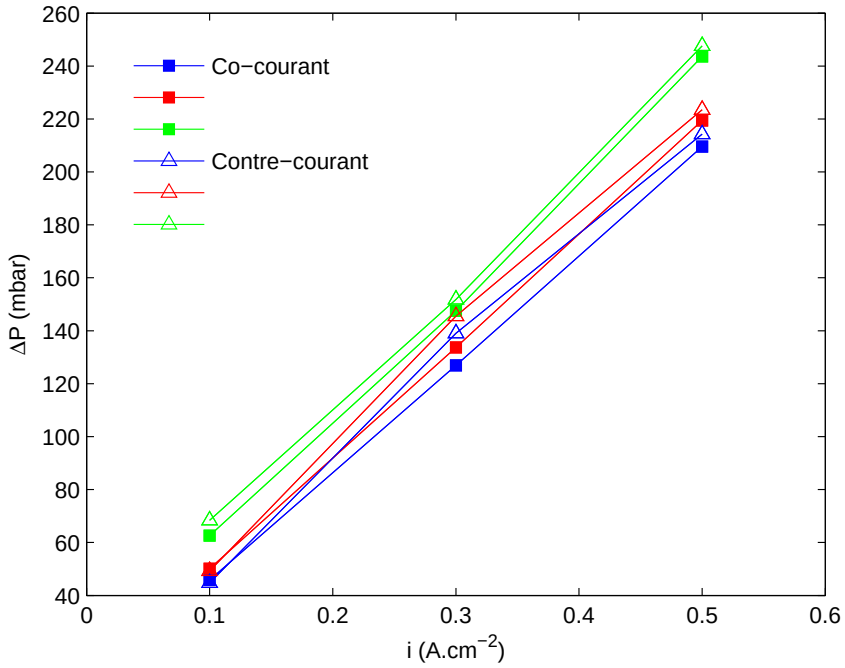


FIG. IV.20 – Pertes de charge mesurées avec l'assemblage A1 pour $HR = 48\%$ (bleu), $HR = 68\%$ (rouge) et $HR = 98\%$ (vert), en fonction de i.

Les pertes de charge en fonctionnement obtenues à contre-courant sont toujours plus grandes que celles obtenues à co-courant. Ceci est cohérent avec les mesures de coefficient de partage de l'eau commentées dans le paragraphe II.3.5 qui ont montré que la quantité d'eau présente à la cathode est plus importante à contre-courant qu'à co-courant.

c. Influence de la quantité d'eau liquide sur les pertes de charge

Pour connaître l'influence de la quantité d'eau liquide sur les pertes de charge, il suffit de les tracer en fonction du rapport entre le flux molaire d'eau liquide en sortie du canal cathodique et le flux molaire total d'eau à cet endroit : f_{liq}. La définition des notations utilisées ici est donnée dans le chapitre II et illustrée par la Figure II.6.

$$f_{liq} = \frac{F_{H_2O}^{liq,C}}{F_{H_2O}^{liq,C} + F_{H_2O}^{out,C}} \tag{IV.30}$$

Ce rapport est déterminé expérimentalement, mais de manière indirecte. En effet, l'eau est recueillie à température ambiante. La masse pesée m_{H_2O} correspond donc à de l'eau

qui était déjà liquide en sortie du canal, à la température de fonctionnement de la cellule $F_{H_2O}^{liq,C}(T_{cell})$, mais également à de l'eau qui était sous forme vapeur dans le flux gazeux à cet endroit et qui a condensé entre la sortie de la cellule et le récipient de collecte $F_{H_2O}^{liq,C}(T_{amb})$ (IV.31a). Pour quantifier l'eau qui a condensé entre la sortie de la cellule et le récipient de collecte, il suffit de faire la différence entre la vapeur d'eau qui sature l'air à la température de la cellule $F_{H_2O}^{out,C}(T_{cell})$ et la vapeur d'eau qui sature le flux d'air à température ambiante $F_{H_2O}^{out,C}(T_{amb})$ (IV.31b).

$$\frac{m_{H_2O}}{t\mathscr{M}_{H_2O}} = F_{H_2O}^{liq,C}(T_{amb}) \tag{IV.31a}$$

$$= F_{H_2O}^{liq,C}(T_{cell}) + F_{H_2O}^{out,C}(T_{cell}) - F_{H_2O}^{out,C}(T_{amb}) \tag{IV.31b}$$

t est la durée l'essai de bilan en eau. Le bilan de matière détaillé dans le paragraphe II.3.3 permet de calculer le débit molaire de gaz sec en sortie du canal $F_{Air}^{out,C}$. Comme cet air est saturé en vapeur, la relation d'Antoine appliquée à température ambiante et à la température de la cellule permet de déterminer $F_{H_2O}^{out,C}(T_{amb})$ et $F_{H_2O}^{out,C}(T_{cell})$. L'application de la formule (IV.31b) permet de calculer $F_{H_2O}^{liq,C}(T_{cell})$ et d'en déduire f_{liq}.

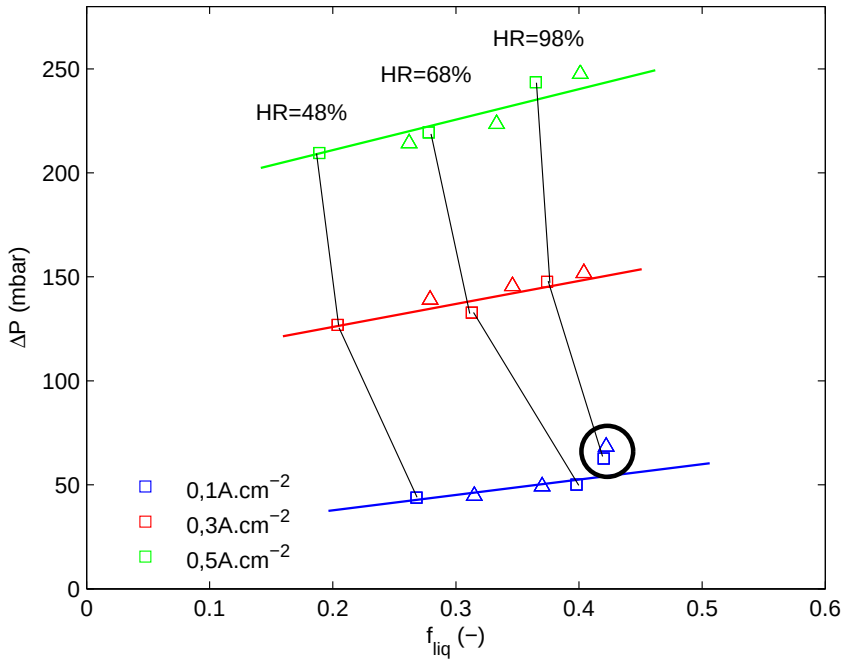


FIG. IV.21 – Pertes de charge mesurées avec l'assemblage A1 en fonctionnement à co-courant (carrés) et à contre-courant (triangles) en fonction de la proportion d'eau liquide dans le flux de sortie.

La Figure IV.21 reprend les valeurs de pertes de charge mesurées avec l'assemblage A1, déjà présentées sur la Figure IV.20, cette fois en fonction de f_{liq}. Les carrés représentent les mesures à co-courant et les triangles les mesures à contre-courant.

Pour chaque densité de courant, la fraction d'eau liquide est plus grande lorsque l'alimentation des gaz se fait à contre-courant que lorsqu'elle se fait à co-courant. Ce résultat est en accord avec ce qui peut être déduit en terme de présence d'eau des valeurs de coefficients de partage α (Figure II.8). En effet, à contre-courant le coefficient de partage en eau est plus faible qu'à co-courant. Cela signifie qu'il y a davantage d'eau à la cathode dans la configuration contre-courant. Cela explique pourquoi les pertes de charge mesurées à contre-courant sont plus grandes qu'à co-courant (Figure IV.20) et confirme le lien entre présence d'eau liquide et pertes de charge.
Les segments noirs relient les points réalisés à même humidité relative et à co-courant. Ils montrent que la proportion d'eau liquide en sortie f_{liq} augmente avec l'humidité relative de l'air en entrée HR. De plus, à HR fixée, f_{liq} diminue lorsque la densité de courant i augmente.
Les trois droites en couleur sont les régressions linéaires réalisées pour chaque densité de courant appliquée. Leurs pentes sont positives, ce qui montre que la perte de charge totale augmente légèrement avec la proportion d'eau liquide en sortie du canal. Mais cette variation n'est pas aussi importante que la variation de perte de charge en fonction de la densité de courant. Par ailleurs, la pente de la régression linéaire augmente avec i.

Les deux points encerclés sur la Figure IV.21 semblent se détacher légèrement de la régression linéaire. Ils correspondent aux cas où la proportion d'eau liquide est la plus grande. Ces mesures viennent de l'essai à $i = 0,1\ A.cm^{-2}$, $HR = 98\%$ à co- et contre-courant. Les pertes de charge mesurées semblent plus grandes que pour les autres points à $i = 0,1\ A.cm^{-2}$, mais cette figure ne permet pas de conclure de façon certaine.

d. Utilisation du paramètre adimensionnel ΔP^* pour comparer les résultats

Pour pouvoir comparer les résultats obtenus dans différentes cellules qui ne présentent pas les mêmes AME, GDL, motifs de canaux, voire pas la même surface active, Hussaini et Wang [HW09] utilisent un coefficient de perte de charge diphasique ΔP^*, défini comme suit :

$$\Delta P^* = \frac{\Delta P(i)}{\Delta P^\circ} \tag{IV.32}$$

$\Delta P(i)$ est la perte de charge totale à la cathode de la cellule fonctionnant avec la densité de courant i. ΔP° est la perte de charge mesurée dans les mêmes conditions de débit d'air en entrée, de températures et d'humidité relative, mais lorsque la cellule ne fonctionne pas, présentée dans les paragraphes précédents.

La Figure IV.22 représente ΔP^* en fonction de i avec l'assemblage A1. ΔP^* est à peu près constant, entre 1 et 1,2, sauf pour les deux points mesurés à $i = 0,1\ A.cm^{-2}$ et $HR = 98\%$ à co- et contre-courant. Ce sont les points entourés sur la Figure IV.21. Le fait que ΔP^* soit plus grand pour ces points confirme que la présence d'eau liquide en plus grande proportion fait augmenter les pertes de charge [**?**]. Le cas des deux points entourés ici sera discuté plus tard, à la lumière des ΔP^* calculés.

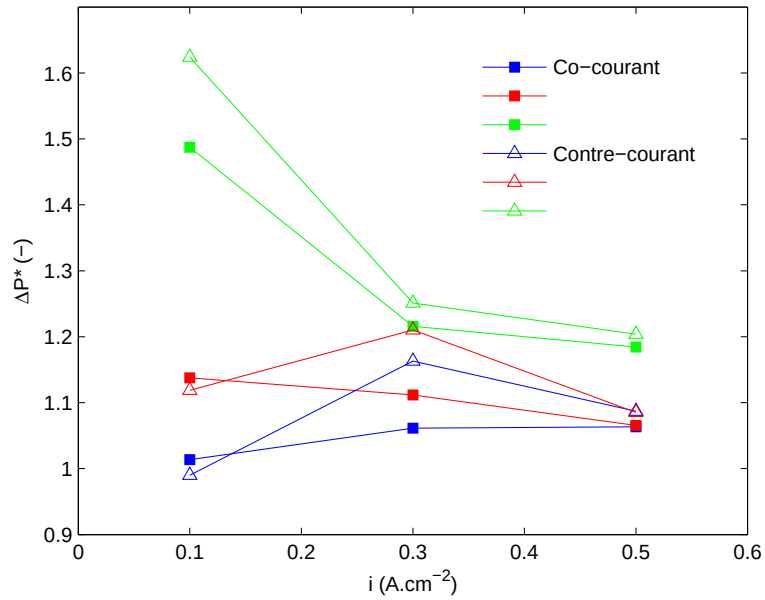


FIG. IV.22 – ΔP^* en fonction de la densité de courant i avec l'assemblage A1 et pour $HR = 48\%$ (bleu), $HR = 68\%$ (rouge) et $HR = 98\%$ (vert) [CDB+10].

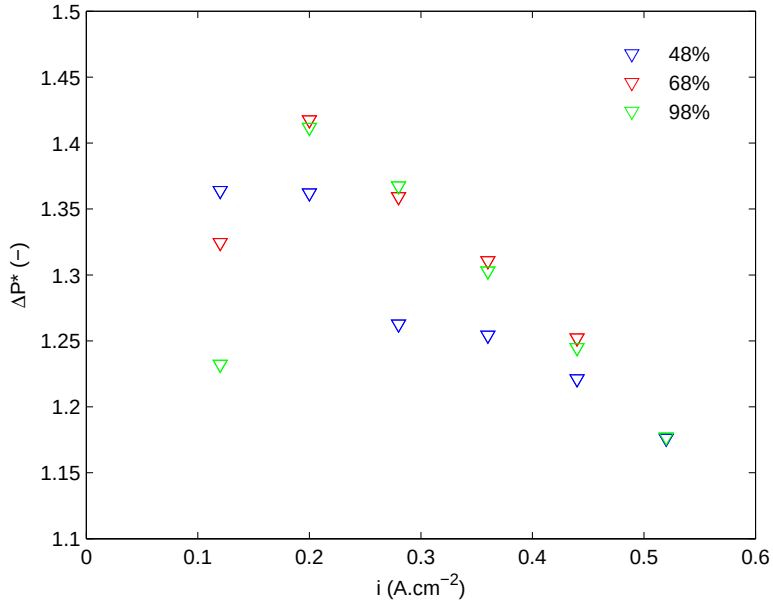


FIG. IV.23 – ΔP^* en fonction de la densité de courant i avec l'assemblage A3.

La Figure IV.23 représente ΔP^* en fonction de i avec l'assemblage A3. Globalement ΔP^* varie entre $1,15$ et $1,4$. Il est donc en moyenne plus grand qu'avec l'assemblage A1.
Janssen et Overvelde [**?**] ont mis en évidence que la quantité d'eau qui traverse la membrane pour passer de la cathode à l'anode diminue lorsque l'épaisseur de la membrane augmente. Ainsi, et même si α n'a pas été mesuré avec A3, la quantité d'eau présente dans le compartiment cathodique de la pile composée de l'assemblage A3 est sans doute

plus grande que pour l'assemblage A1. Ceci explique que ΔP^* est plus grand.
Malgré cette légère différence, les points établis avec A3 semblent suivre la même tendance que la majorité des points mesurés avec A1 : ΔP^* est constant entre $1,2$ et $1,4$.

D'après Hussaini et Wang [HW09], à densité de courant fixée, ΔP^* augmente avec HR. Ce résultat se retrouve sur les Figures IV.22 et IV.23, excepté pour les mesures réalisées à $0,1\ A.cm^{-2}$ avec A3.
Toujours d'après Hussaini et Wang, à humidité relative fixée, ΔP^* diminue quand i augmente (de $0,2$ à $0,8\ A.cm^{-2}$). A faible débit de gaz ($\lambda_{O_2} = 2$), de grosses gouttes peuvent se former dans le canal et faire augmenter ΔP^*. Lorsque le débit de gaz augmente ($\lambda_{O_2} = 4$), le régime d'écoulement devient stratifié, voire pseudo-monophasique (paragraphe II.5.1), expliquant la diminution de ΔP^*. Cette tendance n'a pas été observée ici. Cette différence de comportement pourrait être due au fait que Hussaini et Wang ont étudié des canaux parallèles dans lesquels la vitesse de gaz est inférieure à celle dans un serpentin simple, pour les mêmes conditions opératoires, facilitant la formation de grosses gouttes.

IV.3.2 Résolution de Navier-Stokes dans un canal de section circulaire

Pour estimer théoriquement les pertes de charge le long du canal cathodique de la cellule, il faut tout d'abord résoudre l'équation de Navier-Stokes dans l'hypothèse d'un écoulement stratifié. Ensuite, il reste à appliquer cette solution au cas où les débits de gaz et de liquide varient le long du canal.

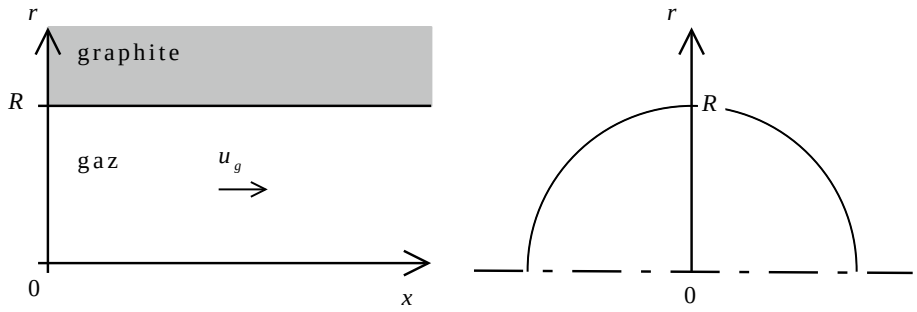


FIG. IV.24 – Définition des axes et dimensions d'un canal cylindrique de section circulaire.

Dans le paragraphe IV.1.1, l'équation de Navier-Stokes a été résolue dans un canal de section carrée, ce qui correspond à la géométrie exacte du canal étudié. Ce calcul s'avère plus difficile à mettre en oeuvre dans le cas d'un écoulement diphasique. Il serait donc plus aisé d'assimiler le canal étudié à un canal de section circulaire. Cette approximation est acceptable uniquement si les résultats obtenus dans les deux cas sont suffisamment proches. C'est pourquoi nous allons comparer dans un premier temps le calcul de pertes de charge dues à un écoulement monophasique dans le cas où le canal est de section carrée avec le cas d'un canal de section circulaire.

Appliquons l'équation de Navier-Stokes à un écoulement monophasique, dans un canal de section circulaire de rayon R (Figure IV.24). L'écoulement est supposé laminaire et mono dimensionnel selon l'axe du canal $\vec{Ox}$, dont l'origine O est l'entrée du canal dans la plaque en graphite.

En coordonnées cylindriques, l'équation de Navier Stokes (IV.1) projetée sur $\vec{Ox}$ et $\vec{Or}$ s'écrit :

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \mu \ \frac{1}{r} \ \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \tag{IV.33}$$

$$\frac{\partial P}{\partial r} = 0 \tag{IV.34}$$

Les conditions aux limites sont :

- $\left. \frac{du}{dr} \right|_{r=0} = 0$ car l'écoulement est symétrique ;
- $u(R) = 0$ car le fluide adhère à la paroi.

Ainsi, la solution est :

$$u(r) = - \ \frac{R^2}{4\mu} \ \frac{dP}{dx} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \tag{IV.35}$$

Pour obtenir l'expression de la vitesse moyenne $\overline{u}$, il faut intégrer $u(r)$ sur la section du canal $\Omega = \pi R^2$.

$$\overline{u} = \frac{1}{\pi \ R^2} \int_0^R u(r) 2\pi r dr \tag{IV.36}$$

Finalement, on obtient :

$$- \ \frac{dP}{dx} = \frac{8}{R^2} \ \mu \ \overline{u} = \frac{32}{D_H^2} \ \mu \ \overline{u} \tag{IV.37}$$

Cette équation est de la forme :

$$\begin{gathered} \frac{dP}{dx} = - \ \frac{\mu}{K} \ \overline{u} \\ \text{avec } K = \frac{D_H^2}{32} \end{gathered} \tag{IV.38}$$

La solution obtenue avec une section circulaire est identique à celle obtenue avec une section carrée (IV.8), au coefficient de perte de charge près. Le canal étudié a un diamètre hydraulique $D_H = 0,73 \ mm$. Le calcul de K donne donc :

- Section carrée : $K = \frac{D_H^2}{28,452} = 1,87.10^{-8} \ m^2$.
- Section circulaire : $K = \frac{D_H^2}{32} = 1,66.10^{-8} \ m^2$.

Ces deux coefficients sont très proches, puisque l'écart est d'environ 11%. Ils peuvent donc être considérés comme équivalents, d'autant plus que d'autres éléments doivent être pris

en compte pour ajuster le calcul des pertes de charge, comme le montrent les paragraphes IV.1.6 et IV.1.7.
Donc pour simplifier le calcul des pertes de charge dans le cas d'un écoulement diphasique, le canal sera considéré comme cylindrique de section circulaire.

IV.3.3 Calcul pour un écoulement stratifié d'air humide saturé et d'eau liquide

La Figure IV.25 représente un canal cylindrique de section circulaire dans lequel s'écoule un film d'eau sur la paroi et de l'air saturé au centre. ce film est supposé être d'épaisseur constante, à x donné, selon une symétrie axiale. L'interface se trouve en $r = R_1$. Lorsque la cellule étudiée fonctionne, la valeur de R_1 varie le long du canal. A l'entrée, $x = 0$ et $R_1 = R$. Ceci est vrai tant que l'écoulement reste monophasique. A l'endroit où de l'eau liquide apparaît, $x = x^{sat}$, R_1 devient différent de R. Ensuite, R_1 diminue au fur et à mesure que le flux d'eau augmente. Le cas où $R_1 = 0$ correspond à un canal totalement occupé par le liquide et l'air ne peut plus passer.

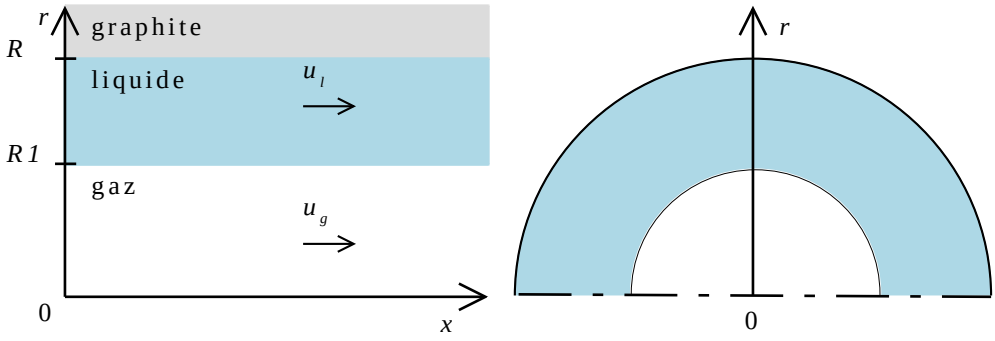


FIG. IV.25 – Schéma représentant l'écoulement stratifié dans un canal de section circulaire

Pour déterminer l'expression du gradient de pression le long du canal, le raisonnement tenu dans le paragraphe précédent est toujours valable. On obtient donc l'équation :

$$u(r) = \frac{r^2}{4\mu}\,\frac{dP}{dx} + A\,ln(r) + B \tag{IV.39}$$

Cependant il faut tenir compte de nouvelles conditions aux limites :
- $\left.\frac{du}{dr}\right|_{r=0} = 0$ car l'écoulement est symétrique ;
- $u(R) = 0$ car le fluide adhère à la paroi ;
- $u_g(R_1) = u_\ell(R_1)$ car les vitesses sont égales à l'interface ;
- $\mu_g \left.\frac{du_g}{dr}\right|_{r=R_1} = \mu_\ell \left.\frac{du_\ell}{dr}\right|_{r=R_1}$ car les contraintes de cisaillement sont égales à l'interface.

La solution est un système de deux équations :

$$\begin{cases} u_g(r) = -\dfrac{dP}{dx}\dfrac{R^2}{4\mu_g}\left[1 - \dfrac{r^2}{R^2} + s(c-1)\right] \\ u_\ell(r) = -\dfrac{dP}{dx}\dfrac{R^2}{4\mu_\ell}\left[1 - \dfrac{r^2}{R^2}\right] \end{cases} \tag{IV.40}$$

Avec :
- u_g la vitesse de la phase gazeuse, supposée constante dans la portion de canal de longueur dx ;
- u_ℓ la vitesse du liquide, également supposée constante sur dx ;
- $c = \dfrac{\mu_g}{\mu_\ell}$;
- $s = 1 - \dfrac{R_1^2}{R^2}$ la fraction de la section du canal occupée par le liquide, également appelée taux de saturation.

Cette fois ce n'est pas la vitesse moyenne sur la section qui est calculée, mais les débits volumiques de gaz Q_g et de liquide Q_ℓ car ils peuvent être déterminés en réalisant des bilans de matière, comme dans le paragraphe II.3.3. Il suffit d'intégrer les expressions IV.40 sur leurs sections de passage respectives.

$$\begin{cases} Q_g = \displaystyle\int_0^{R_1} u_g(r) 2\pi r dr \\ Q_\ell = \displaystyle\int_{R_1}^{R} u_\ell(r) 2\pi r dr \end{cases} \tag{IV.41}$$

La solution est :

$$\begin{cases} \dfrac{dP}{dx} = -\,Q_g\,\dfrac{8\mu_g}{\pi R^4} \times \dfrac{1}{2c(1-s) + (1-2c)(1-s)^2} \\ \dfrac{dP}{dx} = -\,Q_\ell\,\dfrac{8\mu_\ell}{\pi R^4} \times \dfrac{1}{s^2} \end{cases} \tag{IV.42}$$

Connaissant Q_g et Q_ℓ, le système IV.42 permet de calculer s et le gradient de pression $\dfrac{dP}{dx}$.

IV.3.4 Calcul des pertes de charge dans une pile en fonctionnement

Ce paragraphe explique le calcul des pertes de charge le long du canal cathodique de la cellule en fonctionnement. Puis les résultats sont comparés aux résultats expérimentaux présentés dans le paragraphe IV.3.1, afin de mettre en évidence l'existence de différents régimes d'écoulement.

a. Méthode de calcul

Le calcul de perte de charge dans la cellule en fonctionnement est basé sur les bilans de matière présentés dans le paragraphe II.3.3 et sur les solutions de l'équation de Navier-Stokes, d'abord en écoulement monophasique (partie IV.1), puis en écoulement diphasique stratifié (paragraphe IV.3.3).
Pour simplifier le calcul, la température de la cellule T_{cell}, le coefficient de partage en eau α, ainsi que la densité de courant i sont considérés comme uniformes sur toute la surface active S_A.

Entre l'entrée du canal et l'endroit où la première goutte d'eau liquide apparaît x^{sat} l'écoulement est monophasique. Le principe de calcul est donc le même que précédemment. Le calcul ne tient pas compte des pertes de charge supplémentaires engendrées par les coudes afin d'être cohérent avec le calcul lorsque l'écoulement est diphasique détaillé ci-après. Il ne se fait plus sur toute la longueur du canal et par conséquent la pression "de sortie", qui est maintenant la pression correspondantes à l'abscisse x^{sat} n'est pas connue. C'est donc la pression d'entrée qui est fixée, comme expliqué ci-après, et la variation de pression est calculée dans le sens de l'écoulement. Le canal serpentin est découpé en 350 tranches de longueur $dx = \frac{L}{350}$. Le programme Matlab calcule la pression en aval de la portion droite de longueur dx (IV.43).

$$P(x+dx) = \sqrt{P(x)^2 - 2\frac{\mu F \mathscr{R} T}{K\Omega}dx} \tag{IV.43}$$

Contrairement au calcul en canal étanche, le débit molaire de gaz varie le long du canal car de l'oxygène est consommé et de l'eau est produite. Les paramètres μ, F et Re qui se rapportent à l'air humide (air sec + vapeur eau) sont donc calculés pour chaque tranche de canal, et ce, grâce aux bilans de matière et à la détermination expérimentale de α. L'humidité relative de l'air HR est également calculée pour chaque tranche. Ainsi, le calcul s'arrête lorsque $HR = 100\%$ puisqu'alors la première goutte d'eau liquide apparaît et l'écoulement devient diphasique.

Le gaz qui circule à la cathode est toujours considéré comme de l'air humide. En toute rigueur, de l'oxygène est consommé, faisant varier la proportion azote/oxygène et faisant varier les propriétés physiques du mélange. Cependant l'azote représente au départ environ 80% du mélange et l'oxygène n'est pas consommé en totalité car l'air est introduit en excès ($\lambda = 2$). Ainsi la variation de composition du gaz due à la consommation d'oxygène ne participe pas beaucoup au changement des propriétés physiques de l'air. Cette contribution est d'autant plus négligeable que l'augmentation de la quantité d'eau a une très forte influence sur la viscosité μ et la masse volumique ρ du mélange.

Pour calculer les pertes de charge dans la partie du canal où l'écoulement est diphasique, la longueur restante entre le point de saturation et la sortie est divisée en 100 tranches : $dx = \frac{L - x^{sat}}{100}$. Le bilan de matière réalisé sur chaque tranche permet de déterminer les débits volumiques de gaz Q_g et de liquide Q_ℓ qui y circulent, ainsi que leurs viscosités

respectives μ_g et μ_ℓ.
La résolution du système (IV.42) donne la valeur de la saturation s dans la tranche de canal considérée et le gradient de pression $\frac{dP}{dx}$.
Le calcul est poursuivi jusqu'à la sortie du canal. Si la pression de sortie Ps n'est pas égale à 1 atm, le calcul est répété en ajustant la pression d'entrée et ce, jusqu'à ce que la pression obtenue en sortie atteigne la valeur cible de 1 atm.

Le calcul de perte de charge lorsque l'écoulement est diphasique ne tient pas compte des coudes du serpentin. En effet, il est difficile de prévoir le comportement du film de liquide dans une telle singularité. Ce calcul simple n'a pas pour but de modéliser au mieux ce qui se passe dans la cellule, mais doit servir de point de comparaison.
De même, le calcul présenté ne tient pas compte de l'influence de la GDL, tant sur l'écoulement du gaz que sur l'émergence de l'eau liquide dans le canal. Ceci fait l'objet de nombreuse études spécifiques [ZYW06].

b. Calcul pour trois humidités relatives

Le calcul présenté dans le paragraphe précédent a été appliqué avec les paramètres suivants :
- Densités de courant : $0,05$ $A.cm^{-2}$ à $0,8$ $A.cm^{-2}$;
- Trois humidités relatives de l'air en entrée du canal : 48%, 68% et 98% ;
- Coefficient d'excès stoechiometrique : $\lambda_{O_2} = 2$;
- Coefficients de partage en eau : $\alpha = 0$ et $\alpha = 0,5$.

$\alpha = 0$ signifie que toute l'eau produite reste à la cathode. C'est le cas le plus défavorable pour le fonctionnement de la pile puisque le canal risque de contenir plus d'eau liquide.
Pour tenir compte de la variation de α observée expérimentalement, les calculs de perte de charge ont également été effectués avec les valeurs de α commentées dans le paragraphe II.3.5.

La Figure IV.26 présente les résultats de tous ces calculs, ainsi que les valeurs de ΔP°, pertes de charge calculées dans les mêmes conditions de débits et d'humidité, mais avec une intensité délivrée par la cellule nulle : $i = 0$. Le résultats obtenus ne seront pas comparés directement avec les valeurs mesurées commentées dans le paragraphe a. car beaucoup de simplifications ont été faites lors du calcul. Le but ici est de comparer les tendances observées.
Les valeurs de ΔP sont toujours plus grandes que celles de ΔP°. Le calcul de ΔP° simule l'écoulement de l'air dans le canal cathodique sans que la cellule ne délivre de courant. Il n'y a pas de production d'eau dans le cellule et l'écoulement reste monophasique jusqu'à la sortie du canal. Quant au calcul de ΔP, il est effectué avec les paramètres de fonctionnement de la cellule. L'eau produite charge le gaz jusqu'à saturation et l'apparition d'eau liquide fait augmenter la perte de charge totale, bien que le débit de gaz diminue lorsque les réactifs sont consommés.
A humidité relative fixée, les valeurs de ΔP et ΔP° augmentent avec la densité de courant, c'est-à-dire avec le débit de gaz circulant dans le canal.

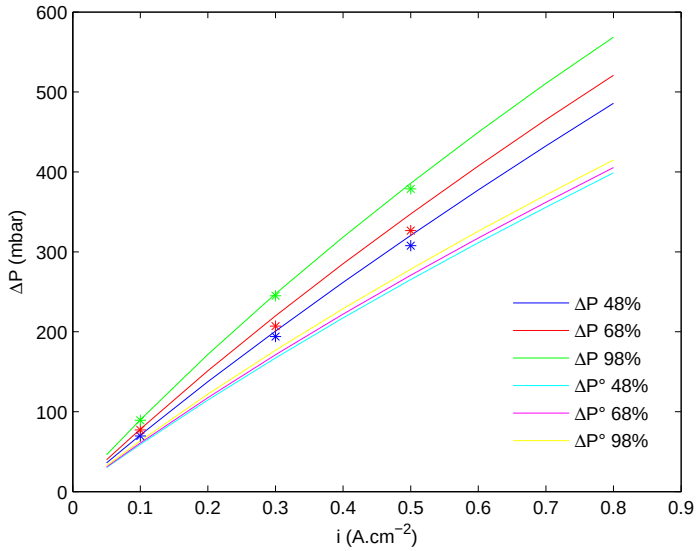


FIG. IV.26 – Comparaison de ΔP° calculée, de ΔP calculée avec $\alpha = 0$ et ΔP calculée avec les valeurs de α obtenues expérimentalement (étoiles).

A densité de courant fixée, la perte de charge augmente avec l'humidité relative en entrée de cellule. De plus, l'humidité relative a plus d'influence sur les ΔP que sur ΔP° car elle modifie la quantité d'eau liquide présente dans le canal. Lorsque l'humidité relative de l'air en entrée est plus importante, le flux gazeux peut transporter moins de vapeur d'eau produite. Le canal contient alors plus d'eau liquide, faisant augmenter la perte de charge totale.
Les étoiles représentant les pertes de charge calculées avec les valeurs expérimentales de α sont toutes situées légèrement sous les courbes établies pour $\alpha = 0$. Ceci est normal puisque les valeurs expérimentales de α sont supérieures à 0 et augmentent avec i (cf. paragraphe II.3.5), témoignant de l'augmentation du flux d'eau vers l'anode.

c. Variations locales

Contrairement aux résultats expérimentaux qui ne donnent qu'une mesure globale, le calcul des pertes de charge permet d'observer l'évolution de certains paramètres le long du canal.
La figure IV.27 montre l'évolution de la pression P en fonction de x, pour $i = 0,3\ A.cm^{-2}$, $HR = 68\%$ et $\alpha = 0,26$, valeur déterminée expérimentalement. Dans ce cas, la longueur avant saturation est : $x^{sat} = 0,827\ m$. Ce point marque le passage de l'écoulement monophasique à l'écoulement diphasique. Il est facile à visualiser car il correspond à un changement de pente.
Le point dont les coordonnées sont connues à l'avance est celui qui correspond à la sortie du canal et qui a donc pour abscisse $x = L = 1,712\ m$ et pour ordonnée la pression de sortie $Ps = 1,013\ bar$. Pour l'exemple donné il est possible de lire la pression d'entrée : $Pe = 1,22\ bar$, et d'en déduire la perte de charge totale : $\Delta P = 207\ mbar$.

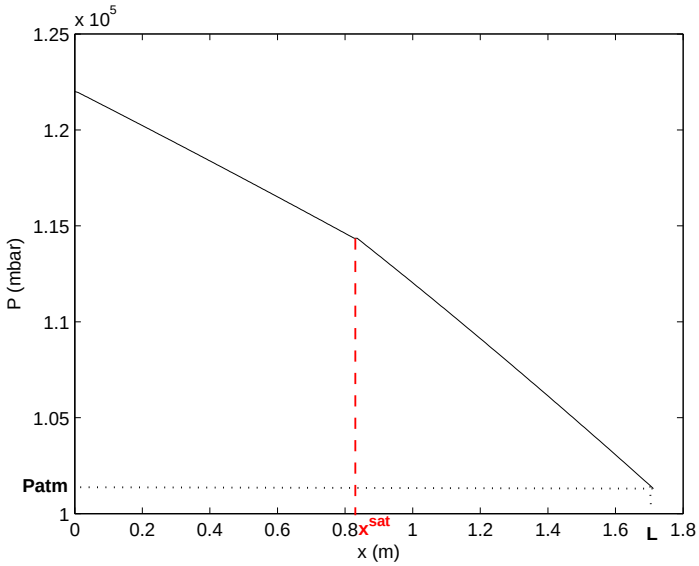


FIG. IV.27 – Évolution de la pression locale le long du canal pour $HR = 68\%$, $i = 0,3\ A.cm^{-2}$ et $\alpha = 0,26$.

Les valeurs de x^{sat} données par les abaques II.9 et II.10 sont respectivement $x^{sat} = 0,890\ m$ et $x^{sat} = 0,856\ m$. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues par calcul. Cet exemple montre que les abaques, même approximatifs, donnent une bonne estimation de l'endroit où l'eau liquide apparaît dans le canal selon les conditions de fonctionnement. Ceci peut servir à prévoir les endroits du canal à "surveiller" en y installant par exemple des micro-capteurs.

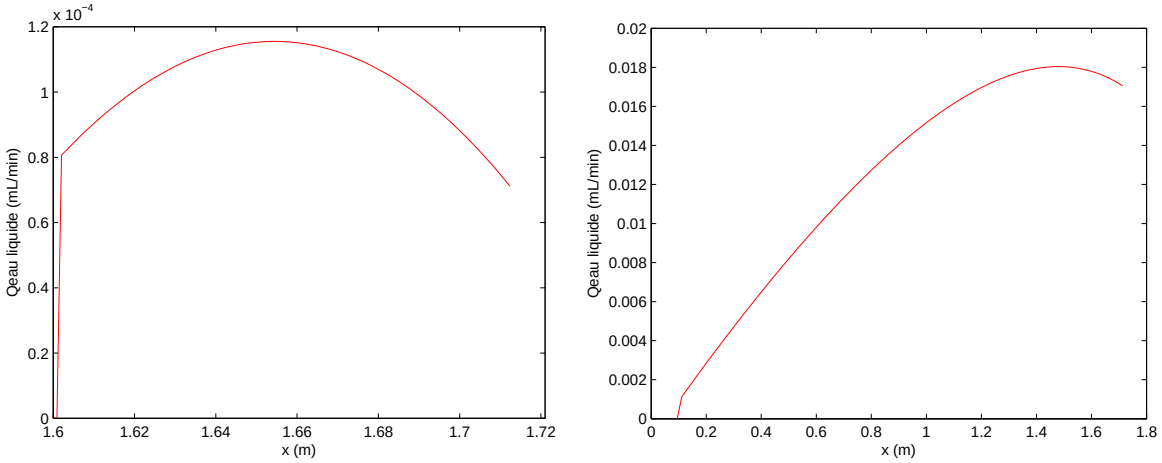


FIG. IV.28 – Débit d'eau liquide en fonction de x dans deux cas particuliers lorsque $\alpha = 0,5$. A gauche : $HR = 68\%$ et $i = 0,6\ A.cm^{-2}$. A droite : $HR = 98\%$ et $i = 0,5\ A.cm^{-2}$

La méthode de calcul employée permet aussi de tracer l'évolution du débit d'eau liquide le long du canal. La Figure IV.28 donne deux exemples très particuliers de cette évolution. En général, le débit d'eau liquide ne fait qu'augmenter au fur et à mesure que la réaction

électrochimique se produit. Cependant dans certaines conditions opératoires particulières, le débit d'eau liquide dans le canal diminue à cause de la détente du gaz. En effet, la pression dans le canal diminuant, le volume molaire du gaz augmente. La pression partielle de l'eau diminue également, ce qui fait diminuer l'humidité relative du gaz qui n'est plus saturé. De l'eau peut alors être vaporisée, diminuant le débit d'eau liquide dans le canal.

La partie gauche de la Figure IV.28 représente l'évolution du débit d'eau liquide dans le canal dans le cas où $\alpha = 0,5$, $HR = 68\%$ et $i = 0,6\ A.cm^{-2}$. La moitié de l'eau produite passe à l'anode et le débit d'air est suffisamment important pour transporter le reste à l'état vapeur jusqu'à $x = 1,6\ m$. Lorsque l'eau liquide apparaît, son débit est très faible (moins de $1,2.10^{-4}\ mL.min^{-1}$) et une partie s'évapore pendant que le gaz parcourt les $10\ cm$ qui restent avant la sortie.

La courbe de droite montre un cas où le débit d'eau liquide est plus grand dans le canal cathodique. Dans ce cas également $\alpha = 0,5$, mais l'humidité relative en entrée et la densité de courant sont plus grandes : $HR = 98\%$ et $i = 0,7\ A.cm^{-2}$. L'eau liquide apparaît à une abscisse plus faible ($x \approx 0,1\ m$). Après avoir atteint un maximum, le débit d'eau liquide diminue légèrement mais reste suffisament important pour influer sur les pertes de charge. Dans certains cas extrêmes, le gaz se détend tellement qu'il évapore toute l'eau qui était liquide en amont dans le canal. Ceci ne se produit pas dans la réalité car une partie du gaz passe dans la GDL. Les pertes de charges sont moins grandes et la détente aussi, ce qui empêche l'eau de s'évaporer totalement.

d. Représentation de ΔP en fonction de la fraction d'eau liquide en sortie

La Figure IV.29 présente les valeurs de ΔP calculées avec $\alpha = 0$ et avec les valeurs expérimentales de α en fonction de la fraction d'eau liquide f_{liq}, définie dans le paragraphe IV.3.1 et déterminée théoriquement.

Ces résultats confirment les tendances observées avec les résultats expérimentaux. La fraction d'eau liquide f_{liq} en sortie augmente avec l'humidité relative de l'air en entrée HR. Pour HR fixée, f_{liq} diminue quand la densité de courant i augmente car alors le débit d'air plus grand peut transporter plus d'eau à l'état vapeur.
Les droites reliant les points calculés à même densité de courant ont bien une pente positive, même si elle est très faible pour les plus petites valeurs de i. La pente de ces droites augmente très nettement avec i. Ce résultat est similaire à celui obtenu expérimentalement et présenté en Figure IV.21.
Les calculs réalisés avec les valeurs expérimentales de α donnent des valeurs de f_{liq} plus faibles puisque, contrairement au cas où $\alpha = 0$, de l'eau passe à l'anode. Il est intéressant de noter qu'à humidité relative fixée, f_{liq} varie d'avantage. Cela vient du fait que la valeur de α n'est pas constante.

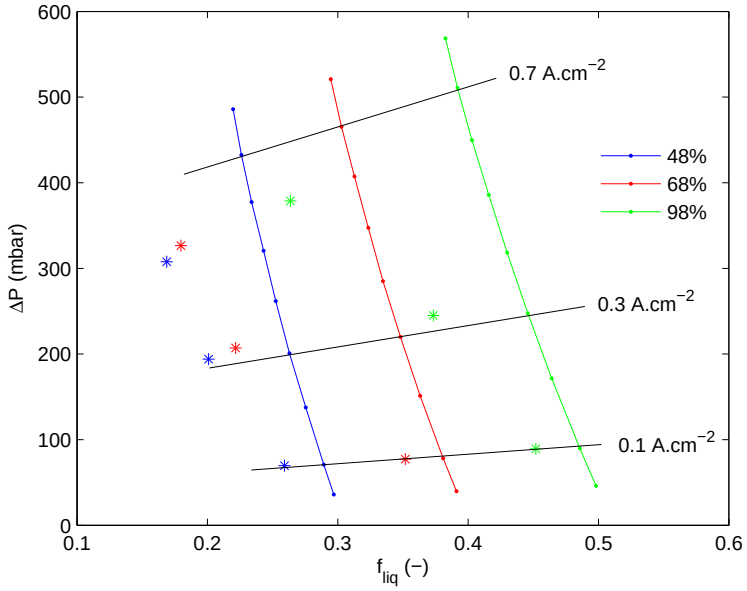


FIG. IV.29 – ΔP calculée avec $\alpha = 0$ (points reliés) et les valeurs de α déterminées expérimentalement (étoiles) en fonction de la fraction d'eau liquide en sortie f_{liq}.

e. Calcul du coefficient de perte de charge diphasique ΔP^*

Les calculs simultanés de ΔP et ΔP° permettent de déduire les valeurs du coefficient de perte de charge diphasique ΔP^* défini dans le paragraphe IV.3.1.
La Figure IV.30 présente les valeurs de ΔP^* obtenues avec $\alpha = 0$, $\alpha = 0,5$ et les valeurs expérimentales de α.

Les points calculés avec les valeurs expérimentales de α sont tous situés entre les estimations hautes ($\alpha = 0$) et basses ($\alpha = 0,5$). Dans tous les cas, les valeurs de ΔP^* obtenues sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales présentées sur la Figure IV.22. ΔP^* augmente lorsque l'humidité relative de l'air en entrée de canal augmente, ce qui correspond aux résultats expérimentaux présentés sur la Figure IV.22.
Pour HR et α fixés, ΔP^* est quasiment constant. La seule exception est la courbe calculée pour $HR = 68\%$ et $\alpha = 0,5$ car à partir de $0,6$ $A.cm^{-2}$, il n'y a plus d'eau liquide en sortie du canal. L'écoulement est totalement monophasique et ΔP^* est inférieur à 1. Comme il n'y a pas d'eau liquide, la perte de charge dépend uniquement du débit de gaz moyen qui est plus faible lorsque la pile fonctionne du fait de la consommation de réactif et ce, malgré la production d'eau. C'est pourquoi dans ce cas $\Delta P < \Delta P^\circ$.
La courbe à $HR = 48\%$ et $\alpha = 0,5$ ne présente pas de cassure, car $\Delta P^* < 1$ pour tous les points : quelle que soit la densité de courant, il n'y a jamais d'eau liquide dans le canal.

Dans le cas où la valeur de α ne dépend pas de i, ΔP^* est pratiquement constant lorsque le débit d'eau liquide dans le canal ne fait qu'augmenter à partir de x^{sat} et qu'il est maximal en sortie du canal. Les courbes pour lesquelles ΔP^* diminue quand i augmente correspondent à des cas où le débit d'eau liquide ne varie pas de façon monotone le long

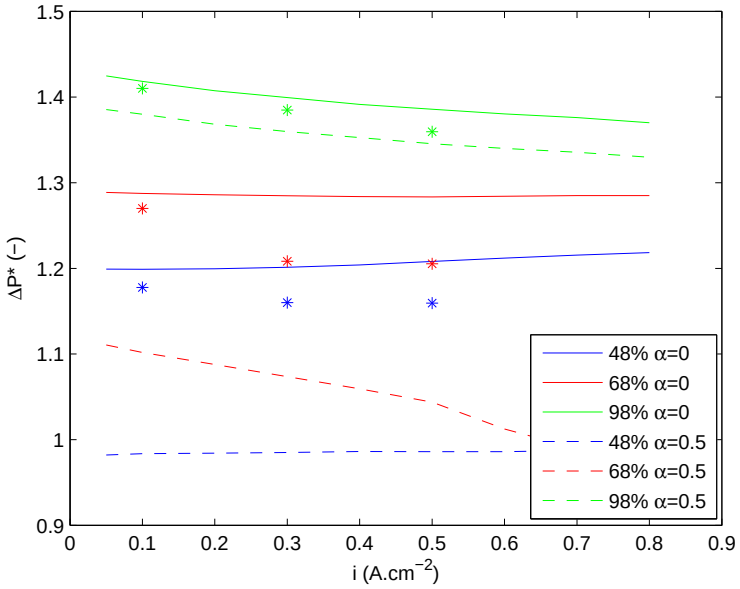


FIG. IV.30 – ΔP^* calculé avec $\alpha = 0$, $\alpha = 0,5$ et les valeurs de α déterminées expérimentalement (étoiles).

du canal : il augmente à partir de x^{sat} puis diminue avant la sortie du canal. C'est par exemple le cas de $HR = 68\%$ et $HR = 98\%$ avec $\alpha = 0,5$, comme le montre la Figure IV.28.

f. Conclusion sur les calculs de perte de charge

La modélisation simple a permis de donner des tendances sur la variation des pertes de charge lorsque les conditions de fonctionnement changent, dans l'hypothèse d'un écoulement stratifié. Elle sert de point de comparaison pour comprendre les évolutions observées lors des expériences.
Globalement, les valeurs de ΔP^* calculées sont constantes à une humidité relative donnée. Les deux points entourés sur la Figure IV.22 peuvent donc être le signe d'un changement de régime d'écoulement [CDB+10]. D'après Hussaini et Wang [HW09], l'écoulement en bouchons se caractérise par des valeurs de ΔP^* comprises entre 3 et 5. Ces valeurs ne sont pas atteintes dans la présente étude, mais il est raisonnable de penser que le régime d'écoulement est intermédiaire entre l'écoulement stratifié et l'écoulement en bouchons.

Les pertes de charge calculées et mesurées dans ce travail sont des valeurs moyennes. En réalité, la perte de charge entre l'entrée et la sortie varie sans cesse en fonction des gouttes d'eau qui bouchent et débouchent le canal (cf.paragraphe II.5.2). Chen [Che10] a montré qu'il est possible d'identifier les régimes d'écoulement de l'eau liquide en analysant les fluctuations des pertes de charge. Les enregistrements réalisés dans le cadre de cette étude ne sont pas suffisamment longs pour permettre une analyse de fréquence comparable à celle de Chen [**?**].

Conclusion

Au cours de ce travail de thèse, de nouveaux outils de diagnostic ont été conçus et testés afin de suivre l'apparition et l'évacuation de l'eau liquide dans les canaux d'alimentation en gaz de la cellule étudiée.

Des micro-capteurs, inspirés des sondes conductimétriques de laboratoire, ont été assemblés par le SIEL au LRGP afin de détecter le passage des gouttes d'eau dans le canal étudié. Cette technologie a fait ses preuves lors des premiers tests hors pile. Les micro-capteurs se sont révélés capables de détecter des gouttes d'eau, ainsi que de l'eau s'écoulant en film le long des parois du canal. Pour les plus grosses gouttes (6 à 10 μL), correspondant au régime d'écoulement "en bouchons", il existe une corrélation entre leur temps de passage dans le capteur et la largeur des pics d'impédance mesurée. Pour les très petites gouttes qui ne bouchent pas totalement le canal, les pics d'impédance sont plus petits et plus fréquents. Enfin, lorsque l'écoulement d'eau liquide est sous forme de film, le signal d'impédance ne présente pas de pics, mais la valeur mesurée est plus faible que la valeur de calibration car le capteur est mouillé en permanence. Ainsi, les micro-capteurs développés permettent de distinguer les régimes d'écoulement de l'eau liquide dans un flux gazeux.

Les premiers essais réalisés dans une cellule en fonctionnement équipée de trois capteurs en entrée, milieu et sortie du canal cathodique étaient très prometteurs. Dans les conditions de fonctionnement testées, des bouchons ont été détectés par le capteur situé en sortie de canal. Ce capteur a également détecté de plus petites gouttes d'eau qui étaient plus fréquentes que celles détectées par le capteur situé au milieu du canal. Ceci est en accord avec le fait que la quantité d'eau liquide augmente dans le canal au fur et à mesure que l'eau est produite par la réaction électrochimique, c'est-à-dire lorsque le flux se rapproche de la sortie. Les variations de la tension de la cellule observées étaient cohérentes avec les résultats rapportés dans la littérature.

Malheureusement, les micro-capteurs fabriqués avec les moyens disponibles ne résistent pas longtemps aux conditions de potentiel et de pH inhérentes au fonctionnement d'une cellule de type PEM. Les électrodes en cuivre ont été protégées par une couche d'or, mais cette couche présente souvent des défauts liés à sa méthode de déposition et aux nombreuses manipulations nécessaires à l'implantation des capteurs dans la plaque en graphite.

La poursuite de ce travail passe par le développement de nouvelles technologies de capteurs ne risquant pas d'être oxydés en pile, comme ceux utilisant les ondes acoustiques

de surface. Cependant, la technologie développée pendant cette thèse peut servir à caractériser les écoulements diphasiques dans des systèmes non-électrochimiques, comme des micro-échangeurs.

Les calculs de perte de charge ont mis en évidence tous les facteurs qui influencent l'écoulement des fluides dans les canaux de distribution de gaz de la cellule. Dans un premier temps, l'équation de Navier-Stokes a été résolue dans le cas d'un écoulement monophasique pour un canal de section carrée. La comparaison avec les mesures de perte de charge dans la cellule hors fonctionnement a permis d'ajuster le calcul pour tenir compte de la dimension réelle du canal, de la présence des coudes, de la variation du volume molaire, due à la diminution de la pression, et enfin de la présence de la GDL.

Ensuite, le même type de calcul a été fait pour un écoulement diphasique stratifié, afin de simuler ce qui se passe dans une cellule de type PEM en fonctionnement. Dans ce cas, quelques simplifications ont été faites. L'effet de la GDL n'a pas été pris en compte car il est difficile de quantifier la quantité de gaz et de liquide qui s'y écoulent. De même, l'effet des coudes sur l'écoulement diphasique est difficile à simuler car il dépend des vitesses du gaz et du liquide, ainsi que de la quantité d'eau liquide présente dans le canal. Les coudes n'ont donc pas été pris en compte dans ce calcul. A cause de ces simplifications, les résultats obtenus sont différents des résultats expérimentaux, mais les tendances observées sont identiques. Quelques points expérimentaux ont donné des valeurs de coefficient de perte de charge diphasique ΔP^* supérieures à celles prévues par le calcul. Dans ces cas là, il est fort probable que le régime d'écoulement soit différent de l'écoulement stratifié, mais cela doit être confirmé par un autre moyen.

Cette étude a montré que la mesure de perte de charge moyenne seule ne peut suffire à identifier le régime d'écoulement diphasique dans le canal. Pour cela, elle doit être accompagnée de mesures simultanées de la tension de la cellule et, si possible des informations données par les micro-capteurs placés dans les canaux. Malheureusement, des résultats reproductibles n'ont pu être obtenus à cause de la dégradation prématurée des capteurs. L'études des fluctuations de perte de charge pourrait également donner de nombreuses informations sur les écoulements au sein du canal.

Annexe I : Comparaison des formules empiriques pour les calculs de viscosité et de pression de vapeur saturante

Dans la littérature se trouvent diverses formules empiriques pour calculer la pression de vapeur saturante de l'eau, ainsi que les viscosités de l'air sec, de la vapeur d'eau et de l'eau liquide. Le but ici est de comparer ces différentes formules et de justifier le choix de celles qui sont employées dans le reste de ce manuscrit.

Pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante est un paramètre important car c'est grâce à elle qu'est définie la notion d'humidité relative d'un gaz. La formule la plus répandue pour définir la pression de vapeur saturante est la relation d'Antoine [Boi05] :

$$P^{sat}(T) = \exp\left(A - \frac{B}{T + C}\right)$$

T en K
P en atm
Avec, dans le cas de la vapeur d'eau :
$A = 11,6703$
$B = 3816,44$
$C = -46,13$

Il existe une variante de cette relation citée par Maggio [MRL01] :

$$P^{sat}(T) = \exp\left(13,669 - \frac{5096,23}{T}\right)$$

T en K
P en bar

Springer [SZG91], cité par Tüber [TPH03], a établi la formule suivante :

$$\log P^{sat}(T) = -2,1794 + 0,02953T - 9,1837.10^{-5}T^2 + 1,4454.10^{-7}T^3$$

P en bar
T en $^{\circ}C$

Dawes [DHFT09] a établi une formule de la même forme que celle de Springer, mais le polynôme a un degré plus important :

$$\begin{aligned} P^{sat}(T) =& [0,00644367 + 0,000213948(T-273) + 3,43293.10^{-5}(T-273)^2 \\ & - 2,70381.10^{-7}(T-273)^3 + 8,77696.10^{-9}(T-273)^4 \\ & - 3,14035.10^{-13}(T-273)^5 + 3,82148.10^{-14}(T-273)^6] \times 1,013.10^5 \end{aligned}$$

P en Pa
T en K

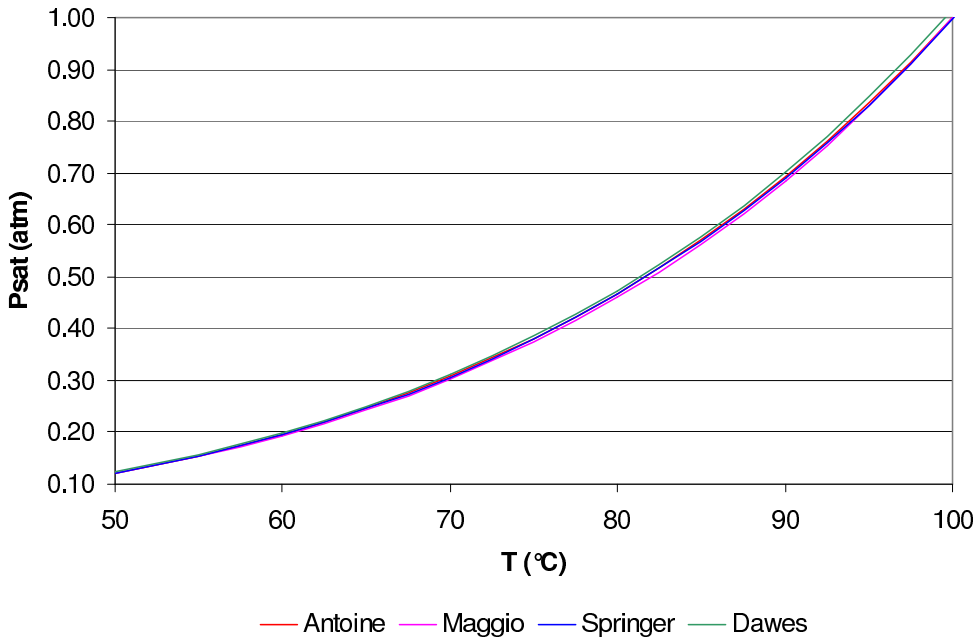


FIG. IV.31 – Comparaison des calculs de pression de vapeur saturante entre 50 et 100$^{\circ}C$.

Une réelle différence de résultats entre ces quatre formules commence à apparaître au-delà de 200$^{\circ}C$. Mais dans la gamme de températures qui nous intéresse, elles donnent des résultats similaires, comme le montre la figure IV.31.

Pour choisir la formule à utiliser, nous avons comparé les résultats à 100$^{\circ}C$. En effet, la valeur de référence pour l'eau est $P^{sat}(100^{\circ}C) = 1\ atm$. C'est la relation d'Antoine qui donne le résultat le plus proche et qui est retenue, même si l'écart des autres résultats avec la valeur de référence est inférieur à 2%.

Viscosité de l'air sec

La viscosité de l'air sec a été formulée par Sutherland, cité par Chupin [Chu09], comme suit :

$$\mu(T) = \mu^0 \left(\frac{T}{T^0}\right)^{3/2} \frac{0,555T^0 + 120}{0,555T + 120}$$

T en R (degré Rankine)
$T^0 = 524,07\ R$
μ en $Pa.s$
$\mu^0 = 1,8275.10^{-5} Pa.s$

Ryhming [Ryh91] a redéfini les coefficients de la formule de Sutherland pour qu'elle soit utilisée avec des unités plus usuelles :

$$\mu(T) = 1,458.10^{-6} \frac{T^{3/2}}{110,4 + T}$$

T en K
μ en $Pa.s$

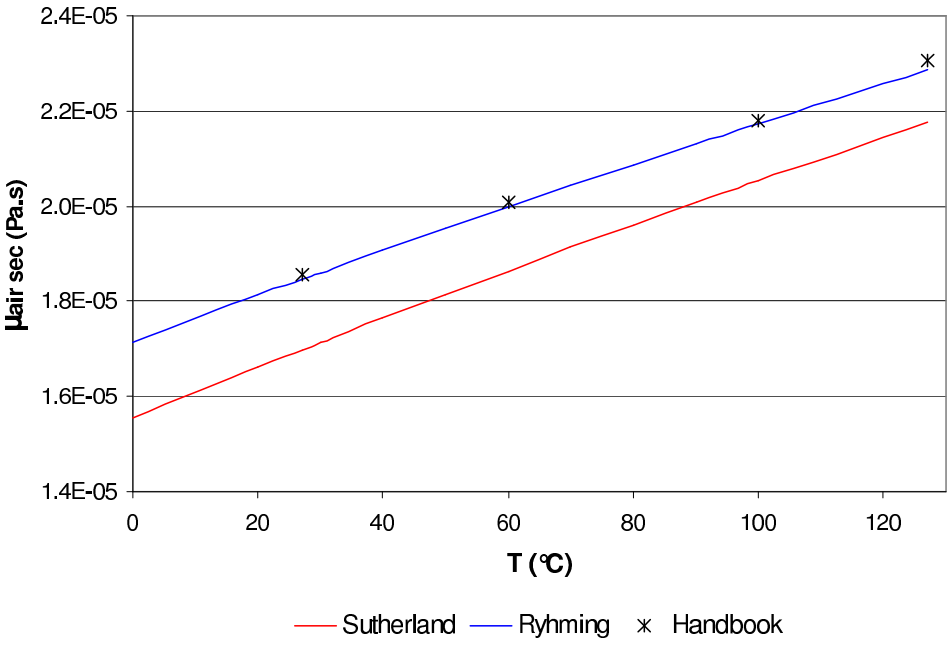


FIG. IV.32 – Comparaison des calculs de viscosité de l'air sec entre 0 et 130°C.

La figure IV.32 compare les résultats de Sutherland et Ryhming. Les étoiles représentent les valeurs de référence tirées du Handbook de Vargaftik [VVY96]. La formule retenue est celle de Ryhming, car elle donne les résultats les plus proches des valeurs de référence.

Viscosité de la vapeur d'eau

Pour la viscosité de la vapeur d'eau, la méthode employée est une simple interpolation linéaire entre les valeurs de référence tirées du Handbook de Vargaftik [VVY96].

$\mu_{H_2O}(0^{\circ}C) = 0,922.10^{-5}\ Pa.s$
$\mu_{H_2O}(130^{\circ}C) = 1,332.10^{-5}\ Pa.s$

Donc :

$$\mu_{H_2O} = 0,922.10^{-5} + 3,154.10^{-8}(T - 273)$$

T en K
μ en $Pa.s$

Viscosité de l'eau liquide

Pour la viscosité de l'eau liquide saturée, Koller [Kol02] cite la relation d'Andrade :

$$\mu(T) = C_1\ \exp\left(\frac{1739}{T}\right)$$

T en K
μ en $Pa.s$
$C_1 = 2,645.10^{-6}\ Pa.s$, pour l'eau entre $20^{\circ}C$ et $100^{\circ}C$.

Chupin [Chu09] donne la relation suivante.

$$\mu(T) = A.10^{\frac{B}{T-C}}$$

T en K
μ en $Pa.s$
$A = 2,414.10^{-5}\ Pa.s$
$B = 247,5\ K$
$C = 140\ K$

Une fois encore, les résultats des deux formules proposées sont comparés aux valeurs de référence de Vargaftik [VVY96]. C'est l'objet de la figure IV.33, qui nous permet de choisir la formule donnée par Chupin.

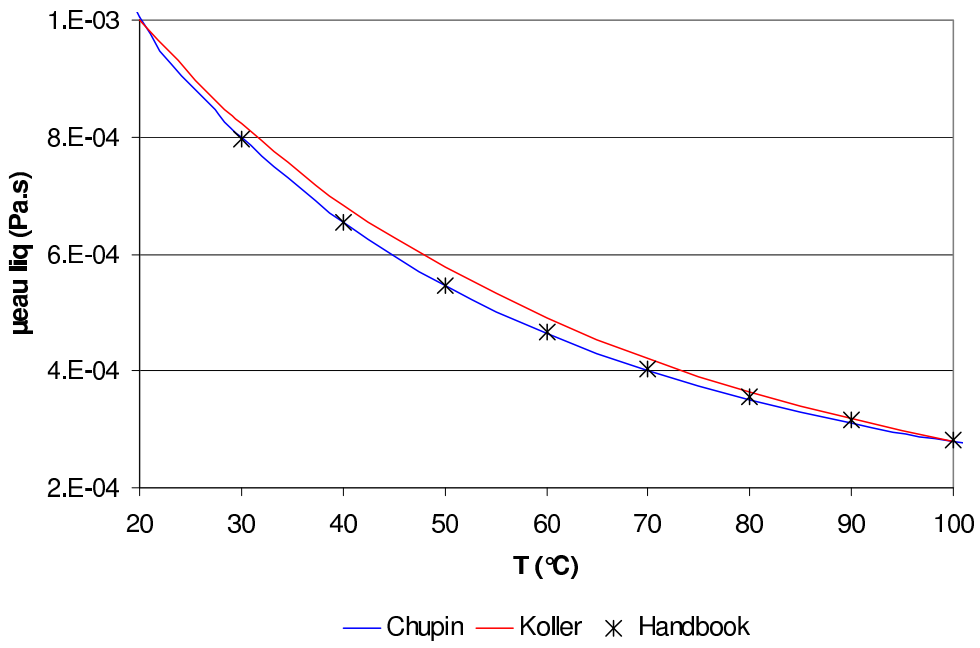


FIG. IV.33 – Comparaison des calculs de viscosité de l'eau liquide saturée entre 20 et $100^{\circ}C$.

Annexe II : Diagrammes de Pourbaix des métaux utilisés pour fabriquer les micro-capteurs

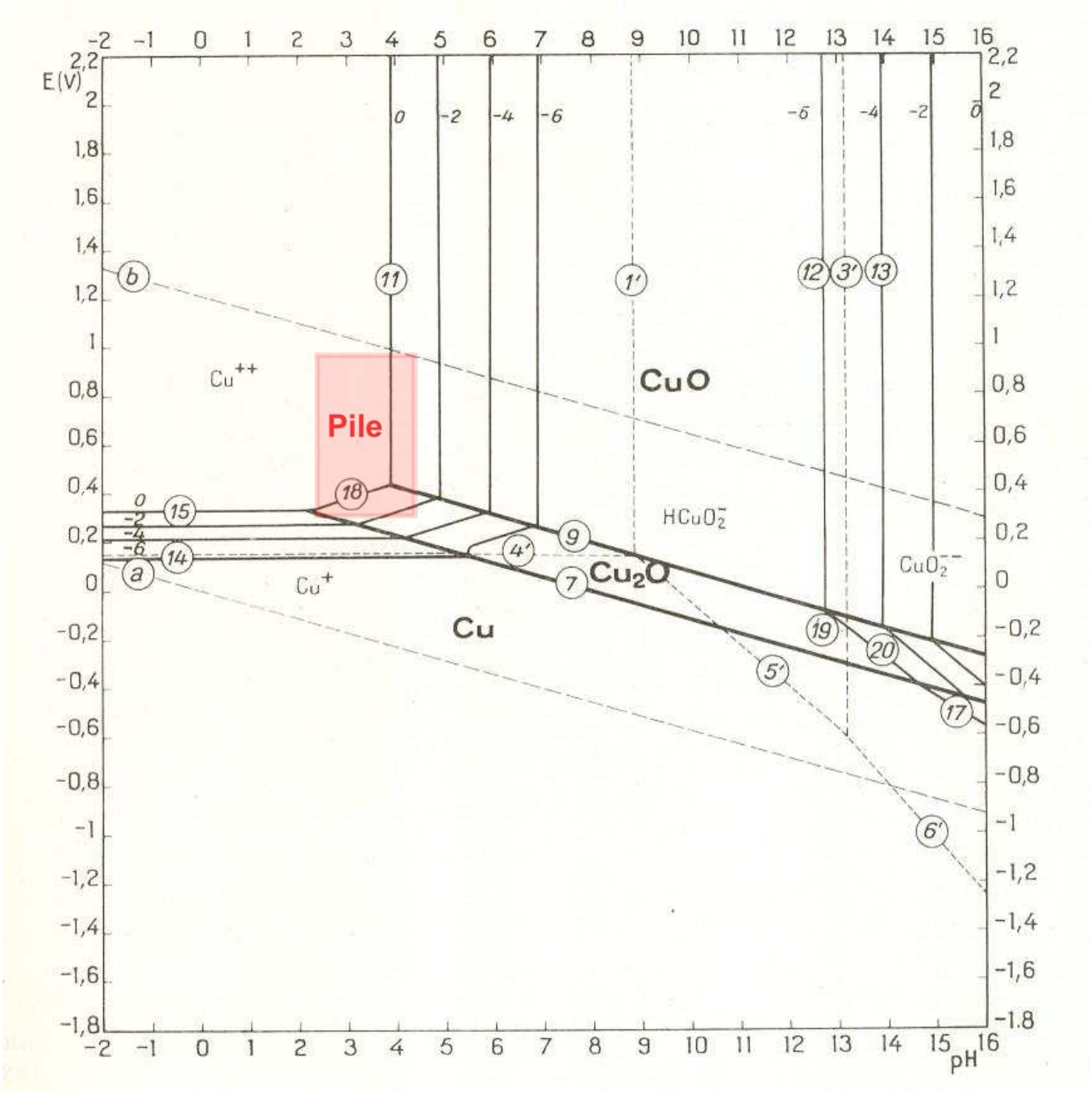


FIG. IV.34 – Diagramme de Pourbaix du Cuivre [Pou63]

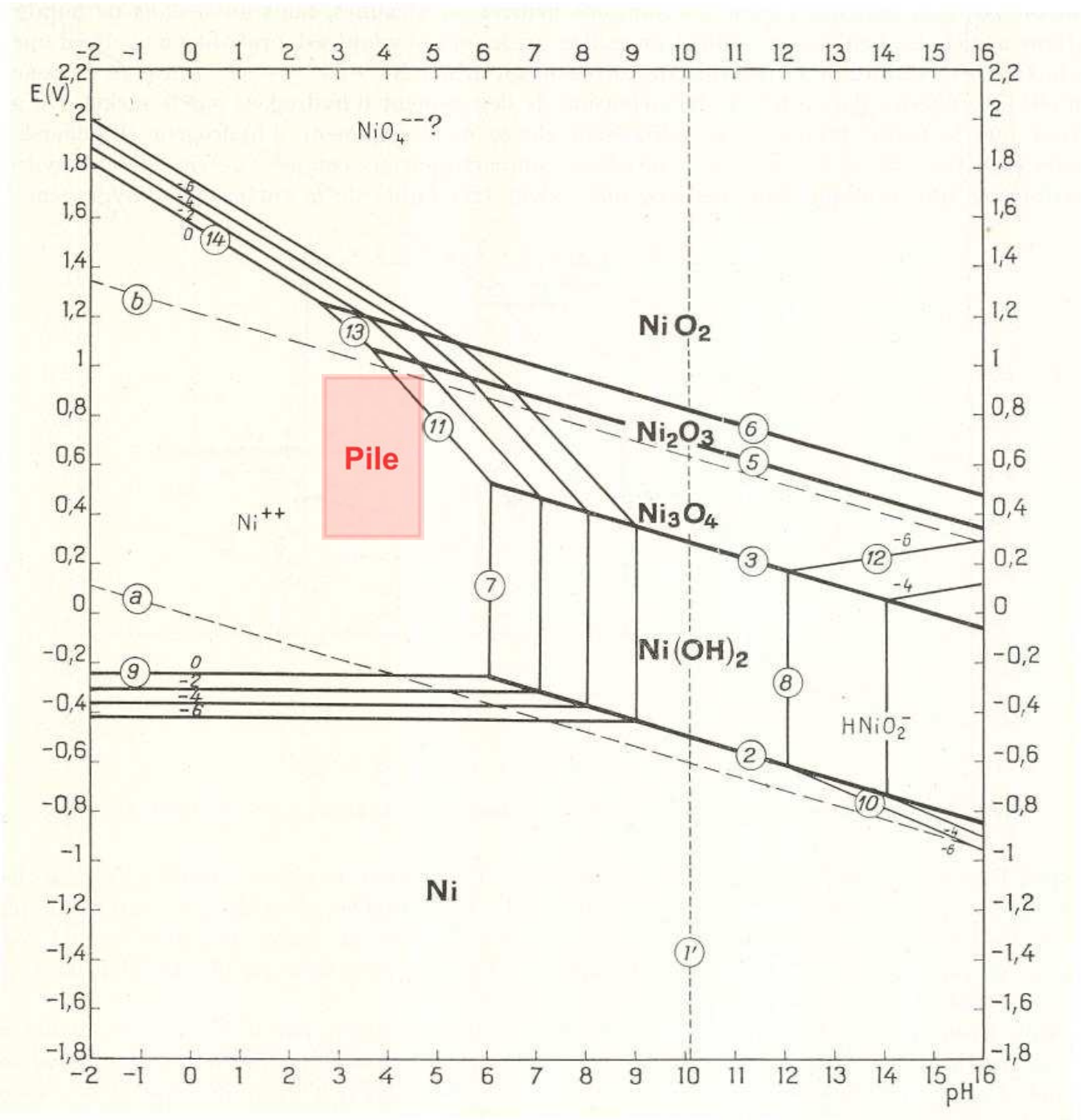


FIG. IV.35 – Diagramme de Pourbaix du Nickel [Pou63]

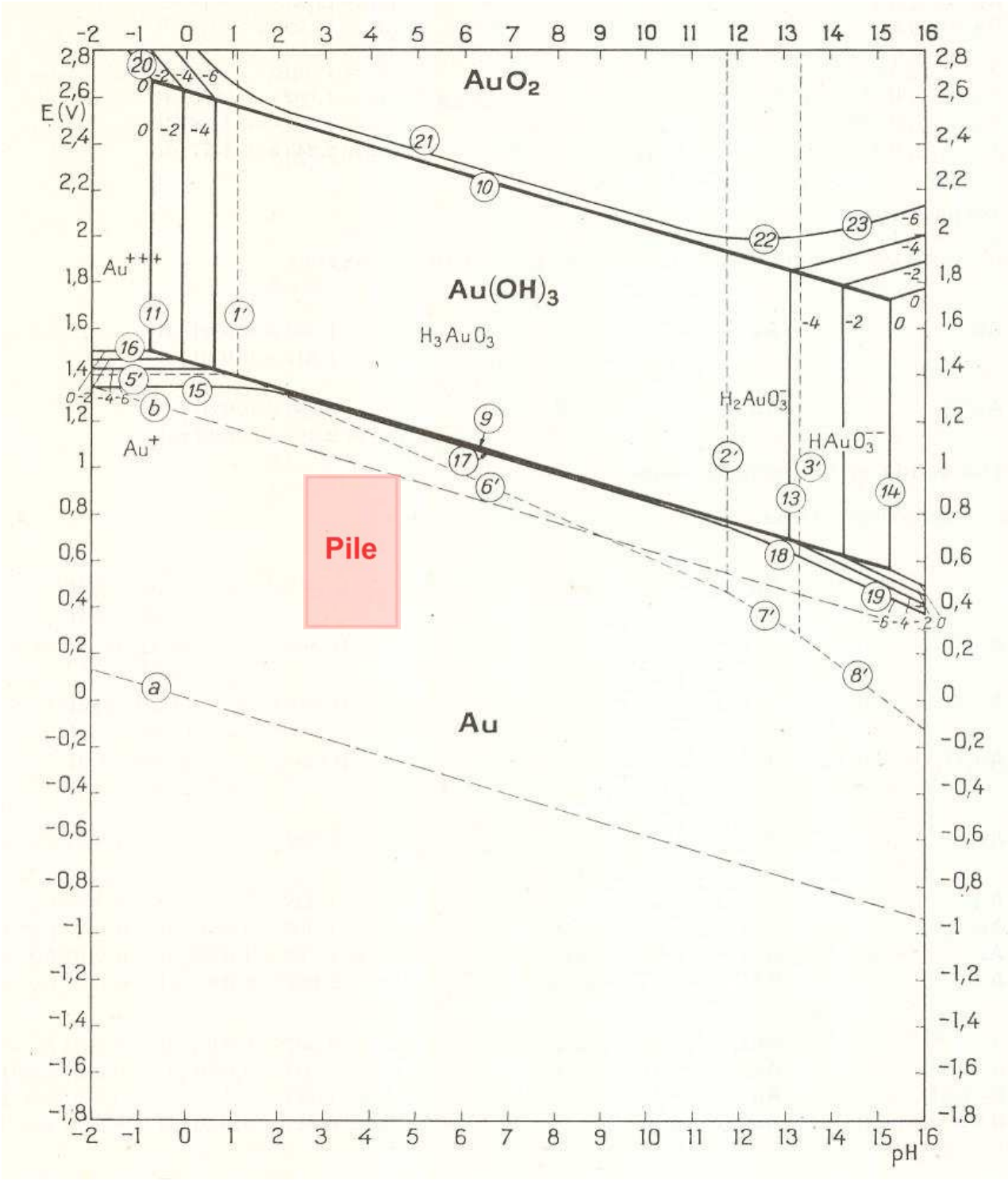


FIG. IV.36 – Diagramme de Pourbaix de l'Or [Pou63]

Table des figures

I.1 Pile à combustible de W.Grove (Quatre cellules de pile à combustible alimentant un électroly
I.2 Principe de fonctionnement d'une PEMFC [Boi05]. 20
I.3 Structure du Nafion®. 21
I.4 Photo d'une électrode réalisée au microscope électronique à balayage [RD07]. 22
I.5 Photo d'une GDL neuve réalisée au microscope électronique à balayage. . . 23
I.6 Photo d'une plaque d'alimentation en gaz. 24
I.7 Eléments composant un stack de PEMFC [YWZW05]. 26
I.8 Photo d'un stack de 2 kW conçu au LEMTA. 26
I.9 Représentation schématique des modes de transport de l'eau au sein d'une cellule de type PE
I.10 Représentation schématique des différentes couches du cœur de cellule et photographies au m
I.11 Motifs de canaux les plus employés [LD03]. 34
I.12 Schéma de circulation du gaz pour des canaux interdigités et en cascade [LGM06]. 35
I.13 Influence du débit d'air sur les performances de la cellule [ZWFP11] ($i = 0,5\ A.cm^{-2}$, λ_{H_2} =
I.14 Influence de la température sur les performances de la cellule [ZWFP11] ($i = 0,5\ A.cm^{-2}$, λ
I.15 Montage d'une cellule transparente avec motif de canaux usiné dans une plaque conductrice [
I.16 Dessin de la plaque transparente rainurée pour les segments qui mesurent localement le coura
I.17 Cellule transparente segmentée [DLM$^+$10]. 48
I.18 Cellule transparente sur la tranche [IHU08]. 49

II.1 Schéma représentatif du dispositif expérimental 56
II.2 Photo du banc d'essais 56
II.3 Dessin en coupe de l'appareil servant à humidifier l'air [Boi05] 57
II.4 Exemple de courbe de polarisation 59
II.5 Courbes de polarisation réalisées avec l'assemblage A3 à trois humidités relatives différentes.
II.6 Schéma représentant les flux d'eau au sein d'une "tranche" de PEMFC . . 61
II.7 Présentation de l'élément dS servant de base pour le bilan de matière . . . 64

II.8 Coefficient de partage en eau α en fonction de i pour $HR = 48\%$ (bleu), $HR = 68\%$ (rouge) e
II.9 Faisceau de courbes représentant l'évolution de $L^{sat,C}/L$ en fonction de HR pour différents λ_c
II.10 Faisceau de courbes représentant l'évolution de $L^{sat,C}/L$ en fonction de HR pour différents α
II.11 Observation des différents régimes d'écoulement diphasique en pile par Hussaini et Wang [HW
II.12 Conditions d'apparition des différents régimes d'écoulement d'après Hussaini et Wang [HW09
II.13 Images de la formation et l'évacuation du bouchon et densités de courant locales correspondan
II.14 Mesure de perte de charge le long du canal (triangle) et tension de cellule (cercle) pendant la
II.15 Mesures de pertes de charge dans un canal hors pile réalisées par Chen [Che10], avec un débit

III.1 Dessin de la plaque bipolaire de Lee et al. [LWH07] et photo des capteurs de température et
III.2 Schéma d'implantation du capteur de température à phosphore [IWS10] . . 84
III.3 Schéma de principe du montage des électrodes de mesure 86
III.4 Vue éclatée et assemblage des trois éléments constitutifs d'une paire d'électrodes 87
III.5 Montage d'une paire d'électrodes dans un canal usiné dans une plaque en graphite 88
III.6 Vue arrière de la plaque en graphite usinée pour accueillir un capteur . . . 88
III.7 Montage expérimental destiné aux premiers tests de la paire d'électrodes . 91
III.8 Schéma en coupe du système d'injection des gouttes dans le canal 91
III.9 Réponse du capteur au passage de gouttes ($Q_{air} = 42\ NmL.min^{-1}$) [CBF$^+$08] 92
III.10 Photos prises grâce à la caméra rapide numérique (gauche-triangle : goutte entrant dans le ca
III.11 Exemples de courbes d'impédance pour différentes gouttes [CDB$^+$09]. a : goutte de 6 μl ; b :
III.12 Définition des termes relatifs au capteur et aux gouttes d'eau 95
III.13 Comparaison des vitesses de front avant et de front arrière, pour les essais analysés 96
III.14 Schémas représentant les étapes du passage d'une goutte entre les électrodes du capteur et la
III.15 Relation entre largeur des pics et temps de passage 99
III.16 Quatre images d'une goutte passant dans le capteur et mesure d'impédance correspondante (
III.17 Extrait du suivi d'impédance pendant le test de condensation d'environ 10 min ($Q_{air} = 672\ N$
III.18 Images de l'essai en condensation et mesure d'impédance correspondante ($Q_{air} = 250\ NmL.m$
III.19 Plaque instrumentée pour les essais en pile 106
III.20 Photos de l'avant et l'arrière de la plaque équipée des trois micro-capteurs 106
III.21 Influence de la présence des micro-capteurs sur la courbe de polarisation . 107
III.22 Suivi synchronisé d'impédance et de tension ($0,32\ A.cm^{-2}$) 108
III.23 Suivi synchronisé d'impédance et de tension ($0,4\ A.cm^{-2}$) 109
III.24 Photo d'un capteur dont la colle a débordé dans le canal. 110
III.25 Photo d'un capteur mal ajusté. 111

III.26Photo du capteur situé à l'entrée du canal 113
III.27Photo du capteur situé au milieu du canal 113
III.28Photo du capteur situé en sortie du canal 113
III.29Exemple de micro-rayures présentes à la surface des capteurs neufs 114
III.30Circuit électrique équivalent d'un micro-capteur neuf 115
III.31Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle pour le capteur E. 116
III.32Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle pour les capteurs M et S.116
III.33Circuit électrique équivalent d'un micro-capteur oxydé 117

IV.1 Définition des axes et dimensions d'un canal cylindrique de section rectangulaire.121
IV.2 Viscosité de l'air humide en fonction de son titre en eau, pour différentes températures (P=1
IV.3 Viscosité de l'air humide en fonction de son humidité relative, pour différentes températures (
IV.4 Pertes de charge calculées pour trois humidités relatives, dans un canal rectiligne à vitesse co
IV.5 Schéma du montage réalisé pour créer un canal étanche. 126
IV.6 Comparaison des pertes de charge mesurées (étoiles) avec celles calculées (traits pleins) à vite
IV.7 Comparaison des pertes de charge mesurées (étoiles) avec celles calculées (traits pleins) pour
IV.8 Comparaison des pertes de charge mesurées (étoiles) avec celles calculées en tenant compte d
IV.9 Exemple de canal pour lequel $N = 3$ 132
IV.10Comparaison des pertes de charge mesurées et celles calculées avec un coefficient de perte de
IV.11Schéma illustrant la possibilité de flux croisés à travers la GDL. 135
IV.12Schéma du montage, identique à une cellule de type PEM. 135
IV.13Comparaison des pertes de charge expérimentales avec et sans GDL pour $HR = 48\%$ (bleu),
IV.14Application d'un coefficient $0,54$ aux débits d'entrée pour le calcul des pertes de charge avec
IV.15Schéma du montage réalisé pour contrôler la compression des GDL. 138
IV.16Résultats expérimentaux obtenus avec deux épaisseurs de GDL et différents taux de compress
IV.17Comparaison des pertes de charge mesurées hors fonctionnement ΔP° avec les trois assemblag
IV.18Comparaison des pertes de charge mesurées hors fonctionnement ΔP° avec les trois assemblag
IV.19Comparaison des pertes de charge mesurées en pile ΔP pour les deux assemblages A1 et A3,
IV.20Pertes de charge mesurées avec l'assemblage A1 pour $HR = 48\%$ (bleu), $HR = 68\%$ (rouge) e
IV.21Pertes de charge mesurées avec l'assemblage A1 en fonctionnement à co-courant (carrés) et à
IV.22ΔP^{*} en fonction de la densité de courant i avec l'assemblage A1 et pour $HR = 48\%$ (bleu), H
IV.23ΔP^{*} en fonction de la densité de courant i avec l'assemblage A3. 147
IV.24Définition des axes et dimensions d'un canal cylindrique de section circulaire.148
IV.25Schéma représentant l'écoulement stratifié dans un canal de section circulaire150

IV.26Comparaison de ΔP° calculée, de ΔP calculée avec $\alpha = 0$ et ΔP calculée avec les valeurs de
IV.27Évolution de la pression locale le long du canal pour $HR = 68\%$, $i = 0,3\ A.cm^{-2}$ et $\alpha = 0,2$
IV.28Débit d'eau liquide en fonction de x dans deux cas particuliers lorsque $\alpha = 0,5$. A gauche :
IV.29ΔP calculée avec $\alpha = 0$ (points reliés) et les valeurs de α déterminées expérimentalement (éto
IV.30ΔP^{*} calculé avec $\alpha = 0$, $\alpha = 0,5$ et les valeurs de α déterminées expérimentalement (étoiles).
IV.31Comparaison des calculs de pression de vapeur saturante entre 50 et 100$^{\circ}C$. 162
IV.32Comparaison des calculs de viscosité de l'air sec entre 0 et 130$^{\circ}C$. 163
IV.33Comparaison des calculs de viscosité de l'eau liquide saturée entre 20 et 100$^{\circ}C$.165
IV.34Diagramme de Pourbaix du Cuivre [Pou63] 168
IV.35Diagramme de Pourbaix du Nickel [Pou63] 169
IV.36Diagramme de Pourbaix de l'Or [Pou63] 170

Bibliographie

[AKP+07] H.K. Atiyeh, K. Karan, B. Peppley, A. Phoenix, E. Halliop, and J. Pharoah. Experimental investigation of the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, **170** :111–121, 2007.

[AZD+10] R. Anderson, L. Zhang, Y. Ding, M. Blanco, X. Bi, and D.P. Wilkinson. A critical review of two-phase flow in gas flow channels of proton excange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **195** :4531–4553, 2010.

[BDG+08] C. Bonnet, S. Didierjean, N. Guillet, S. Besse, T. Colinart, and P. Carré. Design of an 80kWe PEM fuel cell system : Scale up effect investigation. *Journal of Power Sources*, **182** :441–448, 2008.

[BLA08] F. Buaud, D. Lelandaid, and B. Auvity. Evidence of a non-dimensional parameter controlling the flooding of PEMFC stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33** :2765–2773, 2008.

[BML+08] J. Bedet, G. Maranzana, S. Leclerc, O. Lottin, C. Moyne, D. Stemmelen, P. Mutzenhardt, and D. Canet. Magnetic resonance imaging of water distribution and production in a 6 cm^2 PEMFC under operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33** :3146–3149, 2008.

[BMLM68] Edmond A. Brun, André Martinot-Lagarde, and Jean Mathieu. *Mécanique des Fluides. Tome II : Exemples pratiques d'écoulements isovolumes, mouvements avec potentiels des vitesses.* Dunod, 1968.

[Boi05] Mathieu Boillot. *Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM.* PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005.

[BOY06a] C. Bao, M. Ouyang, and B. Yi. Analysis of Water Management in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Tsinghua Science and Technology*, **154** :54–64, 2006.

[BOY06b] C. Bao, M. Ouyang, and B. Yi. Modeling and control of air stream and hydrogen flow with recirculation in a PEM fuel cell system - I Control-oriented modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*, **31** :1879–1896, 2006.

[BRD+07] C. Bonnet, J. Ramousse, N. Doss, F. Lapicque, and M. Boillot. Water condensation in gas distribution plates of PEMFCs : flow and removal from the grooved patterns of the plates. In *European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*, 2007. September 16-20, Copenhagen, Denmark.

[BV06] E. Birgersson and M. Vynnycky. A quantitative study of the effect of flow-distributor geometry in the cathode of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, **153** :76–88, 2006.

[CBF+08] D. Conteau, C. Bonnet, D. Funfschilling, M. Weber, S. Didierjean, and F. Lapicque. Design of electrode pairs for the detection of liquid water in gas distribution channels of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC). In *Fundamentals and Developments of Fuel Cells 2008 Conference*, 2008. December 10-12, Nancy, France.

[CBF+10] D. Conteau, C. Bonnet, D. Funfschilling, M. Weber, S. Didierjean, and F. Lapicque. Detection of Liquid Water in PEM Fuel Cells' Channels : Design and Validation of a Microsensor. *Fuel Cells*, **10** :520–529, 2010.

[CDB+09] D. Conteau, J. Dillet, C. Bonnet, D. Funfschilling, M. Weber, F. Lapicque, G. Maranzana, O. Lottin, and S. Didierjean. Liquid water droplets in the gas channels of PEM Fuel Cells : in-situ detection and observation of clogging/unclogging sequence. In *The 20th International Symposium on Transport Phenomena*, 2009. July 7-10, Victoria BC, Canada.

[CDB+10] D. Conteau, S. Didierjean, C. Bonnet, F. Lapicque, and D. Funfschilling. Two-phase flow pressure drop in the cathode gas channel of a PEMFC. In *61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 2010. September 26^{th}-October 1^{st}, Nice, France.

[CDB+11] D. Conteau, S. Didierjean, C. Bonnet, F. Lapicque, and D. Funfschilling. Study of liquid water presence in the cathode channel of a PEMFC unsing origina microsensors and pressure drop measurements. In *Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference*, 2011. January 19-21, Grenoble, France.

[CGF+09] A.M. Chaparro, B. Gallardo, M.A. Folgado, A.J. Martin, and L. Daza. PEMFC electrode preparation by electrospray : Optimization of catalyst load and ionomer content. *Catalysis Today*, **143** :237–241, 2009.

[Che10] J. Chen. Dominant frequency of pressure drop signal as a novel diagnostic tool for the water removal in proton exchange membrane fuel cell flow channel. *Journal of Power Sources*, **195** :1177–1181, 2010.

[CHM+06] Y. Cai, J. Hu, H. Ma, B. Yi, and H. Zhang. Effect of water transport properties on a PEM fuel cell operating with dry hydrogen. *Electrochimica Acta*, **51** :6361–6366, 2006.

[Chu09] Sylvain Chupin. *Comportement local et performances électriques d'une pile à combustible à membrane : vers un outil de diagnostic.* PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine et Université du Québec à Trois-Rivières, 2009.

[Col08] Thibaut Colinart. *gestion de l'eau et performances électriques d'une pile à combustible : des pores de la membrane à la cellule.* PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine et Université du Québec à Trois-Rivières, 2008.

[Cor08] Anne-Sophie Corbeau. Quel avenir pour les piles ? http ://www.annso.freesurf.fr/Grove.html, 2008.

[CPJ+11] J.H. Chun, K.T. Park, D.H. Jo, S.G. Kim, and S.H. Kim. Numerical modeling and experimental study of the influence of GDL properties on performances in a PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** :1837–1845, 2011.

[CYC03] H.S. Chu, C. Yeh, and F. Chen. Effects of porosity change of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, **123** :1–9, 2003.

[Dea95] John A. Dean. *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill, 1995.

[Dev08] Analog Devices. Data sheet of 1 MSPS, 12-Bit Impedance Converter AD5933. Rev.A, 2008.

[DHFT09] J.E. Dawes, N.S. Hanspal, O.A. Family, and A. Turan. Three-dimensional CFD modelling of PEM fuel cells : An investigation into effects of water flooding. *Chemical Engineering Science*, **64** :2781–2794, 2009.

[DLM+10] J. Dillet, O. Lottin, G. Maranzana, S. Didierjean, D. Conteau, and C. Bonnet. Direct observation of the two-phase flow in the air channel of a proton exchange membrane fuel cell and of the effects of a clogging/unclogging sequence on the current density distribution. *Journal of Power Sources*, **195** :2795–2799, 2010.

[FG01] T.J.P. Freire and E.R. Gonzalez. Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **503** :57–68, 2001.

[FLBBL09] L. Franck-Lacaze, C. Bonnet, S. Besse, and F. Lapicque. Effect of ozone on the performance of a membrane fuel cell (PEMFC). *Fuel Cells*, **9** :562–569, 2009.

[GHZ08] D. Gerteisen, T. Heilmann, and C. Ziegler. Enhancing liquid water transport by laser perforation of a GDL in a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, **177** :348–354, 2008.

[GJ06] R.S. Gemmen and C.D. Johnson. Evaluation of fuel cell system efficiency and degradation at development and during commercialization. *Journal of Power Sources*, **159** :646–655, 2006.

[GJ07] H. Guilin and F. Jianren. Transient computation fluid dynamics modeling of a single proton exchange membrane fuel cell with serpentine channel. *Journal of Power Sources*, **165** :171–184, 2007.

[HILL07] N. Holmström, J. Ihonen, A. Lundblad, and G. Lindbergh. The Influence of the Gas Diffusion Layer on Water Management in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Fuel Cells*, **7** :306–313, 2007.

[HMK+08] C. Hartnig, I. Manke, N. Kardjilov, A. Hilger, M. Grünerbel, J. Kaczerowski, J. Banhart, and W. Lehnert. Combined neutron radiography and locally resolved current density measurements of operating PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **176** :452–459, 2008.

[HMW09] O. Herrera, W. Mérida, and D.P. Wilkinson. Sensing electrodes for failure diagnostics in fuel cells. *Journal of Power Sources*, **190** :103–109, 2009.

[HMWH04] A. Hakenjos, H. Muenter, U. Wittstadt, and C. Hebling. A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding. *Journal of Power Sources*, **131** :213–216, 2004.

[HRRP11] V.R. Hande, S.K. Rath, S. Rao, and M. Patri. Cross-linked sulfonated poly (ether ether ketone) (SPEEK)/reactive organoclay nanocomposite proton exchange membranes (PEM). *Journal of Membrane Science*, **372** :40–48, 2011.

[HSdPB09] G. Hinds, M. Stevens, M. de Podestra, and S. Bell. Novel in situ measurement of relative humidity in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, **186** :52–57, 2009.

[HW09] I.S. Hussaini and C.Y. Wang. Visualization and quantification of cathode channel flooding in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **187** :444–451, 2009.

[ICG+10] A. Iulianelli, G. Clarizia, A. Gugliuzza, D. Ebrasu, A. brevilacqua, F. Trotta, and A. Basile. Sulfonation of PEEK-WC polymer via chloro-sulfonic acid for potential PEM fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** :12688–12695, 2010.

[IHU08] Y. Ishikawa, H. Hamada, and M. Uehara. Super-cooled water behavior inside polymer electrolyte fuel cell cross-section below freezing temperature. *Journal of Power Sources*, **179** :547–552, 2008.

[IWS10] K. Inman, X. Wang, and B. Sangeorzan. Design of an optical thermal sensor for proton exchange membrane fuel cell temperature measurement using phosphor thermometry. *Journal of Power Sources*, **195** :4753–4757, 2010.

[JCH10] J.Y. Jang, C.H. Cheng, and Y.X. Huang. Optimal design of baffle locations with interdigitated flow channels of a centimeter-scale proton exchange memrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **53** :732–743, 2010.

[JGSZ08] D.H. Jeon, S. Greenway, S. Shimpalee, and J.W. Van Zee. The effect of serpentine flow-field designs on PEM fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33** :1052–1066, 2008.

[JO01] 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** :117–125, 2001.

[Joh98] Richard W. Johnson. *The Handbook of Fluid Dynamics*. Springer, 1998.

[JPL10] K. Jiao, J. Park, and X. Li. Experimental investigations on liquid water removal from the gas diffusion layer by reactant flow in a PEM fuel cell. *Applied Energy*, **87** :2770–2777, 2010.

[KFM08] T. Koido, T. Furusawa, and K. Moriyama. An approach to modeling two-phase transport in the gas diffusion layer of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, **175** :127–136, 2008.

[Kol02] Emilian Koller. *Transport et stockage des fluides dans l'industrie*. Dunod, 2002.

[KSK+11] R. Kuhn, J. Scholta, P. Krüger, C. Hartnig, W. Lehnert, T. Arlt, and I. Manke. Measuring device for synchrotron X-ray imaging and first results of high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **196** :5231–5239, 2011.

[KW64] J. Kestin and J.H. Whitelaw. The viscosity of dry and humid air. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **7** :1245–1255, 1964.

[LBD+11] F. Lapicque, C. Bonnet, S. Didierjean, O. Lottin, and D. Conteau. *Experimental techniques for fuel cell monitoring, à paraître dans "Polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cell technology (PEMFCs and DMFCs)"*. C. Hartnig and C. Roth, Woodhead Publ. Company, 2011.

[LD03] James Larminie and Andrew Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley, 2003.

[LGM06] X. Liu, H. Guo, and C. Ma. Water flooding and two-phase flow in cathode channels of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **156** :267–280, 2006.

[LGYM07] X. Liu, H. Guo, F. Ye, and C.F. Ma. Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, **52** :3607–3614, 2007.

[LGYM08] X. Liu, H. Guo, F. Ye, and C.F. Ma. Flow dynamic characteristics in flow field of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33** :1040–1051, 2008.

[LKR+09] Z. Lu, S.G. Kandlikar, C. Rath, M. Grimm, W. Domigan, A.D. While, M. Hardbarger, J.P. Owejan, and T.A. Trabold. Water management studies in PEM fuel cells,¨PartII : Ex situ investigation of flow maldistribution, pressure drop and two-phase flow pattern in gas channels. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** :3445–3456, 2009.

[LM04] S. Litster and G. McLean. PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, **130** :61–76, 2004.

[LSLZ09] X. Leimin, L. Shijun, Y. Lijun, and L. Zhenxing. Investigation of a Novel Catalyst Coated Membrane Method to Prepare Low-Platinum-Loading Membrane Electode Assemblies for PEMFCs. *Fuel Cells*, **09** :101–105, 2009.

[LSP07] X. Li, I. Sabir, and J. Park. A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal. *Journal of Power Sources*, **163** :933–942, 2007.

[LTW+08] H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J.Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah, and A. Mazza. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, **178** :103–117, 2008.

[LWH07] C-Y. Lee, G-W. Wu, and C-L. Hsieh. In situ diagnosis of micrometallic proton exchange membrane fuel cells using microsensors. *Journal of Power Sources*, **172** :363–367, 2007.

[LYSC05] H.C. Liu, W.M. Yan, C.Y. Soong, and F. Chen. Effects of baffle-blocked flow channel on reactant transport and cell performance of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, **142** :125–133, 2005.

[LZ09] A.D. Le and B. Zhou. Fundamental understanding of liquid water effects on the performance of a PEMFC with serpentine-parallel channels. *Electrochimica Acta*, **54** :2137–2154, 2009.

[MB05] D. Ramirez Muñoz and S. Casans Berga. An analog electronic interface to measure electrical conductivity in liquids. *Measurement*, **38** :181–187, 2005.

[MHK+09] D. Malevitch, E. Halliop, K. Karan, B.A. Peppley, and J. Pharoah. Characterization of Water Management in PEM Fuel Cells with Microporous Layer Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. In *International Symposium on Diagnostic Tools for Fuel Cells Technologies*, 2009. June 23-24, Trondheim, Norway.

[MIOS08] H. Masuda, K. Ito, T. Oshima, and K. Sasaki. Comparison between numerical simulation and visualization experiment on water behavior in single straight flow channel polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, **177** :303–313, 2008.

[MLC+08] 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** :748–754, 2008.

[MRL01] G. Maggio, V. Recupero, and L.Pino. Modeling polymer electrolyte fuel cells : an innovative approach. *Journal of Power Sources*, **101** :275–286, 2001.

[MZCY06] H.P. Ma, H.M. Zhang, Y.H. Cai, and B.L. Yi. Diagnostic tool to detect liquid water removal in the cathode channels of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **162** :469–473, 2006.

[NK03a] 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** :4595–4611, 2003.

[NK03b] T. Van Nguyen and M.W. Knobbe. A liquid water management strategy for PEM fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, **114** :70–79, 2003.

[NN03] D. Natarajan and T.V. Nguyen. Three-dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, **115** :66–80, 2003.

[OA07] T. Ous and C. Arcoumanis. Visualisation of water droplets during the operation of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **173** :137–148, 2007.

[OA09a] T. Ous and C. Arcoumanis. The formation of water droplets in an air-breathing PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** :3476–3487, 2009.

[OA09b] T. Ous and C. Arcoumanis. Visualisation of water accumulation in the flow channels of PEMFC under various operating conditions. *Journal of Power Sources*, **187** :182–189, 2009.

[OBP+09] T.S. Olson, B. Blizanac, B. Piela, J.R. Davey, P. Zelenay, and P. Atanassov. Electrochemical Evaluation of Porous Non-Platinum Oxygen Reduction Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Fuel Cells*, **09** :547–553, 2009.

[PAZ11] A. Perez, A. Abtahi, and A. Zilouchian. Experimental analysis of pulsing techniques in a proton exchange fuel cell. *Journal of Power Sources*, **196** :1030–1035, 2011.

[Pha05] J.G. Pharoah. On the permeability of gas diffusion media used in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **144** :77–82, 2005.

[PHC+04] M. Prasanna, H.Y. Ha, E.A. Cho, S-A. Hong, and I-H. Oh. Influence of cathode gas diffusion media on the performance of the PEMFCs. *Journal of Power Sources*, **131** :147–154, 2004.

[PJ06] V. Palan and W.S. Shepard Jr. Enhanced water removal in a fuel cell stack by droplet atomization using structural and acoustic excitation. *Journal of Power Sources*, **159** :1061–1070, 2006.

[PL07] J. Park and X. Li. An experimental and numerical investigation on the cross flow through gas diffusion layer in a PEM fuel cell with a serpentine flow channel. *Journal of Power Sources*, **163** :853–863, 2007.

[PLT+08] J. Park, X. Li, D. Tran, T. Abdel-Baset, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, and M. Arif. Neutron imaging investigation of liquid water distribution in and the performance of a PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33** :3373–3384, 2008.

[Pou63] Marcel Pourbaix. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Gauthier-Villars, 1963.

[PSY+04] G.G. Park, Y.J. Sohn, T.H. Yang, Y.G. Yoon, W.Y. Lee, and C.S. Kim. Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC. *Journal of Power Sources*, **131** :182–187, 2004.

[Ram05] Julien Ramousse. *Transferts couplés Masse-Charge-Chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère.* PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005.

[RD07] N. Rajalakshmi and K.S. Dhathathreyan. Catalyst layer in PEMFC electrodes. Fabrication, characterisation and analysis. *Chemical Engineering Journal*, **129** :31–40, 2007.

[Rob08] Pierre R. Roberge. Sir William Grove (1811-1896). http ://corrosion-doctors.org/Biographies/GroveBio.htm, Juin 2008.

[Ryh91] Inge L. Ryhming. *Dynamique des fluides, 2è ed.* Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1991.

[SASF10] K. Suarez-Alcantara and O. Solorza-Ferial. Evaluation of $Ru_xW_ySe_z$ Catalyst as a Cathode Electrode in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Fuel Cells*, **10** :84–92, 2010.

[SHD03] J. Soler, E. Hontañon, and L. Daza. Electrode permeability and flow-field configuration : influence on the performance of a PEMFC. *Journal of Power Sources*, **118** :172–178, 2003.

[SHW06] P.K. Sinha, P. Halleck, and C-Y. Wang. Quantification of Liquid Water Saturation in a PEM Fuel Cell Diffusion Medium Using X-ray Microtomography. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **9** :A344–A348, 2006.

[SJAW04] R. Satija, D.L. JAcobson, M. Arif, and S.A. Werner. In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **129** :238–245, 2004.

[SL11] N.S. Siefert and S. Litster. Voltage loss and fluctuation in proton exchange membrane fuel cells : The role of cathode channel plurality and air stoichiometric ratio. *Journal of Power Sources*, **196** :1948–1954, 2011.

[SLH+11] J. Steinbrenner, E.S. Lee, C.H. HIdrovo, J.K. Eaton, and K.E. Goodson. Impact of channel geometry on two-phase flow in fuel cell microchannels. *Journal of Power Sources*, **196** :5012–5020, 2011.

[SMS11] J.M. Sierra, J. Moreira, and PJ. Sebastian. Numerical analysis of the effect of different gas feeding modes in a proton exchange membrane fuel cell with serpentine flow-field. *Journal of Power Sources*, **196** :5070–5076, 2011.

[SPA07] D. Spernjak, A.K. Prasad, and S.G. Advani. Experimental investigation of liquid water formation and transport in a transparent single-serpentine PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, **170** :334–344, 2007.

[SPA10] D. Spernjak, A.K. Prasad, and S.G. Advani. In situ comparison of water content and dynamics in parallel, single-serpentine, and interdigitated flow fields of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **195** :3553–3568, 2010.

[ST07] M.G. Santarelli and M.F. Torchio. Experimental analysis of the effects of the operating variables on the performance of a single PEMFC. *Energy Conversion and Management*, **48** :40–51, 2007.

[STH10] T. Sasabe, S. Tsushima, and S. Hirai. In-situ visualization of liquid water in an operating PEMFC by soft X-ray radiography. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** :11119–11128, 2010.

[SW08] Z. Shi and X. Wang. A numerical study of flow crossover between adjacent flow channels in a proton exchange membrane fuel cell with serpentine flow field. *Journal of Power Sources*, **185** :985–992, 2008.

[SWHC06] A. Su, F.B. Weng, C.Y. Hsu, and Y.M. Chen. Studies on flooding in PEM fuel cell cathode channels. *International Journal of Hydrogen Energy*, **31** :1031–1039, 2006.

[SXZ+10] H. Su, L. Xu, H. Zhu, Y. Wu, L. Yang, S. Liao, H. Song, Z. Liang, and V. Birss. Self-humidification of a PEM fuel cell using a novel Pt/SiO_2/C anode catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** :7874–7880, 2010.

[SYT+05] C.Y. Soong, W.M. Yan, C.Y. Tseng, H.C. Liu, F. Chen, and H.S. Chu. Analysis of reactant gas transport in a PEM fuel cell with partially blocked fuel flow channels. *Journal of Power Sources*, **143** :36–47, 2005.

[SZG91] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. *Journal of The Electrochemical Society*, **138** :2334–2342, 1991.

[SZGL06] H. Sun, G. Zhang, L-J. Guo, and H. Liu. A novel technique for measuring current distributions in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **158** :326–332, 2006.

[Tec09] Mag'Mat N°30 Dossier Technique. Quels matériaux dans les piles à combustible ? http ://www.ardi-rhonealpes.fr/web/guest/publications-materiaux/detail/-/journal_content/56_INSTANCE_oI4Y/10136/26845, Juin 2009.

[TGAKS99] K.A. Triplett, S.M. Ghiaasiaan, S.I. Abdel-Khalik, and D.L. Sadowski. Gas-liquid two-phase flow in microchannels PartI :Two-phase flow pattern. *International Journal of Multiphase Flow*, **25** :377–394, 1999.

[TPH03] K. Tüber, D. Pócza, and C. Hebling. Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, **124** :403–414, 2003.

[TTH04] S. Tsushima, K. Teranishi, and S. Hirai. Magnetic Resonance Imaging of the Water Distribution within a Polymer Electolyte Membrane in Fuel Cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7** :A269–A272, 2004.

[UUHW03] H. Uchida, Y. Ueno, H. Hagihara, and M. Watanabe. Self-Humidifying Electrolyte Membranes for Fuel Cells Preparation of Highly Dispersed TiO_2 Particles in Nafion 112. *Journal of The Electrochemical Society*, **150** :A57–A62, 2003.

[Val11] Technic Vallée. Cours des métaux : prix du platine. http ://www.decolletage-usinage.fr/cours-des-metaux-prix-du-platine.php, 2011.

[VVY96] N.B. Vargaftik, Y.K. Vinogradov, and V.S. Yargin. *Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases, 3è ed.* . begell house, 1996.

[WBBK04] M.V. Williams, E. Begg, L. Bonville, and H.R. Kunz. Characterization of gas diffusion layers for PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, **151** :A1173–A1180, 2004.

[WDY07] X.D. Wang, Y.Y. Duan, and W.M. Yan. Novel serpentine-baffle flow field design for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **173** :210–221, 2007.

[WGM06] M. Wang, H. Guo, and C. Ma. Temperature distribution on the MEA surface of a PEMFC with serpentine channel flow bed. *Journal of Power Sources*, **157** :181–187, 2006.

[WSHC06] F.B. Weng, A. Su, C.Y. Hsu, and C.Y.Lee. Study of water-flooding behaviour in cathode channel of a transparent proton-exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, **157** :674–680, 2006.

[WUSE96] M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, and M. Emori. Self-Humidifying Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **143** :3847–3852, 1996.

[WYW+08a] J. Wu, X.Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J.J. Martin, and J. Zhang. Diagnostic tools in PEM fuel cell research : PartII Electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33** :1747–1757, 2008.

[WYW+08b] J. Wu, X.Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J.J. Martin, and J. Zhang. Diagnostic tools in PEM fuel cell research : PartII Physical/chemical methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33** :1735–1746, 2008.

[YWZW05] X.Z. Yuan, H. Wang, J. Zhang, and D.P. Wilkinson. Bipolar Plates for PEM Fuel Cells - From Materials to Processing. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **8** :257–267, 2005.

[ZBW+08] L. Zhang, H.T. Bi, D.P. Wilkinson, J. Stumper, and H. Wang. Gas-liquid two-phase flow patterns in parallel channels for fuel cells. *Journal of Power Sources*, **183** :643–650, 2008.

[ZL11] N. Zamel and X. Li. Effect of contaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*, **37** :292–329, 2011.

[ZWFP11] Z. Zhan, C. Wang, W. Fu, and M. Pan. Visualization of water transport in a transparent PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011.

[ZYW06] F.Y. Zhang, X.G. Yang, and C.Y. Wang. Liquid Water Removal from a Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, **153** :A225–A232, 2006.

Nancy-Université
INPL

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Marc MISCEVIC, Maître de Conférences, Université Paul Sabatier, Toulouse

Monsieur Yann BULTEL, Professeur, Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces, Saint Martin d'Hères

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame CONTEAU Delphine

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Développement d'outils pour l'étude des écoulements diphasiques dans les canaux d'une pile à combustible de type PEM. "

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Mécanique et énergétique »**

Fait à Vandoeuvre, le 10 juin 2011
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY

Institut National Polytechnique de Lorraine
inpl@inpl-nancy.fr | www.inpl-nancy.fr

2 av. de la Forêt de Haye | BP 3
54501 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex
FRANCE
Tél. : +33(0)3 83 59 59 59
Fax : +33(0)3 83 59 59 55

Résumé

Parmi les nombreuses problématiques liées à la PEMFC, l'eau est un point crucial car elle est à la fois indispensable et indésirable dans le cœur de pile. En effet, les flux gazeux qui alimentent le système en réactifs sont humidifiés pour que la membrane soit convenablement hydratée afin de faciliter le transport des protons de l'anode vers la cathode. Mais à cet apport initial vient s'ajouter l'eau produite par la réaction électrochimique. Des gouttes d'eau liquide peuvent alors se former dans les pores des couches actives et peuvent grossir jusqu'à boucher les canaux des plaques d'alimentation en gaz. Ce travail de thèse est centré sur l'étude des écoulements gaz-liquide dans ces canaux, dont le diamètre hydraulique est de l'ordre du millimètre.
Dans un premier temps, des micro-capteurs ont été mis au point pour détecter la présence d'eau liquide. Après une phase de tests en maquette froide, ces micro-capteurs ont été insérés dans une cellule de 25 cm^2 de surface active, identique à celles étudiées au LRGP. Ceci a permis de montrer que dans une pile en fonctionnement, les fluctuations de tension sont liées à la présence d'eau liquide. Par ailleurs, des corrélations existantes ont été utilisées pour prédire les pertes de charge engendrées par la présence de deux phases dans les mini-canaux. Ces calculs ont été comparés aux mesures expérimentales, mettant en évidence l'influence de la couche de diffusion des gaz, située entre les canaux et la membrane, et l'importance des conditions opératoires.
Ces méthodes originales viennent compléter les outils de diagnostic existants sans demander d'appareillage complexe et coûteux, ni nécessiter le développement de matériel spécifique, non optimisé pour une utilisation commerciale.

Mots clés : PEMFC, eau liquide , canaux d'alimentation en gaz, écoulements diphasiques, micro-capteurs, perte de charge, diagnostic.

Abstract

Water management is a critical issue in the operation of proton exchange fuel cells (PEMFC). On one hand, the membrane must be sufficiently hydrated to allow the transport of protons from the anode side to the cathode side. But on the other hand, supersaturation of water vapour in the gas phase results in liquid water formation, which can be detrimental to the fuel cell operation. Liquid water can clog up the porous structure of the gas diffusion layer (GDL) and hinder the transport of gases in the catalyst layer. Liquid accumulation can also lead to the formation of water columns inside the gas flow channels, thus preventing the fuel gas from flowing into the reaction area.
Micro-sensors have been designed to detect the presence of liquid water. Three of them were inserted inside the gas distribution channels of a 25 cm^2 cell. The tests run with this equipped cell highlighted the link between the presence of liquid water and the variations of the cell voltage. Besides, existing correlations were used to calculate the pressure drop between the inlet and the outlet of the cathode channel due to two-phase flow during the cell operation. The results of this calculation were compared with experimental results. This part of the study highlighted the influence of the GDL and of the operating conditions on the flows inside the channels.
Two original diagnostic tools were devised and tested. Contrary to certain of existing tools, they do not require expensive device or especially designed cells made out of specific materials, which are not optimized for commercial use.

Keywords : PEMFC, liquid water, gas channels, two-phase flow, micro-sensors, pressure drop, diagnostic tool.